





# **POLYPHENYLENDENDRIMERE ZUR GEFAHRSTOFFDETEKTION**

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

vorgelegt von

**Matthias Grill**  
geboren in München

Mainz 2010



Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2005 bis März 2010 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Anleitung von *Herrn Prof. Dr. xxx* durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. xxx möchte ich dafür danken, dass er mir dieses anspruchsvolle und faszinierende Forschungsthema gestellt hat. Seine wissenschaftliche und persönliche Förderung sowie die zahlreichen Diskussionen und Anregungen haben mich stets motiviert.





## ABKÜRZUNGEN UND BEGRIFFE

BTX	Benzol, Toluol, Xylol
BuLi	Butyllithium (1.6 molare Lösung in Hexan)
capped	unfunktionalisierte Schale (Tetraphenyl-Cp-Einheiten)
Cp	Cyclopentadienon
$\delta$	Chemische Verschiebung [ppm]
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Methylenchlorid
DCU	<i>N,N</i> -Dicyclohexylharnstoff
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
e	Elementarladung
eq	Äquivalent
EtOH	Ethanol
FD	Feld Desorption
G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub> , G <sub>3</sub>	Erste, zweite bzw. dritte Dendrimergeneration
GPC	Gelpermeationschromatographie
iPr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante [Hz]
m	Masse
MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization / Time-Of-Flight (engl.)
MeOH	Methanol
M <sub>n</sub>	zahlengewichtete mittlere Molmasse (Zahlenmittel)
M <sub>w</sub>	massengewichtete mittlere Molmasse (Massenmittel)
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (engl.)
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium(0)
Ph	Phenyl

Ph <sub>4</sub> -Cp-(ethinyl)-TiPS	3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethinylphenyl)-2,5-di-phenyl-cyclo-penta-2,4-dienon
ppm	parts per million (engl.)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
T	Temperatur [K]
t	Triplet
TATP	Triacetone triperoxide
Td	Tetraphenylmethane core
TBAF	Tetrabutylammonium fluoride
TiPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
TNT	Trinitrotoluene
ΔT	Temperature difference
THF	Tetrahydrofuran
w <sub>n</sub> (logM)	Logarithmic mass distribution, normalized
z	Charge number





## INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG .....	17
1.1	Einführung in die Dendrimerchemie .....	20
1.2	Die divergente Methode .....	22
1.3	Die konvergente Methode .....	23
1.4	Historischer Überblick .....	24
1.5	Flexible gegen formpersistente Strukturen .....	27
1.6	Synthese der Polyphenylendrimere .....	30
1.7	Die divergente Synthese von Polyphenylendrimeren .....	32
1.8	Der konvergente Aufbau von Polyphenylendrimeren .....	33
1.9	Nomenklatur der Polyphenylendrimere .....	34
1.10	Anwendungsbereiche der Polyphenylendrimere .....	35
1.11	Analytische Methoden der supramolekularen Chemie .....	38
1.12	Aufgabenstellung und Motivation .....	41
2.	HAUPTTEIL .....	46
2.1	Synthese neuartiger Polyphenylendrimere .....	46
2.2	Darstellung aprotisch-polarer Polyphenylendrimer-Systeme .....	49
2.2.1	Synthese der substituierten Dibenzylketone .....	49
2.2.2	Synthese der substituierten Cyclopentadienon-Verzweigungsbausteine .....	53
2.3	Iterativer Aufbau der funktionalisierten Polyphenylendrimer-Systeme .....	57
2.3.1	Das nitrierte Polyphenylendrimer .....	57
2.3.2	Das Cyano-funktionalisierte Polyphenylendrimer .....	61
2.3.3	Das perfluorierte Polyphenylendrimer .....	68
2.3.3.1	Darstellung eines Kavitäts-verkleinerten dendritischen Systems .....	76
2.3.3.2	Synthese des Pyren-substituierten Dibenzylketons und Verzweigungsbausteines .....	80
2.3.4	Das Pyren-haltige Polyphenylendrimer .....	82
2.4	Darstellung protisch-polarer Polyphenylendrimer-Systeme .....	90
2.4.1	Das Methylester-funktionalisierte Polyphenylendrimer .....	90
2.4.1.1	Umfunktionalisierung zur Carbonsäure .....	98
2.4.1.2	Erweiterte Umfunktionalisierung zum Carbonsäureamid .....	101
2.4.1.3	Konzept der erweiterten Abschirmung: Der Methylesterdendrimer mit doppelter Außenschale .....	105

2.4.2	Das Acetamidyl-funktionalisierte Polyphenylendendrimer .....	109
2.4.3	Das Pyridin-inkorporierte Polyphenylendendrimer .....	117
2.4.4	Das Triazolyl-substituierte Polyphenylendendrimer .....	128
2.4.5	Abschließende Diskussion über die Darstellung der Polyphenylend- dendrimere .....	136
2.4.6	Hyperverzweigte Polyphenylene.....	137
2.4.6.1	Supramolekulare Analytik.....	147
2.4.6.2	Schwingquarz-Gravimetrie (QMB).....	149
2.4.6.3	Isothermale Kalorimetrie (ITC).....	162
2.5	Zusammenfassung .....	169
2.6	Literaturverzeichnis .....	173
3.	EXPERIMENTELLER TEIL .....	177
3.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	177
3.2	Instrumentelle Analytik.....	179
3.3	Beschreibung der Synthesen.....	181
3.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	181
3.3.2	Spezielle Arbeitsvorschriften.....	185
3.3.2.1	Diphenylaceton-Derivate .....	185
3.3.2.2	Cyclopentadienon-Derivate.....	199
3.4	Dendritische Systeme.....	214
3.4.1	Cyano-funktionalisierte Polyphenylendendrimere .....	214
3.4.2	Nitro-funktionalisierte Polyphenylendendrimere .....	223
3.4.3	Perfluorierte Polyphenylendendrimere.....	231
3.4.4	Acetamid-funktionalisierte Polyphenylendendrimere.....	238
3.4.5	Triazol-funktionalisierte Polyphenylendendrimere.....	244
3.4.6	Ester-funktionalisierte Polyphenylendendrimere .....	251
3.4.7	Dimethylcarboxamid-funktionalisierte Polyphenylendendrimere .....	275
3.4.8	Pyridin-inkorporierte Polyphenylendendrimere.....	278
3.4.9	Pyren-inkorporierte Polyphenylendendrimere .....	291
3.4.10	Sonstige Bausteine.....	296
3.4.11	Hyperverzweigte Polymere.....	308
	ANHANG .....	314





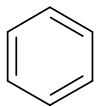


## 1 EINLEITUNG

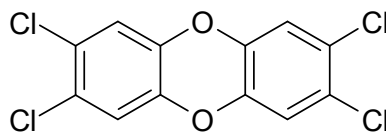
**„Stoffe oder Zubereitungen, die gefährliche oder schädliche Eigenschaften für Mensch und Umwelt besitzen, werden als Gefahrstoffe bezeichnet“**

(Definition laut **GefStoffV**)<sup>[1]</sup>

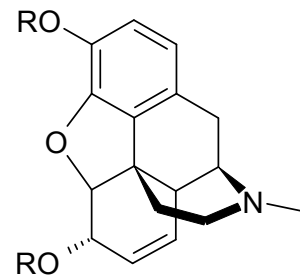
Die Anzahl und Häufigkeit dieser Gefahrstoffe in unserem Alltag wächst noch immer stetig. Der Mensch sieht sich dabei einer Vielzahl verschiedenster Klassen von Verbindungen exponiert. Treibstoffe, Lösungsmittel, Betäubungsmittel, Pestizide, aber auch Nervengifte und Sprengstoffe sind nur ein kleiner Auszug der heutigen Problem-Substanzen anthropogenen Ursprungs (siehe Abbildung 1).



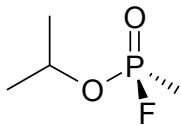
**Benzol**  
Jahresweltproduktion:  
35 Mio Tonnen



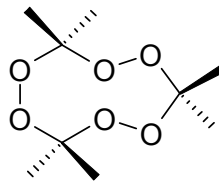
**TCDD (Dioxin)**  
Seveso, 1976;  
Futtermittelskandal 1999;



**Morphin** R= H ,  
**Heroin** R= -COCH<sub>3</sub> ;  
Jahresweltproduktion:  
12000 Tonnen



**Sarin**  
Tokyo, 1995



**TATP**  
Madrid, 2004

*Abbildung 1:* Verschiedene Gefahrenstoffe anthropogenen Ursprungs

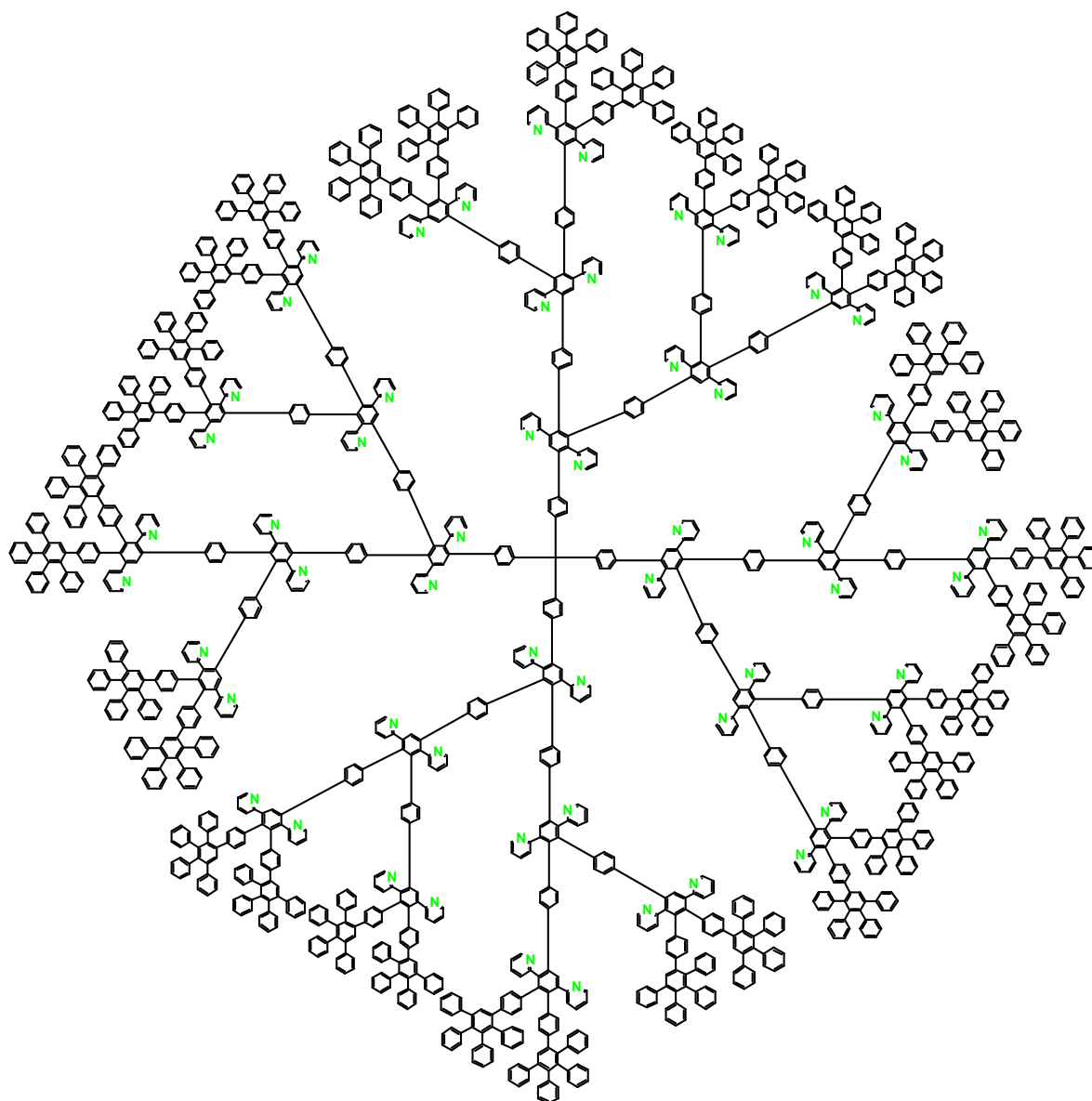
Da man deren Entstehung grundsätzlich nicht vermeiden kann, sollte man gemäß der Gefahrstoffverordnung versuchen, ihre Verbreitung einzudämmen und die Umwelt vor ihnen zu schützen. Grundsätzlich ist es für ein derartiges Vorgehen essentiell, die Kontamination mit Gefahrstoffen zuerst einmal feststellen zu können.

Die Detektion der einzelnen Analyten kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen und richtet sich stark nach dem jeweiligen Aggregatzustand des Substrates.

Im Falle des *Triacetontriperoxids* (TATP) wird die hohe Sublimationsgeschwindigkeit von 7 µg/h (bei 20° C) zur Messung der in der Gasphase befindlichen TATP-Moleküle ausgenutzt.<sup>[2]</sup> Die sensorische Erkennung hat sich dabei, wie auch in der Industrie, als Schlüsseltechnik durchgesetzt.

Ein chemischer Sensor ist dadurch definiert, dass er molekulare Wechselwirkungen in konzentrationsabhängige und auswertbare elektrische Signale (in nahezu Echtzeit) umwandelt. Im Unterschied zu einfachen Teststreifen oder Prüfröhrchen kann ein Sensor auch Konzentrationsänderungen mit negativen Vorzeichen, also in beide Richtungen, erfassen.

Zur sensorischen Detektion von TATP aus der Gasphase haben sich mittlerweile zwei voneinander unabhängige Techniken etabliert: Die laserinduzierte FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transform-InfraRot) und die Hochfrequenz-Gravimetrie mittels Schwingquarzwaage. Aufgrund des spezifischen Mess-Aufbaus und der dadurch entstehenden unterschiedlichen physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten entwickelt der QMB-Sensor (Quarz-Micro-Balance) eine um Faktor 100 bessere Empfindlichkeit gegenüber dem Peroxid-Sprengstoff TATP.<sup>[3]</sup> Ein weiterer Vorteil dieser Sensorgattung ist die extreme Querempfindlichkeit, die dieses System aufgrund der verschiedenen Quarzbeschichtungen entwickeln kann. Dabei wird eine Oberfläche aus spezifischen „Rezeptor“-Molekülen erzeugt, die je nach Einsatzzweck und Substrat ausgewählt wird. Dies macht es möglich, TATP trotz Anwesenheit anderer ähnlicher Substanzen, wie z. B. Aceton oder Wasserstoffperoxid, selektiv nachweisen zu können. Hierfür fanden in der Vergangenheit verschiedenste Moleküle wie beispielsweise Cholsäure, Cyclodextrine und Calixarene als auch Polymere wie Polyurethan Anwendung.<sup>[2]</sup> Die relativ neue Substanzklasse der formpersistenten, monodispersen Polyphenylendendrimere erwies sich jedoch aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften als Beschichtung der Wahl. Eine besondere Stellung nimmt dabei das von Z. B. *Shifrina* synthetisierte Pyridininkorporierte Polyphenylendendrimer **1** ein (siehe Abbildung 2).<sup>[4]</sup>



$\text{TdG}_4(\text{Pyridyl})_{56}(\text{Cp})_{32}$  (**1**)

Abbildung 2: Pyridin-inkorporierter Polyphenylendendrimer **1** der vierten Generation

Dabei erfüllt das Polyphenylendendrimer essentielle Anforderungen wie eine definierte Gerüst-Struktur mit formstabilen Hohlräumen, die nicht kollabieren und gute chemische Beständigkeit. Diese morphologischen Eigenschaften werden grundsätzlich von allen Polyphenylendrimern erfüllt.

## 1.1 Einführung in die Dendrimerchemie

Der ästhetische Aufbau dieser Makromoleküle gleicht der Gestalt der in der Natur wachsenden Baumkronen so sehr, dass *Tomalia* den Namen „Dendrimer“ erstmals 1985 in einer seiner Veröffentlichungen erwähnte (siehe Abbildung 3).<sup>[5]</sup> Dieser Name leitet sich aus dem Altgriechischen „*dendros*“ (Baum) und „*meros*“ (Teil) ab und soll dabei direkten Bezug zur baumartigen, sich regelmäßig verzweigenden dreidimensionalen Struktur herstellen.

Generell sind Dendrimere aus zwei Komponenten aufgebaut: Einem multivalenten Kern und den einzelnen Zweigen, die Dendrone genannt werden (siehe Abbildung 3). Die Dendrone zeichnen sich dadurch aus, dass jeder Verzweigungsbaustein mit mindestens zwei weiteren Bausteinen verbunden ist, wodurch sich die Verzweigung zur nächsten Generation ergibt. Dies erfordert einen Verzweigungsbaustein mit zwei chemisch unterschiedlichen funktionellen Gruppen A und B, wobei beide Gruppen in einem Verhältnis von 1:2 zueinander existieren müssen. Für ein monodisperses Produkt mit definierter Struktur ist es unabdingbar, dass alle funktionellen Gruppen bei der Wachstumsreaktion zur nächsten Generation komplett umgesetzt werden, da es sonst zu mehreren uneinheitlichen Produkten mit Fehlwachstum kommen kann.<sup>[6]</sup>

Es kommt daher zu einem schrittweisen Aufbau, bei dem in jedem Schritt eine neue Generation (Schale) aufgebaut wird. Der definierte Generationsaufbau setzt eine genaue Kontrolle der Reaktivität der beiden funktionellen Gruppen des  $AB_2$ -Monomers voraus. Eine entsprechende Schutzgruppentechnik stellt dabei die Methode der Wahl dar.

Die Synthese eines Struktur-perfekten Dendrimers erfordert aus diesem Grund zwei voneinander unabhängige Reaktionen: Die Aktivierung bzw. Entschützung der zum weiteren Aufbau benötigten funktionellen Gruppen und die darauf folgende Anlagerung des nächsten Verzweigungsbausteines (Wachstumsschritt) zur nächsten Generation.

Nach den abgeschlossenen Wachstumsreaktionen zum Dendrimer der gewünschten Generation wird das Makromolekül anschließend mit einer zusätzlichen „Außen-Schale“ versehen. Je nach Anwendungsgebiet kann diese äußerste Hülle mittels eines speziellen End-Verzweigungsbausteines mit den unterschiedlichsten funktionellen Gruppen ausgestattet werden (siehe Abbildung 3).

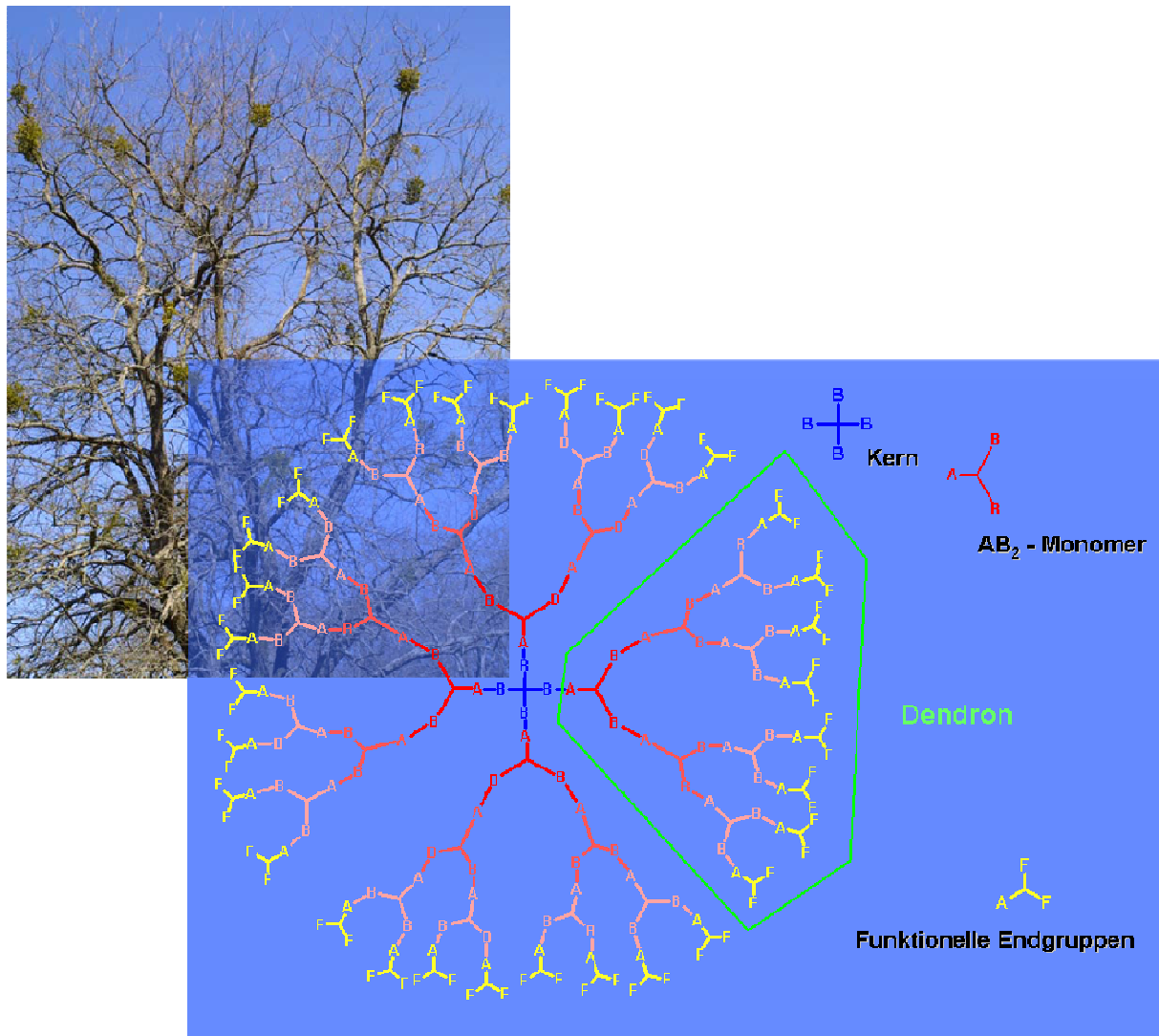


Abbildung 3: Annähernd gleicher verzweigter Aufbau eines natürlich wachsenden Baums und des künstlich synthetisierten Dendrimers der vierten Generation

Für den iterativen Aufbau dendritischer Strukturen haben sich grundsätzlich zwei verschiedene Synthesekonzepte etabliert.

## 1.2 Die divergente Methode

Bei dieser Synthesestrategie wird die Gerüststruktur kontinuierlich über repetitive Bindungs- knüpfungs- und Aktivierungssequenzen ausgehend von einem multivalenten Kernbaustein radial von innen nach außen aufgebaut (siehe Abbildung 4). Als präparative Bedingung für diese Methode gilt der quantitative Umsatz aller aktiven Endgruppen zum Dendrimer der nächsten Generation. Da die Zahl der funktionellen Endgruppen mit steigender Generation schnell anwächst, wird der komplette Umsatz aller in der äußersten Schale befindlichen Funktionen in den höheren Generationen immer schwieriger. Dies führt zwangsläufig ab einer gewissen Molekülgröße zum Aufkommen von Strukturdefekten und - daraus resultierend - zur Einbuße des monodispersen Charakters des dendritischen Systems. Die so gebildeten „fehlerhaften“ Strukturen besitzen jedoch aufgrund des prozentual kleinen Defektes (verglichen mit dem struktur-perfekten Gesamtmolekül) nahezu gleiche chemische Eigenschaften. Dies macht die Auftrennung derartiger Gemische äußerst kompliziert und präparativ nicht durchführbar.

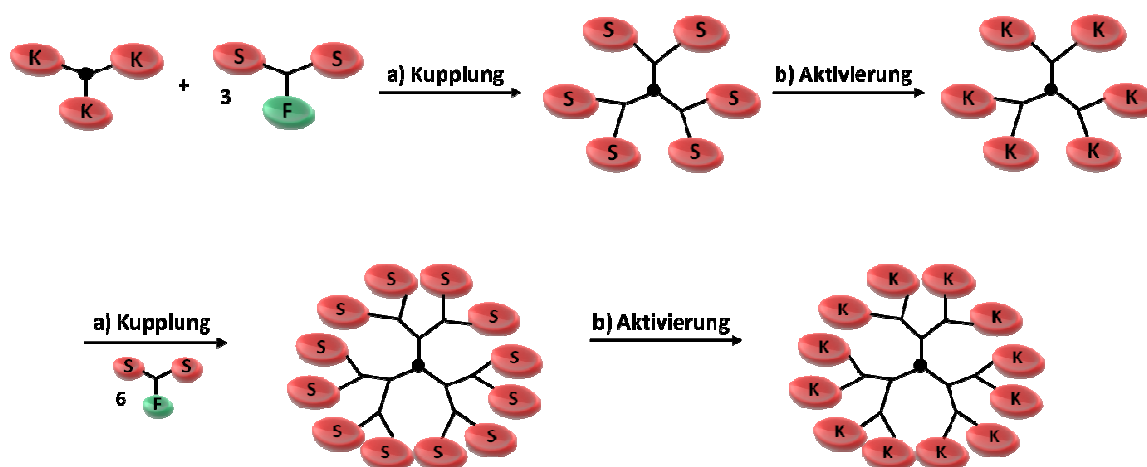


Abbildung 4: Schematische Darstellung der divergenten Synthese

Die Einfachheit der iterativen Syntheseschritte macht diese Aufbaumethodik vor allem für den industriellen Einsatz besonders interessant. PAMAM-(Polyamidoamin-) und PPI-(Polypropylenimin-)Dendrimere lassen sich auf diesem Weg mit hohen Mol-Massen (> 800000 g/mol) herstellen. [7]

### 1.3 Die konvergente Methode

Um die Nachteile der divergenten Methode zu umgehen, versucht man, einzelne Dendrone mit einem multivalenten Kern zu einem großen struktur-perfekten Gesamtmolekül zusammenzusetzen. Die vorangehende Synthese der einzelnen Dendronen durchläuft dabei dieselben repetitiven Bindungsknüpfungs- und Aktivierungssequenzen, wobei der Dendrimer-Arm jedoch von der äußeren Peripherie zum Haupt-Anknüpfungspunkt hin aufgebaut wird. Da es sich beim Bau des Dendrons noch um ein vergleichsweise kleines Molekül-Konstrukt handelt, ist die Tendenz zur Bildung von „Fehlstellen“ geringer, zumal die Anzahl der neu zu knüpfenden Bindungen, ungleich der divergenten Synthese des kompletten Dendrimers, unabhängig von der Generation des Dendrons konstant bleibt. Nach Fertigstellung des gewünschten Dendrons wird dieser mit einem multivalenten Kern zum endgültigen Dendrimer umgesetzt (siehe Abbildung 5).

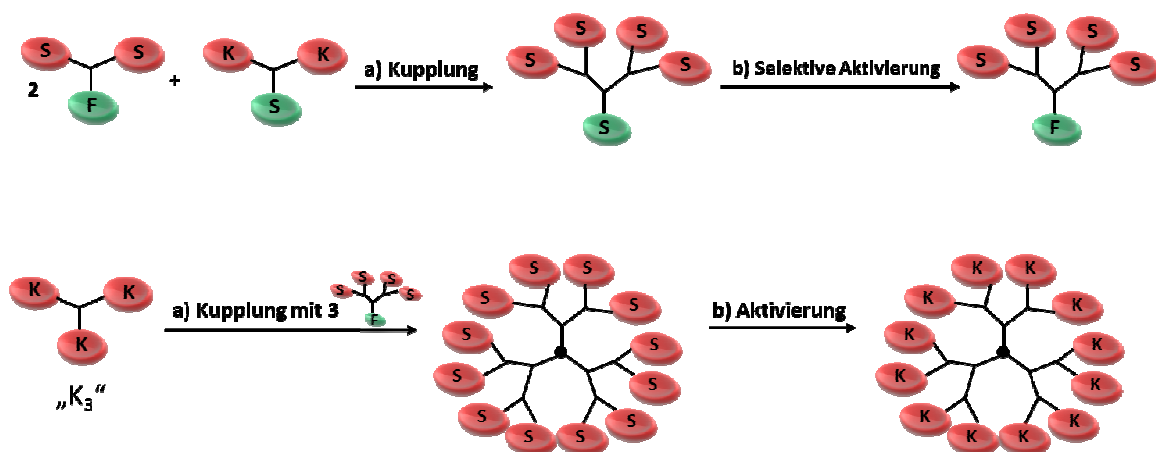


Abbildung 5: Schematische Darstellung der konvergenten Synthese

Der präparative Vorteil dieser Variante liegt in der einfacheren Synthese des Dendrons. Da die Anzahl der beteiligten Funktionalitäten deutlich geringer ist, kommt es zu weniger Strukturdefekten. Folglich kann bei der Wachstumsreaktion mit einem erheblich geringeren Überschuss an Verzweigungsbausteinen gearbeitet werden. Sollten dennoch Fehlstellen auftreten, können diese Fragmente zumeist aufgrund des ausgeprägten Größenunterschiedes von den perfekt verzweigten Dendronen abgetrennt werden (Gel-Permeations-Chromatographie; GPC). Dennoch lassen sich mit dieser Methode keine Dendrimer-Systeme höherer Generationen aufbauen. Dies wird durch die zunehmende sterische Hinderung der Dendronen untereinander sowie die dadurch erschwerte Diffusion der „Äste“ zum Reaktionsort (Kern) verursacht. Beide Methoden haben ihre Vorteile, jedoch wurden in der Vergangenheit die meisten Systeme mittels der divergenten Synthese-Methode hergestellt.

## 1.4 Historischer Überblick

Die ersten dendritischen Strukturen wurden 1978 von *Vögtle* synthetisiert, der ihnen den Namen „Kaskaden-Moleküle“ gab. <sup>[6]</sup> Es handelt sich um ein sich immer weiter verzweigendes Polypropylenamin (PPI)-Gerüst. Die doppelte Michael-Addition eines primären Amins mit Acrylnitril bildet dabei die Schlüssel-Reaktion zur fortlaufenden Verzweigung des Gerüsts (siehe Abbildung 6)

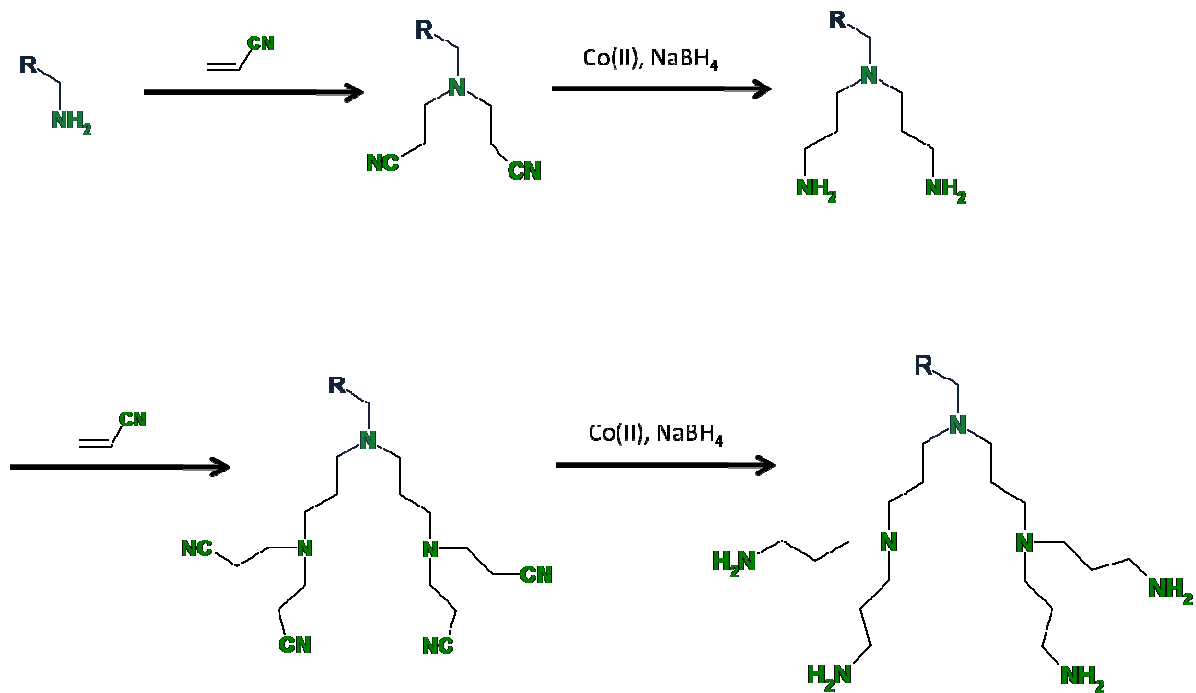


Abbildung 6: Schematische Synthese der Kaskaden-Moleküle nach *Vögtle*

Angelehnt an *Vögtle*'s PPI-Synthese konnte *Tomalia* 1983 die ersten weit verzweigten Polyamidoamine (PAMAM) aufbauen. Die Verzweigungs-Reaktion stellt auch hier wieder eine doppelte Michael-Addition dar, bei der die Amino-Funktion mit Acrylsäuremethylester reagiert (siehe Abbildung 7). Ein präparativ großer Vorteil gegenüber der Synthesestrategie von *Vögtle* liegt dabei im Fehlen der auftretenden Retro-Michael-Addition. *Tomalia* führte erstmals den Begriff „Dendrimer“ für diese neue Makromolkül-Klasse ein und benannte seine PAMAM-Systeme „Starburst-Dendrimere“. Mit dieser Synthese-Strategie konnten Dendrimere bis zur zehnten Generation aufgebaut werden, die jedoch mit zunehmender Größe unter den bereits genannten Problemen des divergenten Aufbaus (zunehmende Anzahl von Strukturfehlern) leiden. <sup>[7]</sup>



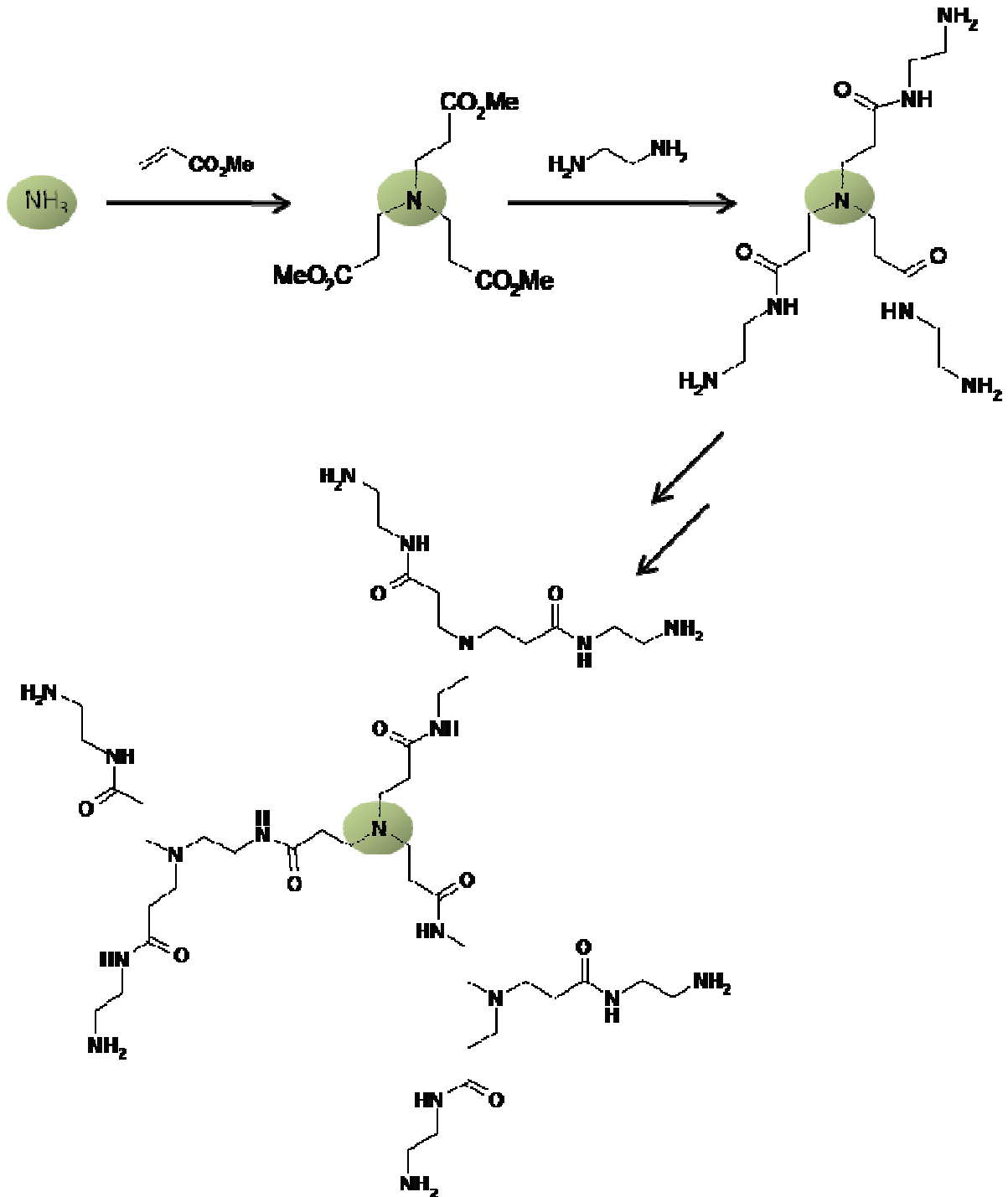


Abbildung 7: Aufbau des PAMAM-Dendrimers nach Tomalia

Weitere dendritische Systeme wurden im selben Jahr von *Newkome, Frechet, Hawker, Miller* und *Neenan* dargestellt (siehe Abbildung 8). *Frechet* und *Hawker* realisierten dabei erstmals die konvergente Synthese eines Dendrimers mit aromatischen Strukturbereichen. <sup>[9, 10, 11]</sup> Die Arbeitsgruppen um *Miller* und *Neenan* entwickelten das erste rein kohlenwasserstoffhaltige

Dendrimer, das ausschließlich aus Aryl-Einheiten konvergent zusammengesetzt wurde. <sup>[12]</sup>  
Dadurch war die Darstellung der ersten formpersistenten Dendrimere möglich geworden.

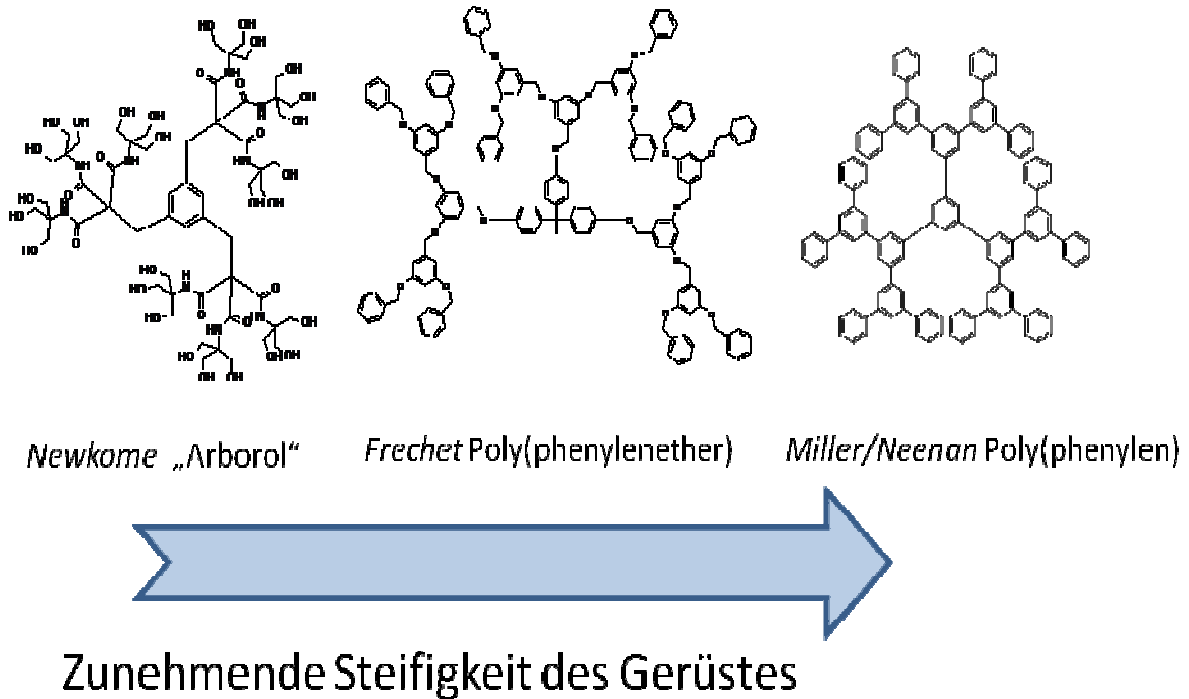


Abbildung 8: Verschiedene Dendrimerklassen

### 1.5 Flexible gegen formpersistente Strukturen

In der Literatur wird grob zwischen zwei verschiedenen Klassen von Dendrimern unterschieden: Die formpersistente Dendrimere erzielen aufgrund ihrer Gerüstarchitektur einen besonderen Grad an molekularer Steifigkeit. Im Vergleich dazu werden Dendrimere, die aufgrund ihres partiell aliphatischen Aufbaus eine Vielzahl von Konformationen einnehmen können, als flexibel bezeichnet (siehe PAMAM-Dendrimer).

Grundsätzlich gilt es bei der Darstellung besonders formstabiler Dendrimere, die Freiheitsgrade der einzelnen Dendronen so stark wie möglich einzuschränken. Das von *Hart* entwickelte *Superiptycen* stellt eines der ersten Systeme dieser Art dar. Aufgrund der über das ganze Molekül ausgedehnten Iptycen-Struktur wird ein extremes Maß Steifigkeit und Formstabilität erreicht.<sup>[13]</sup> Besonders bemerkenswert dabei ist das komplexe Verknüpfungsmuster, das durch die Verbindung der Phenylverzweigungspunkte mittels zweier  $\sigma$ -Bindungen erzielt wird.

Einen ähnlichen Weg gehen die nachfolgenden Arbeiten von *Moore* und *Miller/Neenan*.<sup>[14,15]</sup> Mittels steifer Molekülreste (Aryl-Einheiten) wird versucht, die Freiheitsgrade bzw. die Bildung von Konformations-Isomeren auf ein Mindestmaß, nämlich der Rotation um die Bindungsachse, einzuschränken (siehe Abbildung 9).

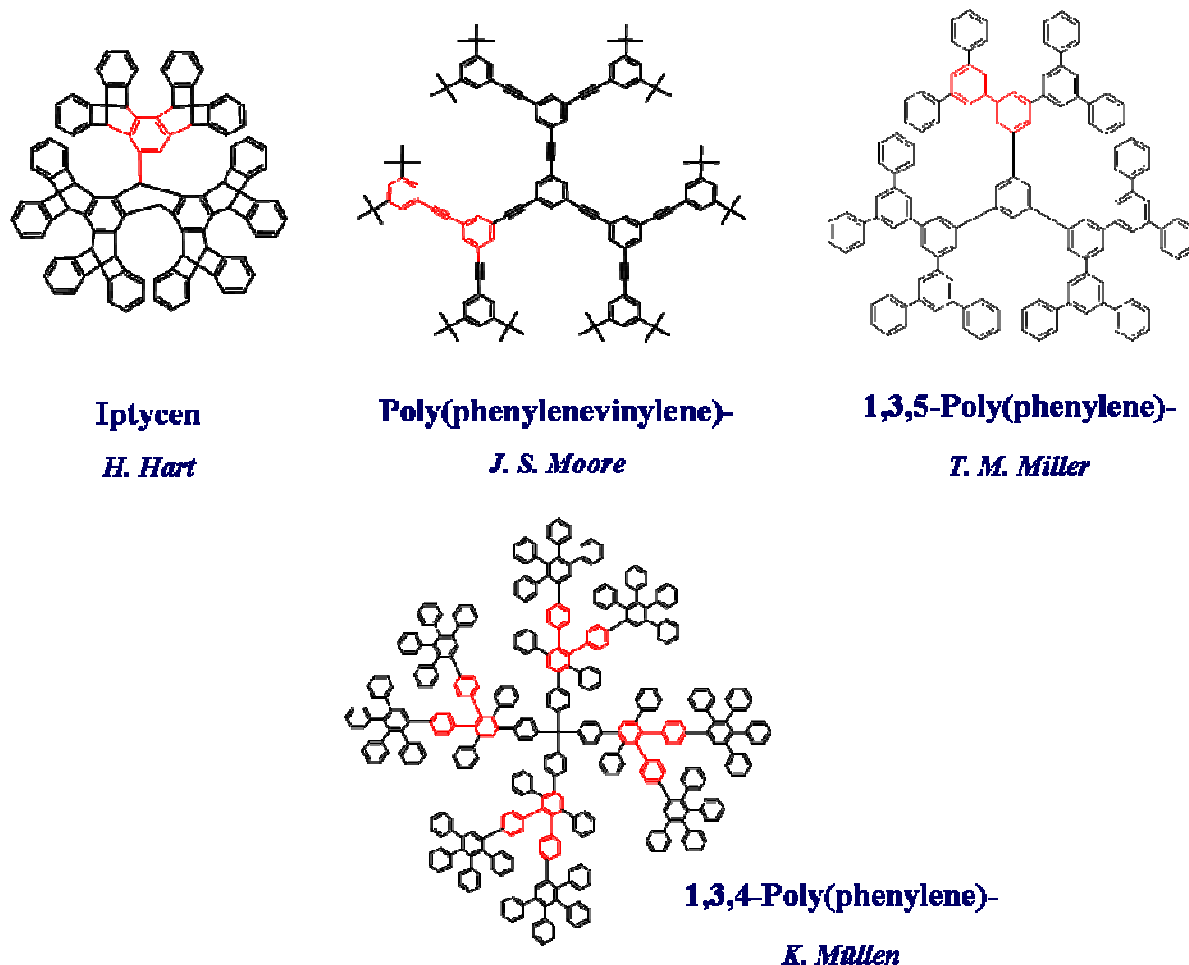


Abbildung 9: Strukturverwandte formpersistente Aryl-Dendrimere

Eine besondere Analogie im Aufbau des Gerüsts scheint sich in den Systemen von *Miller/Neenan* und *Müllen* zu finden. <sup>[16]</sup> Jedoch ergeben sich aus den unterschiedlichen Verknüpfungsmustern (1,3,5-Poly(phenylene) / 1,3,4-Poly(phenylene)) Verbindungen verschiedener Eigenschaften. Im direkten Vergleich erreicht der *Müllen*-Typ-Dendrimer aufgrund der vermehrten internen Hohlräume immer einen größeren molekularen Durchmesser, da nur jeder zweite aromatische Ring auf der Achse zwischen Kern und Peripherie einen Verzweigungspunkt darstellt. Der formstabile Charakter der beiden Systeme kann dennoch als durchaus vergleichbar angesehen werden. Die Formstabilität dieser Verbindungen wird dann besonders wichtig, wenn der Dendrimer an sich als Trägermaterial funktioneller Gruppen (in der Peripherie) oder auch als Wirtsverbindung mit spezifischen Hohlräumen im Inneren zum Einsatz kommt. In diesem Fall schützt diese eingeschränkte Mobilität des Dendrimer-Gerüsts vor unvorhersehbaren Struktur-Deformationen, die eine konstante und vor allem reproduzierbare Reaktivität des Dendrimers unmöglich machen würden.

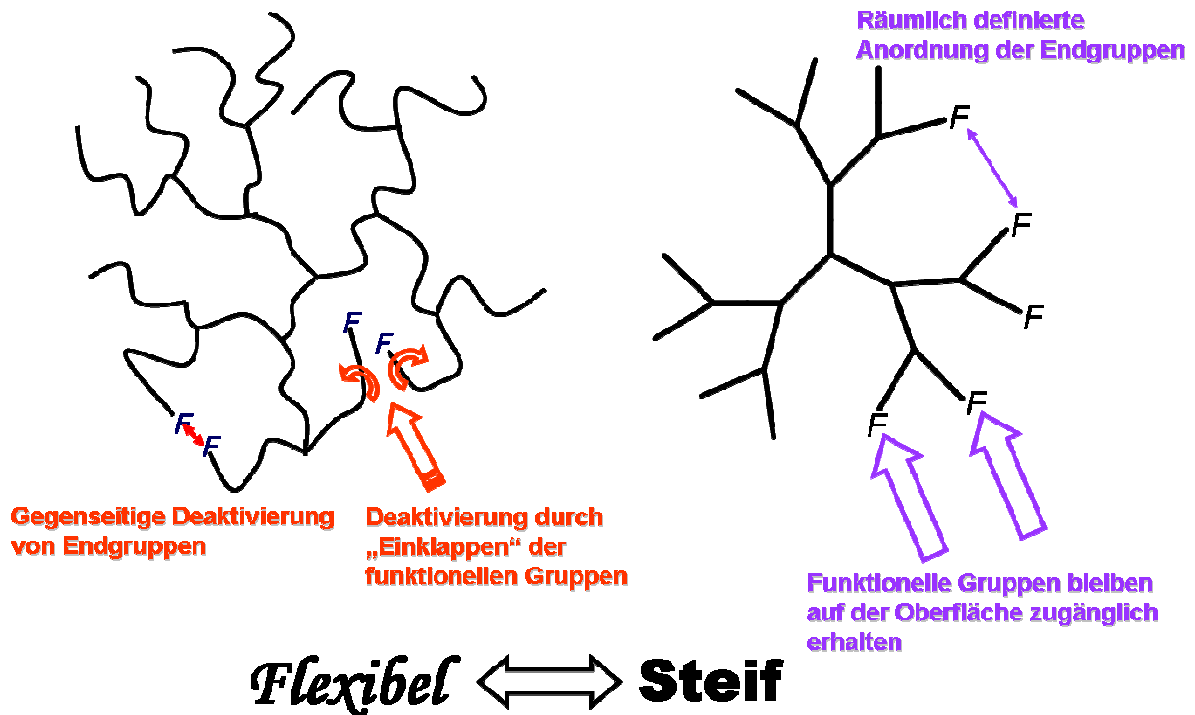


Abbildung 10: Gerüstmerkmale der verschiedenen Dendrimere

Eine zu große Flexibilität des Gerüsts kann zur Deaktivierung der im Dendrimer integrierten funktionellen Gruppen wie auch Kavitäten führen. Im Extremfall kann es sogar zum Wachstum der flexiblen Dendronen ins Innere des Dendrimers kommen, woraus ein partieller Verlust der internen Hohlräume resultiert.<sup>[17]</sup> Daher ist ein steifes „Dendrimer-Rückgrat“ eine notwendige Bedingung für die verlässliche Bereitstellung von reaktiven Zentren.

Die Klasse der Polyphenylendendrimere hat sich in der Vergangenheit als besonders potenter Vertreter der formstabilen dendritischen Strukturen mit definierten Reaktionsräumen etabliert.

## 1.6 Synthese der Polyphenylendendrimere

Für die Synthese eines derartigen aromatischen Gerüsts bieten sich mehrere Möglichkeiten an. Die erste von *Miller/Neenan* genutzte Darstellungsmethode erfolgte mittels einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung zwischen Arylbromiden und -boronsäuren.<sup>[12]</sup> Die *Suzuki*-Reaktion für den Aufbau der einzelnen Dendronen liefert dabei mäßige Ausbeuten von 25 bis 30 %. Diese verhältnismäßig geringe Ausbeute der einzelnen iterativen Wachstumsreaktionen kann durch den konvergenten Aufbau dieser Dendrimere größtenteils kompensiert werden. Eine Darstellung höherer Generationen kann auf diesem Weg dennoch nicht realisiert werden.

Zur Synthese dendritischer Systeme höherer Generationen bedarf es einer repetitiven Aufbaureaktion, die nahezu quantitativ abläuft und mit der divergenten Methodik harmonisiert.

Eine Reaktion, die sich für genau dieses Anwendungsgebiet als besonders geeignet erwies, wurde erstmals 1933 von *Dilthey* beschrieben.<sup>[18, 19, 20]</sup> Dabei handelt es sich um eine [2+4]-*Diels-Alder*-Cycloaddition zwischen einem Tolan (**1**) und einem Tetraphenylcyclopentadienon (**2**). Die Reaktion an sich erfolgt in zwei Schritten: Als erstes reagiert das Phenylacetylen (**1**) als Dienophil in einer reversiblen *Diels-Alder*-Cycloaddition mit dem Dien Tetraphenylcyclopentadienon (**2**) zum Intermediat Norbornadien-7-on (**3**) (siehe Abbildung 11). Die Existenz dieser Zwischenstufe konnte in vielen Fällen belegt werden. Danach kommt es im zweiten Schritt zu einer irreversiblen Extrusion von Kohlenmonoxid, wodurch im hier genannten Beispiel Hexaphenylbenzol (**4**) entsteht.

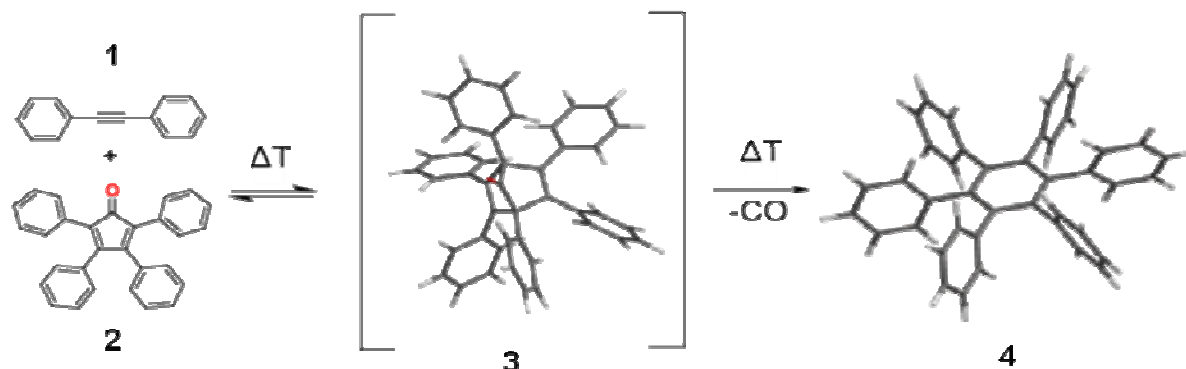


Abbildung 11: Schematischer Verlauf der *Diels-Alder*-Cycloaddition

Nachdem eine überaus geeignete Wachstumsreaktion gefunden war, musste jedoch noch eine weitere essentielle Bedingung für den Aufbau eines dendritischen Systems erfüllt werden: Die Kontrollierbarkeit der Aufbaureaktion muss während des kompletten iterativen Wachstumsprozesses gewährleistet sein. Die Verwendung der sterisch anspruchsvollen TIPS-Schutzgruppe führt zu einem entscheidenden Reaktivitätsverlust der geschützten Ethinyleinheit, wodurch eine vollkommene Passivierung gegenüber einer möglichen intermolekularen *Diels-Alder*-Cycloaddition erreicht wird. Dadurch wird die Bildung von ungewollten Polymerisationsprodukten von Grund auf verhindert. Im darauf folgenden Schritt dient Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) als Entschützungs-Reagenz, um das abgeschirmte Ethinyl-Reaktionszentrum für die nächste *Diels-Alder*-Wachstumsreaktion wieder frei zu legen. <sup>[21, 22, 23]</sup>

Demzufolge können die beiden Grundbedingungen für eine monodisperse Darstellung eines Polyphenylendendrimers erfüllt werden:

- Quantitative Umsetzung bei jedem Wachstumsschritt ohne Nebenreaktionen
- Kontrollierbarkeit der Wachstumsreaktion mittels gezieltem Einsatz der TIPS-Schutzgruppen

## 1.7 Die divergente Synthese von Polyphenylendendrimeren

Ausgehend vom Tetra-(4-ethinylphenyl)methan-Kern (**5**) wird im ersten Schritt jede der vier peripheren Ethinyl-Funktionen mit einem Tetraphenylcyclopentadienon-Baustein (**6**) in einer inermolekularen [4+2]-Cycloaddition umgesetzt. Dadurch wird ein Dendrimer der ersten Generation (schwarze Schale) mit acht TiPS-geschützten Ethinyl-Funktionen erhalten (siehe Abbildung 12). Die während der Cycloaddition neu gebildeten Phenyl-Einheiten tragen ein einzelnes, für die jeweilige Generation im  $^1\text{H-NMR}$  charakteristisches Proton, das in der folgenden Arbeit als „Generationsproton“ bezeichnet wird. Die Aktivierung (= Entschützung) der Ethinyl-Gruppen erfolgt quantitativ mittels Fluorid. Eine erneute *Diels-Alder*-Reaktion mit dem Tetraphenylcyclopentadienon-Baustein liefert das Dendrimer der zweiten Generation **9** (blaue Schale).

Mit dieser Synthesestrategie gelang es C. Beer mittels weiterem iterativen Einsatz der Wachstums- und Entschützungsschritte unfunktionalisierte Polyphenylendrimere der fünften Generation defektfrei darzustellen. Eine weitere Erhöhung der Generationszahl scheitert aufgrund der sterischen Hinderung der Reaktionszentren. Durch die hohe Packungsdichte der terminalen Phenylringe kommt es zur partiellen Unzugänglichkeit der Ethinylgruppen während der *Diels-Alder*-Reaktion, wodurch ein struktur-perfekter Ausbau des Gerüsts verhindert wird.

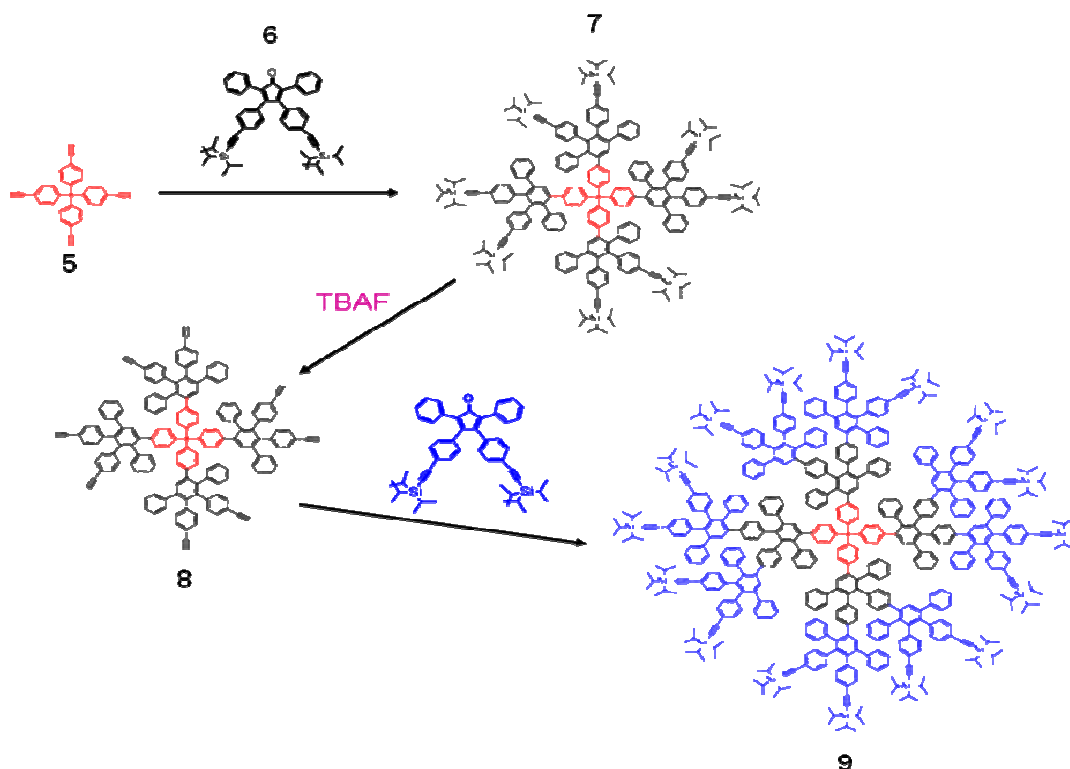


Abbildung 12: Divergenter Aufbau des unfunktionalisierten Polyphenylendrimers der zweiten Generation



## 1.8 Der konvergente Aufbau von Polyphenylendendrimern

Die Verwendung von Dendronen zur konvergenten Synthese eines Dendrimers wurde erstmals von *Miller* und *Neenan* durchgeführt. <sup>[11]</sup> Die Translation dieser Technik auf das System der Polyphenylendendrimere, basierend auf einer Abfolge von *Diels-Alder*-Cycloadditionen, wurde in der Arbeitsgruppe um *Prof. Müllen* von *U.M. Wiesler* entwickelt. <sup>[24]</sup>

Dabei wird das Diethinylbenzil (**10**) anfangs mit zwei Tetraphenylcyclopentadienon-Molekülen (**2**) unter *Diels-Alder*-Reaktionsbedingungen, dann in einer Knoevenagel-Reaktion mit 1,3-Diphenylaceton zu einem Dendron **12** der ersten Generation umgesetzt (siehe Abbildung 13). Im nächsten Schritt wird dieser Dendrimerastr in einer vierfachen Cycloaddition mit dem Tetraphenylmethan-Kern zum Dendri-mer der zweiten Generation **13** (TdG<sub>2</sub>Ph) umgesetzt.

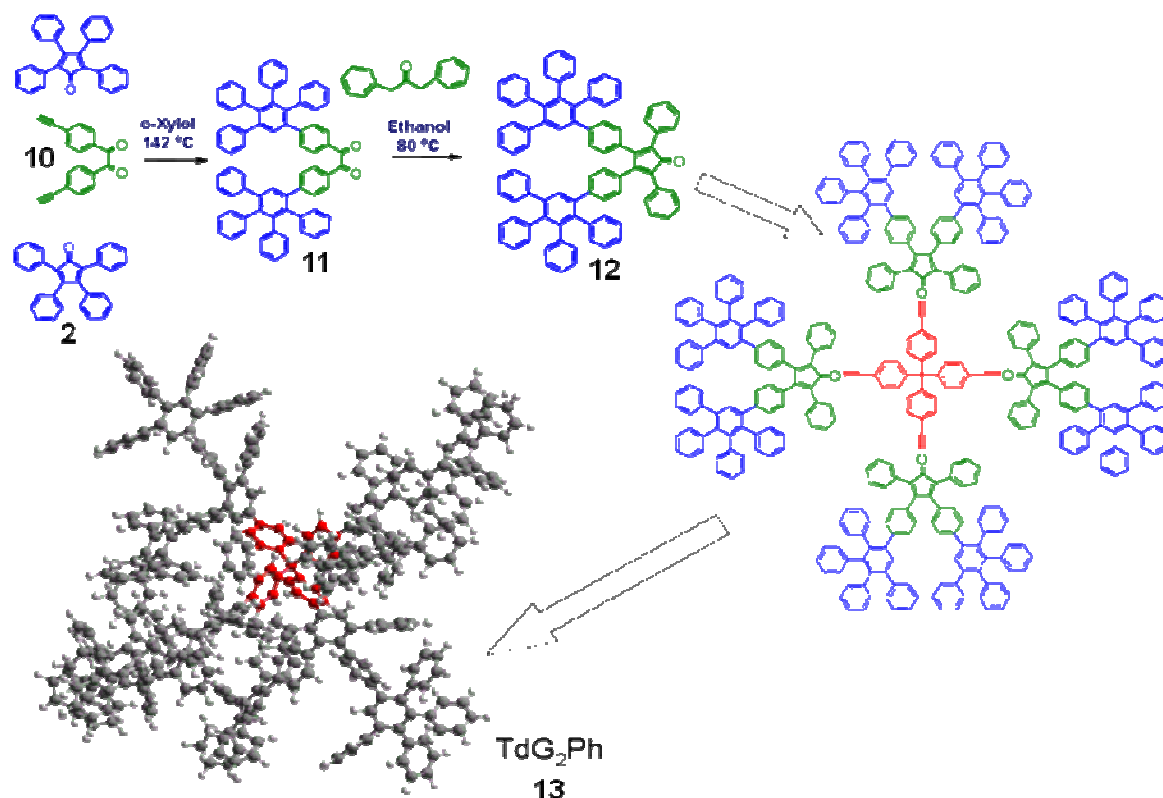


Abbildung 13: Konvergente Synthese des unfunktionalisierten Polyphenylendendrimers der zweiten Generation

Die Darstellung eines Dendrons der zweiten Generation konnte bisher trotz variabler Reaktionsbedingungen nicht durchgeführt werden. Daher ist diese Art des Dendri-mer-Aufbaus auf unfunktionalisierte Polyphenylendendrimere der zweiten Generation beschränkt. Daher wird der Aufbau der in dieser Arbeit vorgestellten Systeme ausschließlich mittels der divergenten Methode durchgeführt.

## 1.9 Nomenklatur der Polyphenylendendrimere

Eine eindeutige Benennung von Dendrimern gestaltet sich zumeist problematisch, da die von den IUPAC-Regeln abgeleiteten Namen umständlich sind und aufgrund ihrer Komplexität die Herleitung des benannten Systems eher erschweren als erleichtern. In der Vergangenheit wurde eine systematische Nomenklatur erarbeitet, bei der Dendrimere als „cascade“ oder „fractal molecules“ bezeichnet werden. Diese Art der Namensgebung führt zu langen komplexen Ausdrücken, die die Beschaffenheit des Moleküls verschleiern. Daher bevorzugen viele Wissenschaftler ihre eigene Nomenklatur, die dann jedoch spezifisch für den eigenen Dendrimertyp ist und deswegen keine allgemeine Gültigkeit besitzt.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Nomenklatur lehnt an die in vorangehenden Dissertationen und Publikationen zu den Polyphenylendendrimern bereits beschriebene und veröffentlichte Benennung an. Dabei werden Kernbausteine, Verzweigungseinheiten, Funktionalitäten sowie periphere Endgruppen in einer logischen Reihenfolge von Abkürzungen erfasst (siehe Abbildung 14).

### Kern $G_x(\text{Funktionalität})_n(\text{Endgruppe})_m$

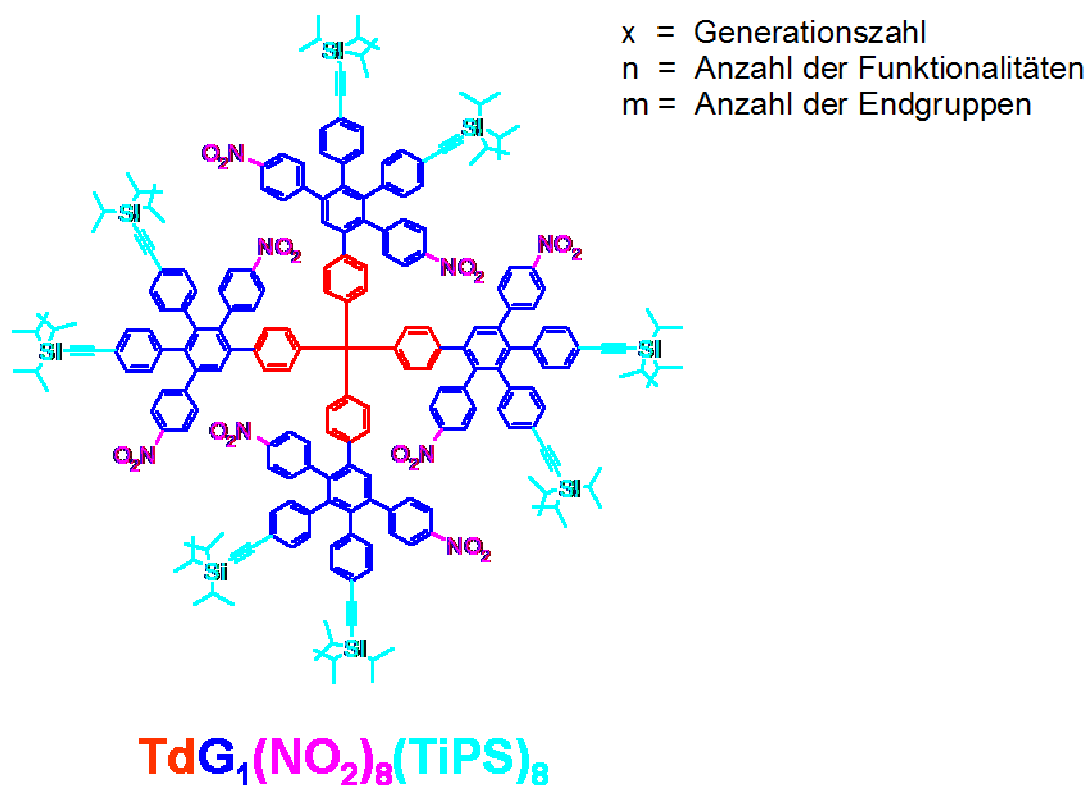


Abbildung 14: Nomenklatur der in dieser Arbeit verwendeten Dendrimere

### 1.10 Anwendungsbereiche der Polyphenylendendrimere

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits erwähnt, weisen die Polyphenylendendrimersysteme aufgrund ihrer Struktur eine besonders hohe Formstabilität auf. Diese definierte dreidimensionale Struktur ermöglicht Einblicke in das intermolekulare Verhalten von räumlich anspruchsvollen übergeordneten Systemen zu kleineren Molekülen, die bisher mit gerüstflexiblen dendritischen Strukturen (wie z. B. PAMAM) verborgen blieben. Das genaue Verständnis um die dabei ablaufenden Wechselwirkungen zwischen „Wirt“- und „Gast“-Molekül beschäftigen die Wissenschaft seit mehreren Jahrzehnten und führten unter Mitwirkung der Nobelpreisträger *Donald J. Cram*, *Jean-Marie Lehn* und *Charles J. Pedersen* zur Entstehung des eigenständigen Teilgebietes der „Supramolekularen Chemie“. [25, 26, 27]

Die Formpersistenz des verwendeten Polyphenylendendrimers-Gerüsts erlaubt eine dauerhaft räumlich stabile Anordnung der funktionellen Gruppen sowie der gleichzeitig entstandenen Hohlräume. Durch diese besondere Stabilität des Wirt-Systems kann die Assoziation der Gast-Moleküle erstmals realistisch definiert werden. [28, 29]

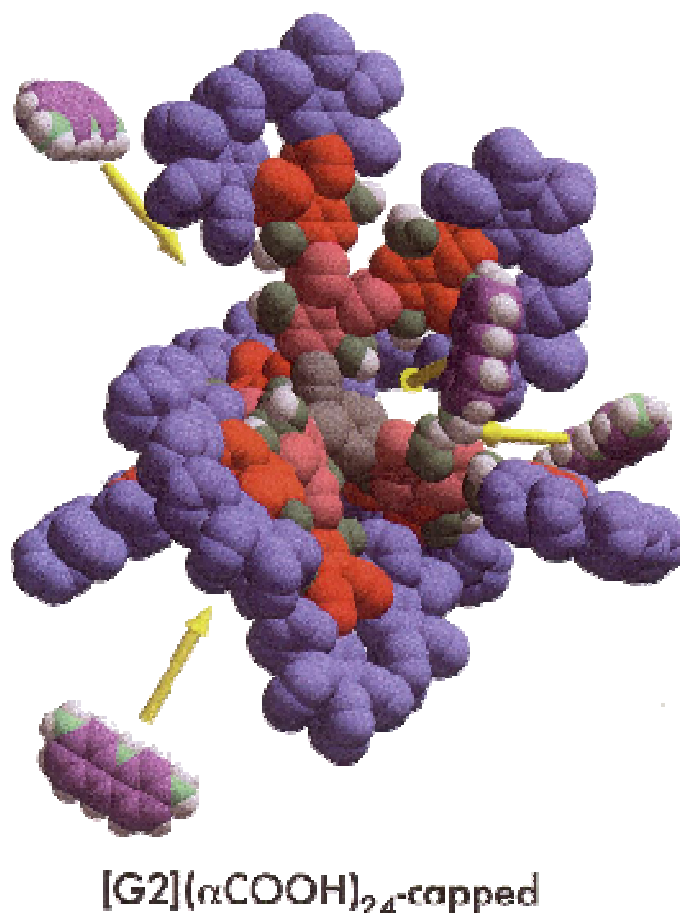


Abbildung 15: Definierte Anlagerung von Acridin-Molekülen an ein Polyphenylendendrimersystem (Quelle: Publikation Bauer, R. [30])

Erste Studien von *Roland E. Bauer* und *Christopher G. Clark* belegen mittels detaillierter MALDI-Spektroskopie ein definiertes Anlagerungsmuster der als „Gast“-Moleküle verwendeten Acridin-Farbstoff-Moleküle an ein Carboxy-funktionalisiertes Polyphenylendendrimer der dritten Generation (siehe Abbildung 15).<sup>[30]</sup> Die Assoziation des Acridin-Farbstoffs an das Wirtsmolekül lässt sich jedoch sehr viel einfacher überprüfen:

Dazu wird eine wässrige orange Lösung des Farbstoffs zusammen mit Toluol gemischt. Dabei kommt es zu keiner sichtbaren Verfärbung der Toluol-Phase. Enthält die Toluol-Phase jedoch das Carboxy-funktionalisierte Dendrimer **52** (siehe Kapitel 2.4), kann ein deutlicher Transfer des Farbstoffs in die für ihn eigentlich unlösliche organische Phase (Gelbfärbung) beobachtet werden. Eine genaue Quantifizierung dieses Effektes kann mittels UV-Spektroskopie durchgeführt werden.

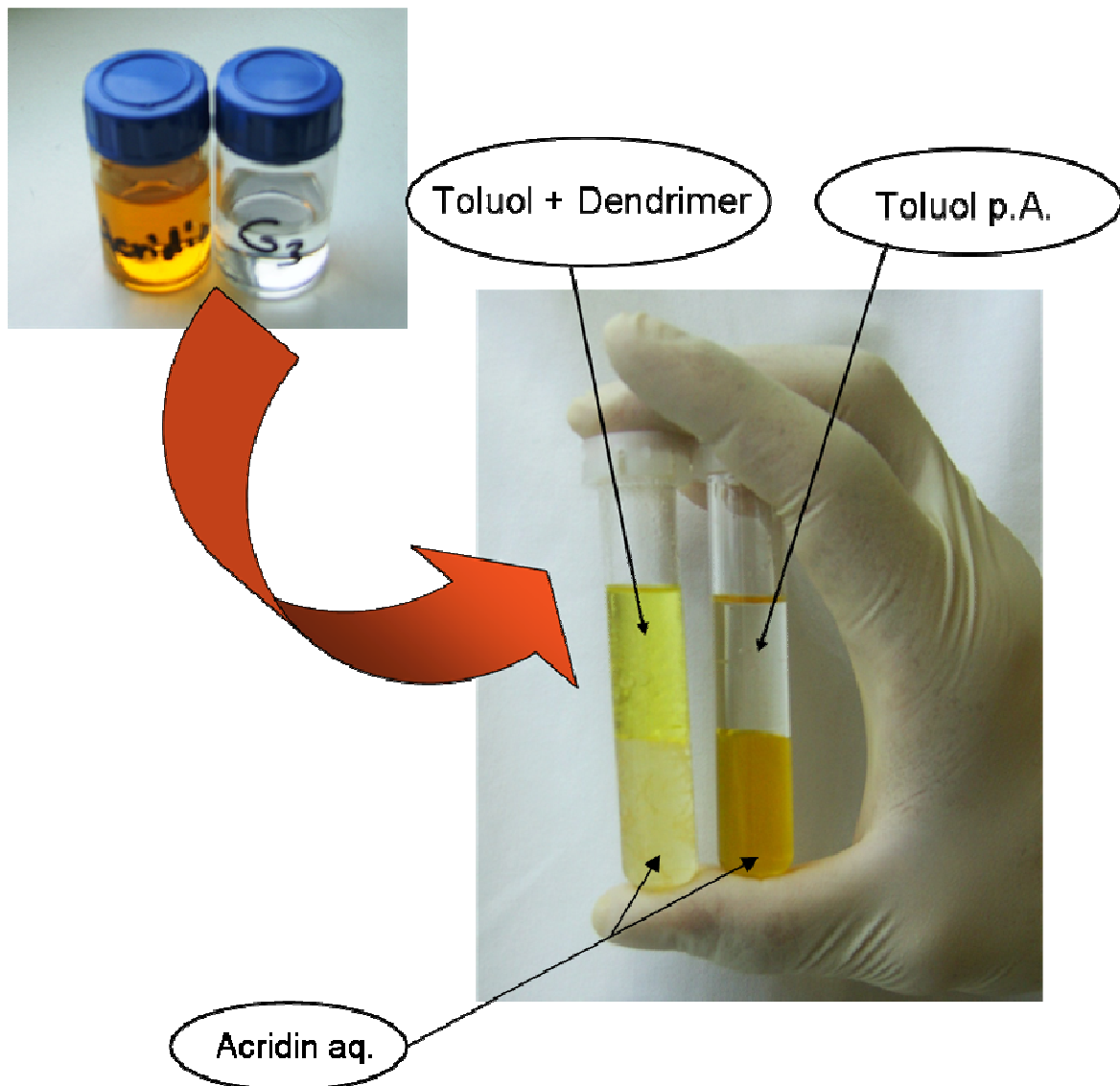


Abbildung 16: Diffusion des Acridin-Farbstoffes aus der wässrigen in die Dendrimer-versetzte organische Phase

Ein weiteres eindrucksvolles Beispiel für den umgekehrten Fall der Einlagerung eines unpolaren Pyrens in einen wasserlöslichen Polyarylether-Dendrimer konnte von *Frechet et al.* durchgeführt werden. Der Löslichkeitsvermittelnde Dendrimer induziert die Überführung des hydrophoben Pyrens in die wässrige Phase. <sup>[31]</sup>

Diese Beispiele belegen anschaulich die Möglichkeiten, welche sich aus dem Einsatz der Dendrimere ergeben. Für ein besseres Verständnis der dabei ablaufenden intermolekularen Wechselwirkungen bedarf es jedoch genauerer Meßmethoden.

### 1.11 Analytische Methoden der supramolekularen Chemie

Zur Quantifizierung der Wechselwirkungseffekte auf molekularer Ebene bieten sich verschiedenste Techniken an:

Die isothermale Titrationskalorimetrie (ITC) erlaubt nicht nur eine qualitative Bestimmung der auftretenden Wechselwirkungen, d. h., eine Unterscheidung zwischen schwachen (van der Waals) und starken Wechselwirkungen (kovalent), sondern auch die Möglichkeit der molekularen Quantifizierung der beteiligten Liganden. Das isothermale Titrationskalorimeter besteht aus zwei identischen, adiabatisch ummantelten Messzellen, der mit Pufferlösung gefüllten Referenzzelle und der Probenzelle (siehe Abbildung 17). Während der Messung werden genau bekannte Mengen des Liganden zum Makromolekül in der Probenzelle zugegeben. Dies führt zu einer Abgabe (exotherm) oder Aufnahme (endotherm) von Wärme an die Flüssigkeit innerhalb der Probenzelle. Diese Änderung  $\Delta Q$  wird von hoch-empfindlichen Thermo-Elementen im Inneren der Messzelle erfasst. Durch Integration erhält man anschließend die Bindungsenthalpie  $\Delta H$ . Daraus lassen sich dann physikalische Größen, wie Bindungsaffinität  $K_a$ , Entropie  $\Delta S$ , Gibbsche Energie  $\Delta G$  und die vorliegende Bindungsstöchiometrie ableiten. Aufgrund dieser Charakteristika ist diese Messmethode bestens für die Aufklärung der assoziativen Eigenschaften der Polyphenylendendrimere gegenüber verschiedenen Analyten (z. B. Benzaldehyd, Nitrobenzol und TATP) geeignet. Es handelt sich dabei um ein Flüssig-Flüssig-Messverfahren, bei dem das Dendrimer in einem organischen Lösungsmittel wie Chloroform oder THF gelöst in der Probenzelle vorgelegt wird.

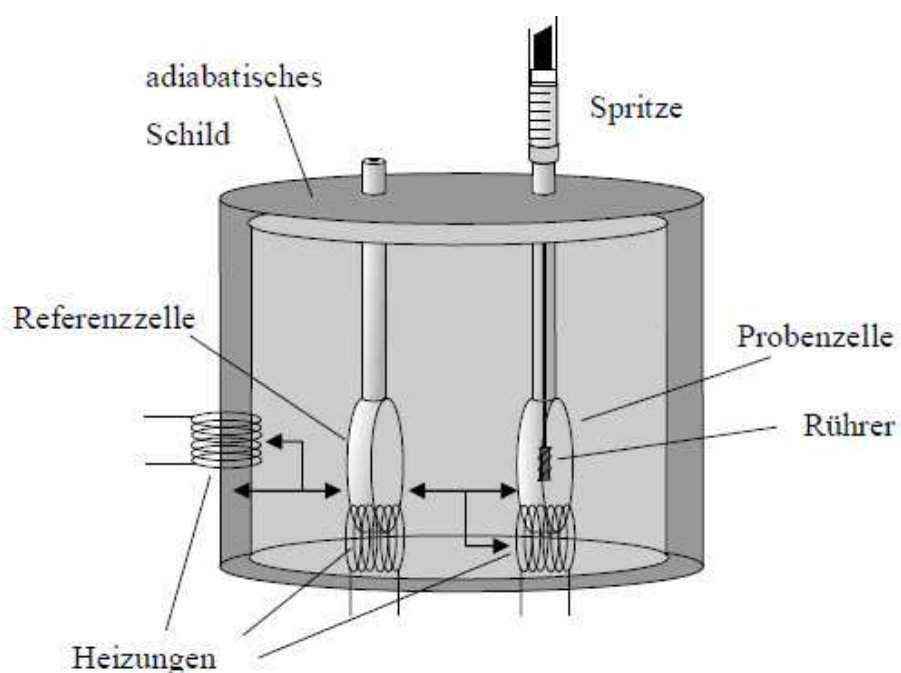


Abbildung 17: Schematischer Aufbau eines Titrationskalorimeters

Das gravimetrische Verfahren der Quarzmikrowaage wurde bereits auf den ersten Seiten dieser Arbeit erwähnt. Es bietet im Gegensatz zur Titrationskalorimetrie die Möglichkeit der direkten Messung der Assoziation von Substrat-Molekülen aus der Gasphase an einen Festkörper. Diese extrem sensible Messmethodik macht sich die elektrisch induzierte Schwingung (Piezo-Effekt) eines Quarzkristalls zu Nutze. Da sich die Frequenz, mit der dieser Kristall schwingt, technisch sehr genau bestimmen lässt, kann jede Interaktion (= messbare Frequenzänderung) der Oberfläche des Schwingquarzes mit einem Analyt-Molekül detektiert werden. Die verursachte Frequenzänderung ist dabei invers proportional zur auf der Oberfläche adsorbierten Masse.

Die Quarzkristall-Oberfläche des QMB-Sensors reagiert jedoch absolut unspezifisch auf die gasförmigen Analyt-Substanzen und ist daher als „Wirt“-Substanz völlig ungeeignet. Die Klasse der Polyphenylendrimere erfüllt mit ihrer Formpersistenz und chemischen Beständigkeit alle gewünschten Anforderungen und entlockt dem QMB-Sensor seine außergewöhnliche Sensitivität und Selektivität. <sup>[3]</sup> Der Dendrimer-Film auf der Oberfläche des Kristalls wirkt als selektiver „Molekül-Klebstoff“, der die verschiedenen Analyt-Moleküle unterschiedlich stark in sein „Wirt“-Gerüst einlagert. Um die Präzision der Mess-Apparatur noch weiter zu erhöhen, werden in einer Messzelle drei verschieden beschichtete Quarz-Kristalle gekoppelt verbaut (siehe Abbildung 18). Mit einem solchen Versuchsaufbau konnte der Sprengstoff TNT noch in einer Konzentration von nur 5 ppb sicher nachgewiesen werden. <sup>[3]</sup> Die extrem niedrigen Nachweisgrenzen mancher Substrate sowie die Möglichkeit des kontinuierlich laufenden Betriebs der Messapparatur machen diese Methode zu einem äußerst effektiven Werkzeug zur Aufklärung supramolekularer Affinitäten.

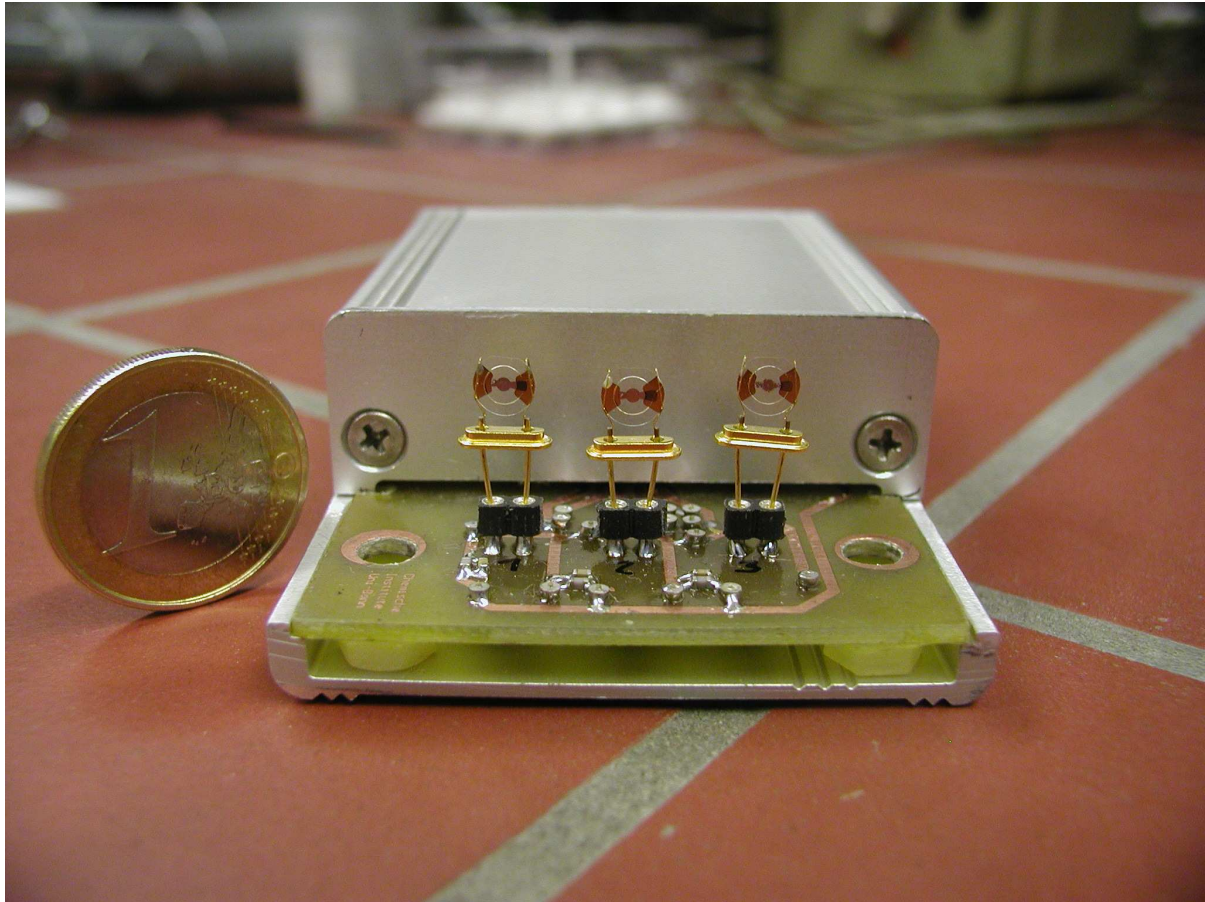


Abbildung 18: Messeinheit mit drei unterschiedlich beschichteten QMB-Sensoren

Die DOSY-NMR-Technik (Diffusion-ordered spectroscopy) ist ein weiteres Flüssig-Flüssig-Messverfahren, bei dem mittels Gradientenpulsen ein zweidimensionales NMR-Spektrum des Wirt-Gast-Komplexes aufgenommen wird. Die ortsabhängigen Magnetfelder machen eine Messung der Diffusion der enthaltenen Komponenten möglich.

Werden Substrat-Moleküle an einem Makromolekül adsorbiert, besitzen sie den gleichen Diffusions-Koeffizienten wie ihr „Wirt“-Molekül. Somit kann genau verfolgt werden, ob eine Assoziation des Liganden an das Makromolekül stattfindet oder ob die Liganden-Moleküle unverändert in der Lösung verbleiben. Gleichsam den normalen NMR-Experimenten handelt es sich hierbei um eine nicht-invasive Messmethode, bei der sowohl chemische (chemische Verschiebung) als auch physikalische Informationen (Diffusionskoeffizient) gesammelt werden. Aufgrund der im Vergleich zu den beiden anderen Verfahren geringen Sensitivität wird die DOSY-NMR-Technik im Folgenden nicht zur Ermittlung der Dendrimer-Substrat-Wechselwirkungen herangezogen.



### 1.12 Aufgabenstellung und Motivation

In der Einleitung wurde bereits die überragende Eignung der Polyphenylendrimere als „Wirt“-Substanzen für einige supramolekulare Experimente erwähnt. Ihr spezieller formpersistenter Charakter macht sie zu den Modellverbindungen der Wahl, wenn es um die Aufklärung von intermolekularen Wechselwirkungen geht. Soweit es Größe und Strukturperfektion betrifft, schafft die Familie der Polyphenylendrimere die Brücke zu Biomolekülen wie Enzymen und Rezeptor-Proteinen. Daher kann man diese formstabilen Makromoleküle aufgrund ihrer Struktur-Analogien als erste anthropogen erzeugte Vorstufe eines biologischen Rezeptors betrachten. Dabei ist hervorzuheben, dass allein die Formpersistenz dieser Dendrimer-Familie die dazu notwendige topologisch definierte Funktionalisierung und die präzise Aufspannung interner Hohlräume erst ermöglicht.

Da das Spektrum der Wirt-Gast-Wechselwirkungen sehr breit gefächert ist und eine Vielzahl von verschiedenen Effekten und Phänomenen bei einer intermolekularen Assoziation zum Tragen kommen, wird in dieser Arbeit durch ein umfassendes Synthesekonzept versucht, die beteiligten Nettoeffekte systematisch aufzuklären. Des Weiteren wird durch Anwendung verschiedener Messmethoden (Flüssig-Flüssig / Gasförmig-Fest) sowie durch die Wahl unterschiedlicher Liganden (polar / unpolar) der Komplexität der assoziativen Effekte entgegengewirkt und die verschiedenen Teilaspekte einzeln zu betrachten. Da die dreidimensionale Struktur des Dendrimer-Gerüsts mit seinen speziellen Funktionalitäten und Hohlräumen den entscheidenden Faktor bei der Interaktion mit Ligand-Molekülen darstellt, ist eine systematische Synthese unterschiedlichster dendritischer Systeme für die phenomologische Charakterisierung entscheidend. Zu diesem Zweck ergibt sich eine Reihe von Möglichkeiten, die strukturelle Beschaffenheit des Polyphenylendrimers bis zum gewünschten Ausmaß abzuändern (siehe Abbildungen 19 - 21). In den bisher veröffentlichten Arbeiten findet man ein umfangreiches Portfolio zum gezielten Design von Polyphenylendrimern. Speziell im Arbeitskreis von Prof. Müllen führten die vielfältigen Strukturvariationen zu einer Vielzahl von Verbindungen mit unterschiedlichen Formen <sup>[32]</sup>, Größen <sup>[33, 34]</sup> und Porositäten <sup>[35]</sup>. Jedoch bereitete die ortsdefinierte und geordnete Einführung von Funktionalitäten in das Gerüst des Drimers immer wieder Schwierigkeiten. Zwar konnten funktionelle Gruppen in die periphere Außen-Schale des Drimers eingebracht werden, dennoch beschränkte sich die „innere Funktionalisierung“ bisher nur auf die Einführung der Methylester-Gruppe (siehe Abbildung 22). <sup>[30,45]</sup>

Der Schwerpunkt dieser Arbeit bildet daher die Synthese neuer Gerüst-dekorierter Polyphenylendrimere, die aufgrund ihres eigens ausgesuchten Substitutionsmusters in der weiterführenden Analytik (ITC, QMB) näheren Aufschluss über die ablaufenden Assoziationsprozesse mit den zugeführten Liganden geben sollen. Durch eine konzeptionelle Auswahl

der eingebrachten Substituenten sollte der Charakter des aromatischen Dendrimer-Gerüsts (polar / unpolar, protisch / aprotisch) und die Ausbreitung der darin liegenden Hohlräume optimiert werden (siehe Abbildung 23). Diese gerichteten Optimierungsversuche gingen in einem Falle soweit, daß in Verbindung mit der QMB-Analytik gezielt nach einer neuen Dendrimer-Struktur gesucht wurde, die die Sensitivität des  $\text{TdG}_4(\text{Pyridin})_{56}\text{Cp}_{32}$  (**1**) (siehe Abbildung 2) für den Liganden TATP noch weiter übertrifft.

- **Größenänderung des Dendrimers mittels Generationsvariation (Beschaffenheit und Größe der Hohlräume + Oberfläche)**

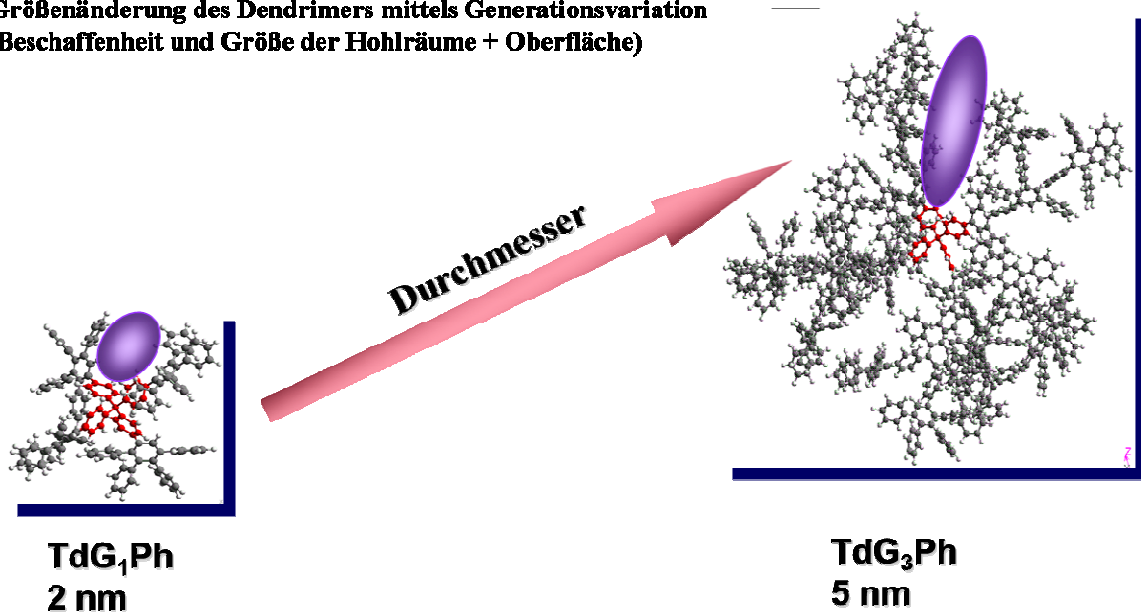


Abbildung 19: Größen- und Hohlraumänderung durch Generationsvariation

- **Änderung der Armlänge der einzelnen Dendrone führt zu vergrößerter Porosität**

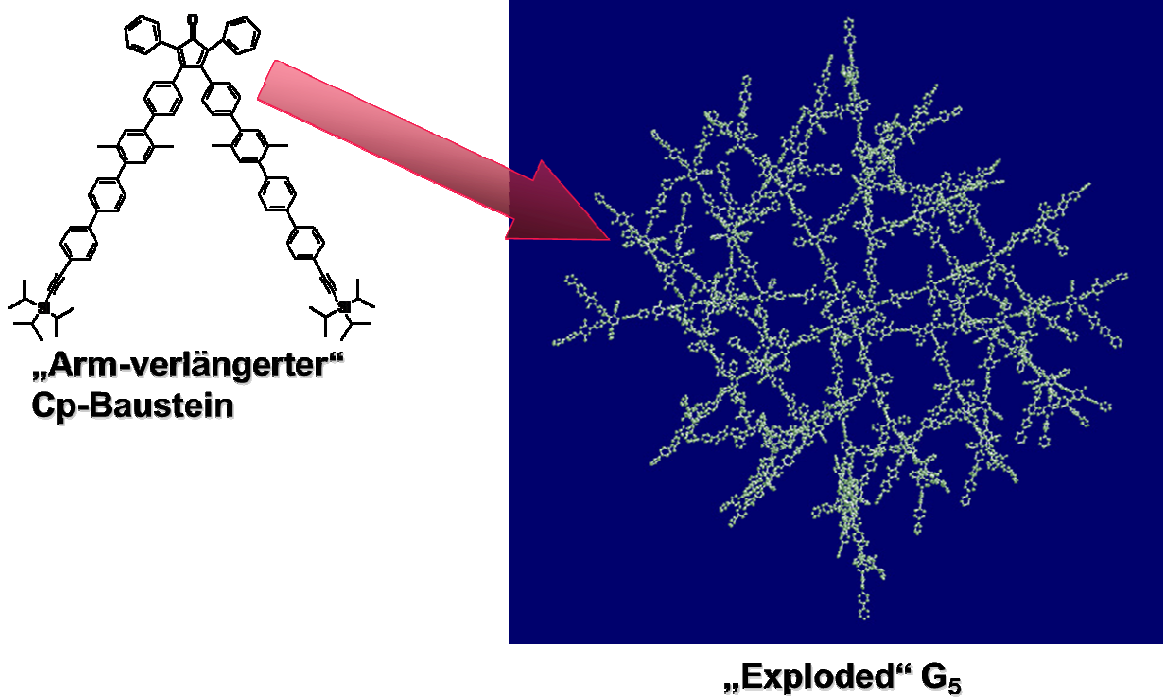


Abbildung 20: Erhöhung der Porosität durch Längenänderung der Dendronen

- **Variation des Gerüstverlaufes und der Gesamtform mittels verschiedener Kerne (Dendrimerform + Hohlräume)**

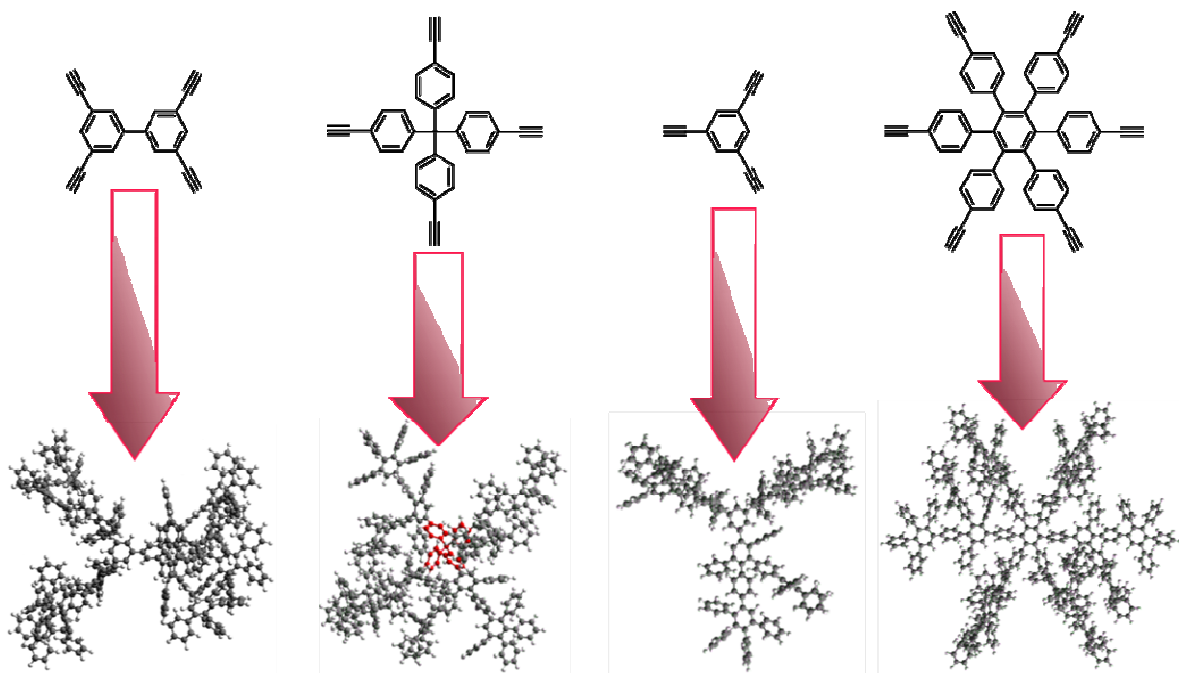


Abbildung 21: Variation des Gerüstverlaufes durch unterschiedliche Kerne

Wie in den vorigen Abbildungen zu erkennen ist, sind dem Design des Polyphenylendrimers theoretisch keine Grenzen gesetzt. Ausdehnung, Form, Größe, Porosität und Funktionalisierung sind als Parameter dank verschiedener Kerne und Verzweigungsbausteine beliebig modifizierbar. Aus systematischen Gründen beschränkt sich diese Arbeit jedoch auf eine Variation der funktionellen Gruppen im Gerüst sowie den Ausbau auf zwei bzw. drei Generationen. Als Basis für den Aufbau aller hier gezeigten dendritischen Systeme dient der Tetraphenylmethan-Kern (Td). Eine zusätzliche Ausweitung der Modifikationen, hin zu anderen Kernen oder Arm-verlängerten Verzweigungsbausteinen hätte die Auswertung der Nettoeffekte erschwert und den Umfang dieser Arbeit unzweckmäßig erhöht.

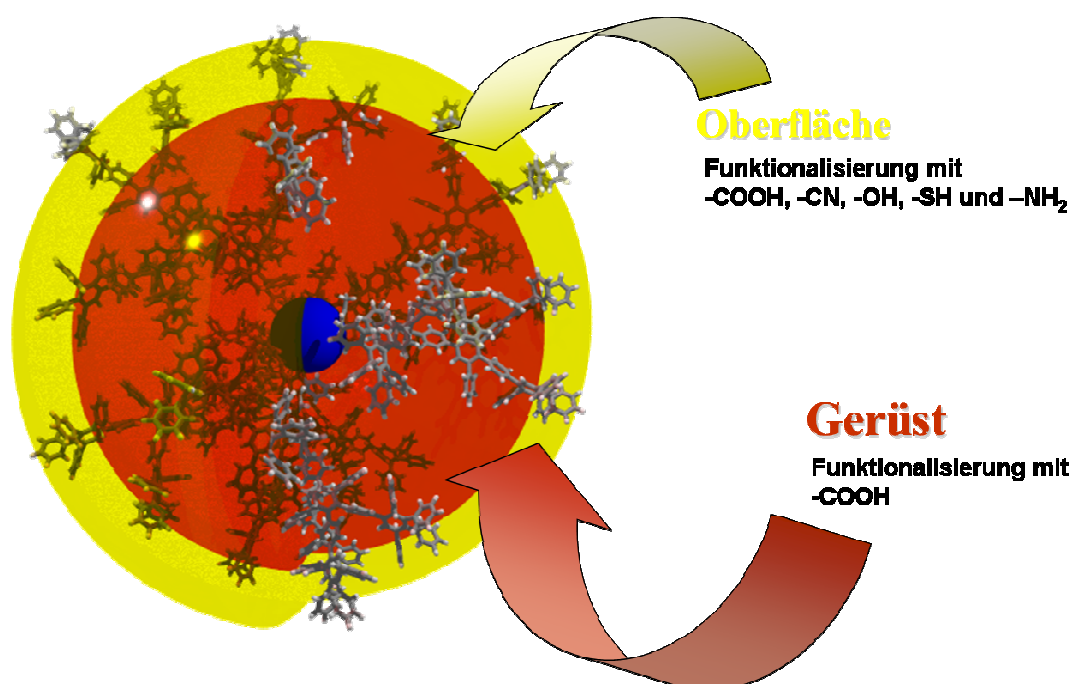


Abbildung 22: Bisher durchgeführte Funktionalisierungs-Varianten  
(Quelle: Polyphenylendendrimer-Vortrag 2005 Müllen K.)

Um den Vorteil des monodispersen Charakters der Dendrimere als selektive Wirt-Struktur besser einschätzen zu können, wurden zusätzlich hyperverzweigte Polyphenylen-Polymere dargestellt, die aufgrund ihrer hohen Struktur-Analogie eine Evaluierung erlauben.

Der Vergleich zwischen den monodispersen dendritischen Systemen und den hyperverzweigten Polymeren soll nicht nur die entscheidenden strukturellen Vorteile der Polyphenylendrimere aufzeigen, sondern vielmehr eine differenziertere Betrachtung der unterschiedlichen Wirt-Gast-Wechselwirkungen ermöglichen. In diesem Zusammenhang können speziell die Beiträge der formstabilen internen Hohlräume, das Hauptmerkmal der Polyphenylendrimere, zur Gesamtaffinität gegenüber den verschiedenen Liganden näher beleuchtet werden. Die Auswahl der, in dieser Arbeit getesteten Liganden beschränkt sich da-

bei nicht nur auf Exotika wie Sprengstoffe, sondern umfasst hauptsächlich gängige Industriechemikalien. Besonders der Analytik von BTX-Aromaten kommt in heutiger Zeit aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens in allen Industrienationen eine hohe Bedeutung zu.

Aufgrund der systematischen Untersuchungen neuartig synthetisierter dendritischer Strukturen sowie analoger hyperverzweigter Polymere mit ausgewählten realistischen Liganden soll so ein tieferes Verständnis für die verantwortlichen Mechanismen der supramolekularen Chemie geschaffen werden.

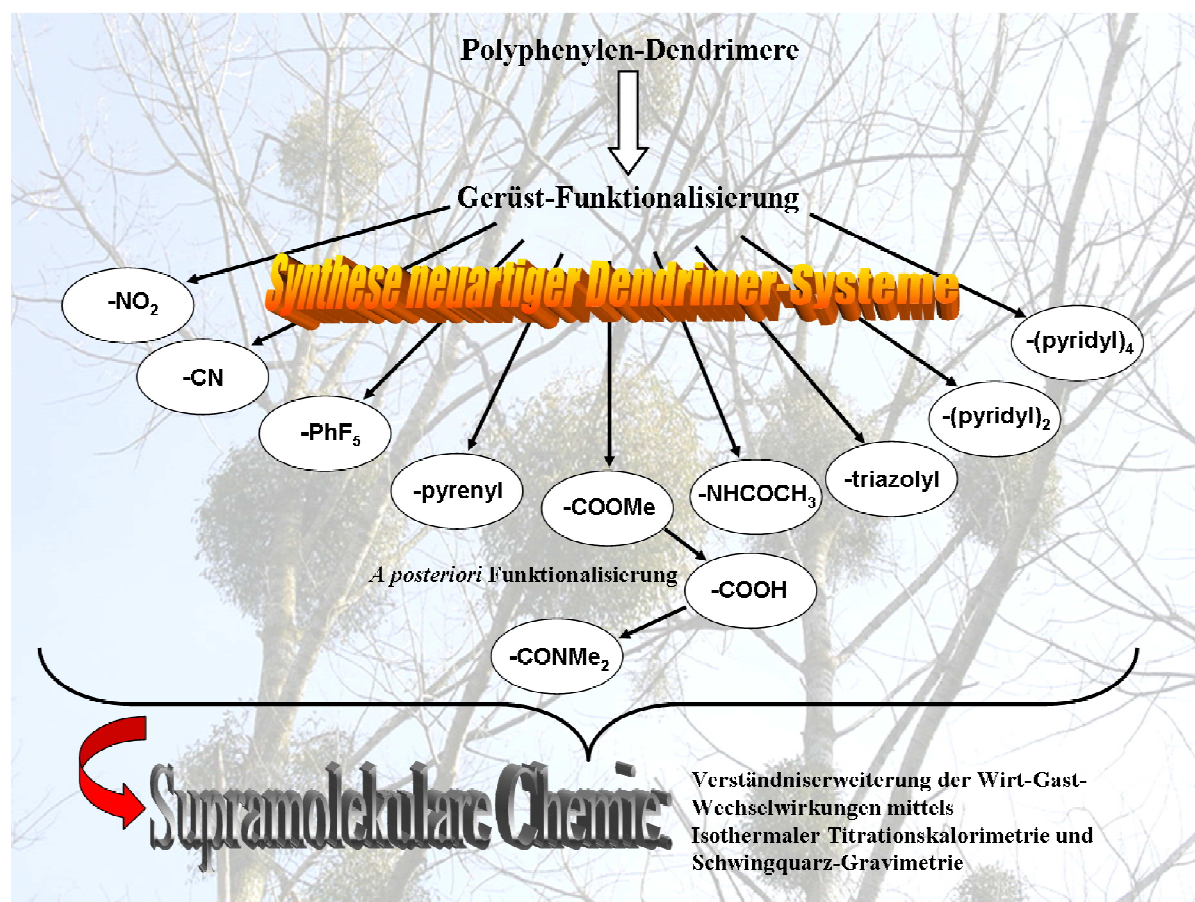


Abbildung 23: Graphische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit

## 2 HAUPTTEIL

---

### 2.1 Synthese neuartiger Polyphenylendendrimere

Da die neuen dendritischen Systeme eine Differenzierung der verschiedenen Effekte, die bei der Interaktion zwischen Dendrimer und dem Liganden existieren, ermöglichen sollen, wurden Polyphenylendendrimere mit unterschiedlichen Eigenschaften synthetisiert. Diese lassen sich anhand der möglichen Wechselwirkungen grob in drei Klassen einteilen:

- Aprotisch-polare Systeme mit Nitro-, Cyano- und Pentafluorophenyl-Gruppen
- Protisch-polare Systeme mit Acetamid-, Carboxy-, Pyridin- und Triazol-Gruppen
- Kavitätsverkleinerndes (aprotisch-unpolar) System mit Pyren-Einheiten

Die stark elektronenziehenden Substituenten (-NO<sub>2</sub>, -CN und -F) führen zu einer Polarisierung der Bindungselektronen und folglich aufgrund ihrer Stärke zu einem Elektronendefizit im gesamten aromatischen System. Dies ermöglicht in der Gesamtheit einen deutlichen Zuwachs an Wechselwirkungen, da sich zu den bereits vorhandenen van der Waals-Wechselwirkungen durch die gesteigerte Polarität elektrostatische Effekte wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie zusätzlich  $\pi$ -Stapfeffekte addieren. <sup>[36]</sup>

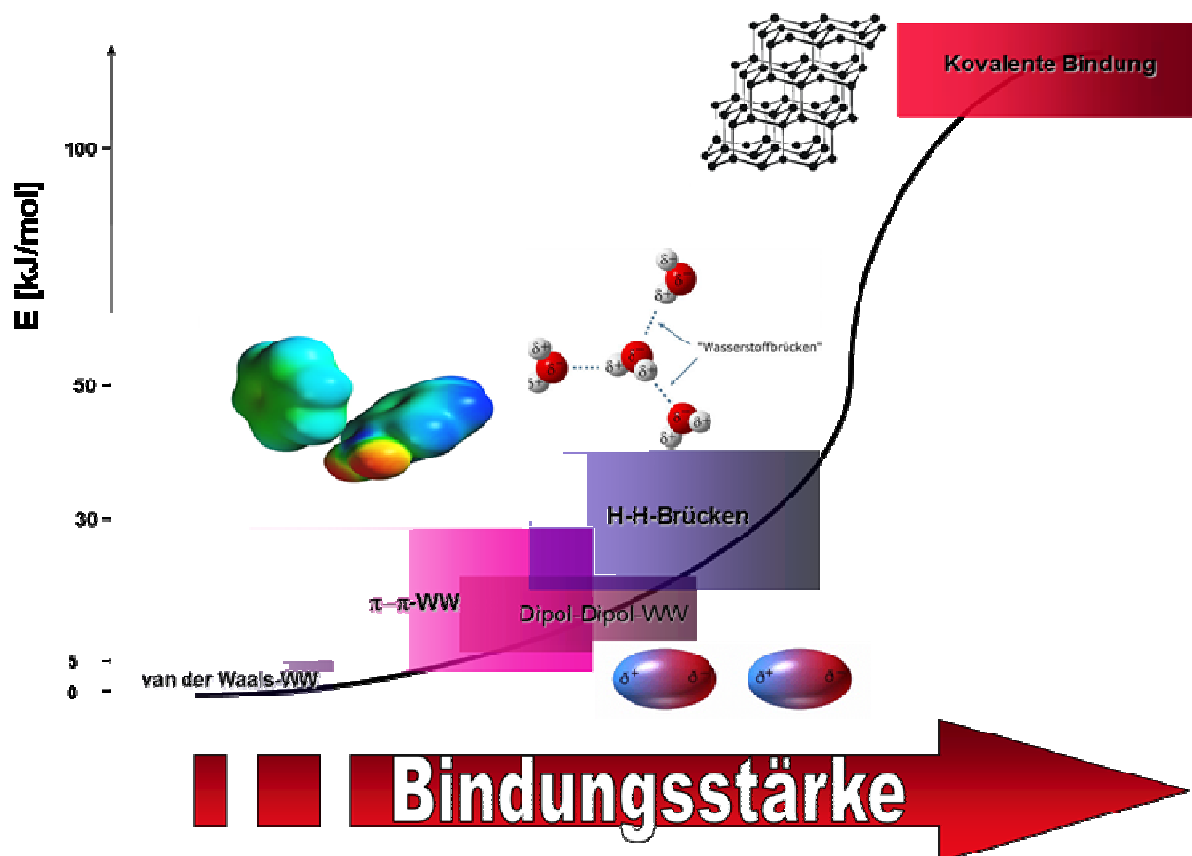


Abbildung 24: Stärke chemischer Bindungen bzw. Wechselwirkungen

Die zweite Klasse der protisch-polaren Substituenten besitzt neben einem ausgeprägten polarisierenden Charakter zusätzlich die Möglichkeit, mittels ihrer Hetero-Atome als Protonenakzeptoren (im Fall der Acetamido- bzw. Carboxy-Funktion auch als Protonen-Donor) zu fungieren und verstärkt Wasserstoffbrücken auszubilden. Dadurch soll eine differenzierte Verstärkung der potentiellen Wechselwirkungen mit Ligand-Molekülen erreicht werden.

Der Kavitäts-bedingte Bindungsmechanismus soll mittels des Pyren-dekorierten Systems überprüft werden. Die sterisch anspruchsvollen Pyren-Reste bedingen hierbei eine räumliche Reduzierung der inneren Hohlräume. Aufgrund des apolaren Charakters des Pyrens weist das dargestellte System, soweit es die intermolekularen Wechselwirkungen betrifft, eine hohe Struktur-Analogie zu den unfunktionalisierten Polyphenylendendrimern auf.

Vereinfacht lässt sich die Darstellung eines funktionalisierten Polyphenylendrimers in zwei Stufen beschreiben: Zuerst wird die funktionelle Gruppe mittels des funktionalisierten Acetons in den Verzweigungsbaustein oder auch Cyclopentadienon eingeführt. Nach erfolgreicher Synthese dieses Wachstumsbausteines wird in iterativen Schritten, Wachstumsreaktion und Entschützungsreaktion, das Dendrimer schalenweise (divergent) aufgebaut (siehe Abbildung 25).

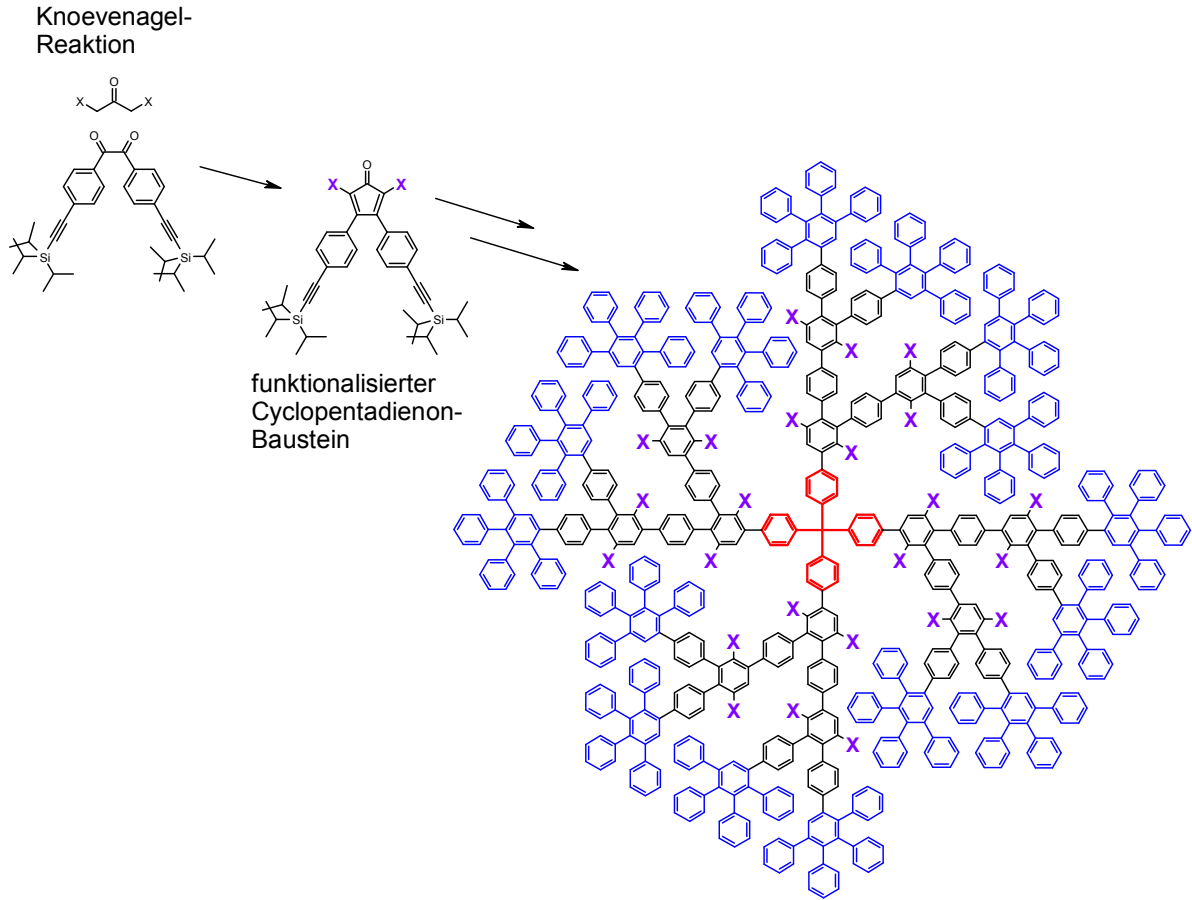


Abbildung 25: Schematisierte Synthese eines funktionalisierten Polyphenylendrimers



## 2.2 Darstellung aprotisch-polarer Polyphenylendendrimer-Systeme

### 2.2.1 Synthese der substituierten Dibenzylketone (14-16)

Essentiell für die Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen ist die Einführung der verschiedenen Funktionalitäten. Bei den meisten Systemen wird diese Funktionalisierung bereits auf Stufe des Acetons (vor der *Knoevenagel*-Kondensation) vollzogen.

Dazu wurde in der Vergangenheit die Darstellung mittels Eisenpentacarbonyl nach *R. G. Potter* verwendet (siehe Abbildung 26). Aufgrund mäßiger Ausbeuten (31 %) und der problematischen Handhabung wurde nach einer alternativen Darstellungsmethode gesucht. [37, 38,39]

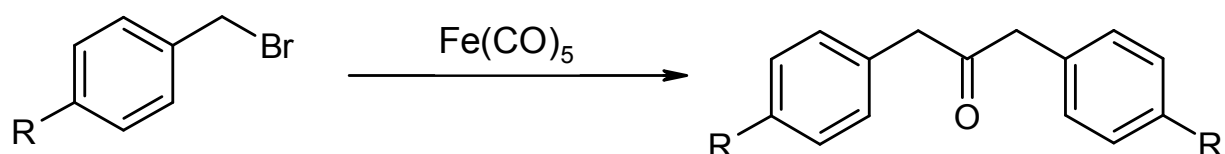


Abbildung 26: Synthesemethode mittels Eisen(pentacarbonyl)

In einer Veröffentlichung von *Resendiz et al.* aus dem Jahr 2004 wird erstmals eine andere Reaktion zur Synthese von Dibenzylketonen erwähnt. Dazu wird die dementsprechend substituierte Phenyllessigsäure zu einer Lösung von DCC/DMAP getropft (siehe Abbildung 27). [40].

Diese Methode liefert gute Ausbeuten bei gleichzeitig leichter Abtrennung der anfallenden Nebenprodukte (DCU) und findet aus diesem Grund für die nachfolgende Synthese der gewünschten Ketone (**14 – 16**) Anwendung.

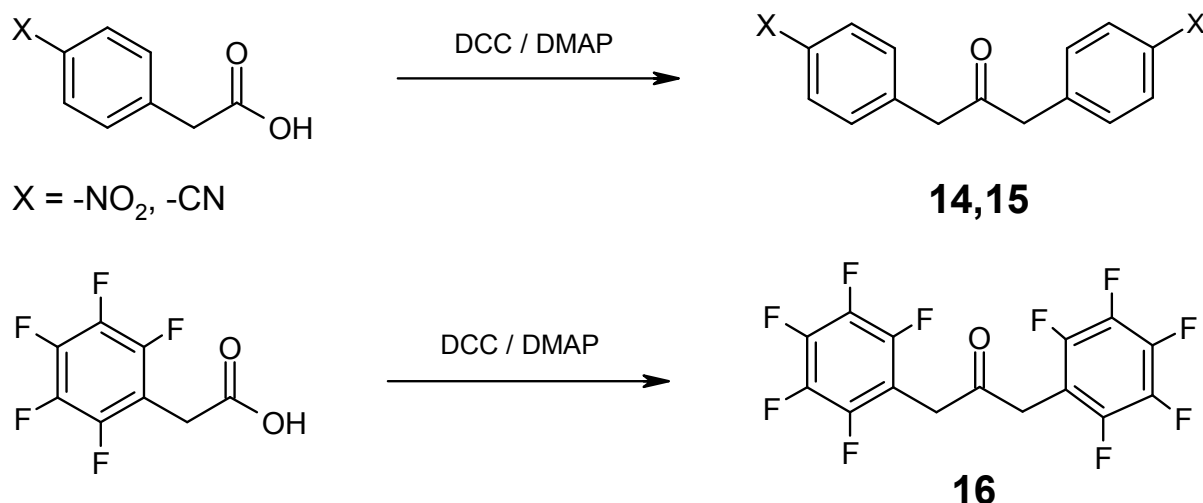


Abbildung 27: Darstellung der funktionalisierten Ketone (**14 - 16**)

Die ablaufende Reaktion weist eine hohe Analogie zur *Steglich*-Veresterung auf. <sup>[41]</sup> Dabei erfolgt im ersten Schritt der nucleophile Angriff des Carboxylats an das *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), wodurch als Intermediat der entsprechende *O*-Acyloisoharnstoff gebildet wird. Im nächsten Schritt wird ein weiteres Säuremolekül an die „aktivierte“ Carbonylgruppe dieser Zwischenstufe addiert. Die Addition wird dabei von einer simultanen Abspaltung von *N,N*-Dicyclohexylharnstoff und Kohlendioxid begleitet (siehe Abbildung 28). Die Ketone **14** - **16** können in Ausbeuten von 35 – 40 % dargestellt werden. Das mitgebildete DCU fällt aufgrund seiner schlechten Löslichkeit (in DCM) als Nebenprodukt aus der Reaktionslösung aus und kann so leicht mittels Filtration abgetrennt werden.

Zur Aufreinigung des Produkt-Gemisches werden mittels Säulenchromatographie die enthaltenen Edukt-Anteile abgetrennt. Die relativ niedrige Ausbeute erklärt sich durch die Tatsache, dass für ein entstandenes Produktmolekül zwei Phenyllessigsäure-Moleküle verbraucht werden. Somit kann eine Ausbeute von maximal 50 % erhalten werden.

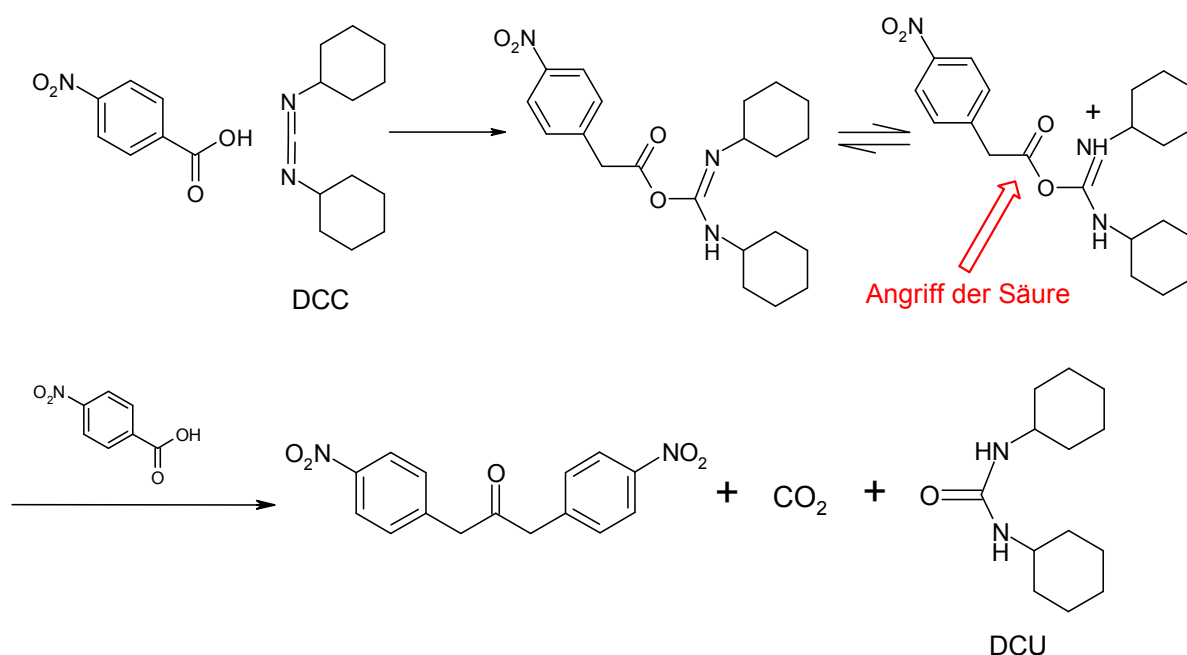
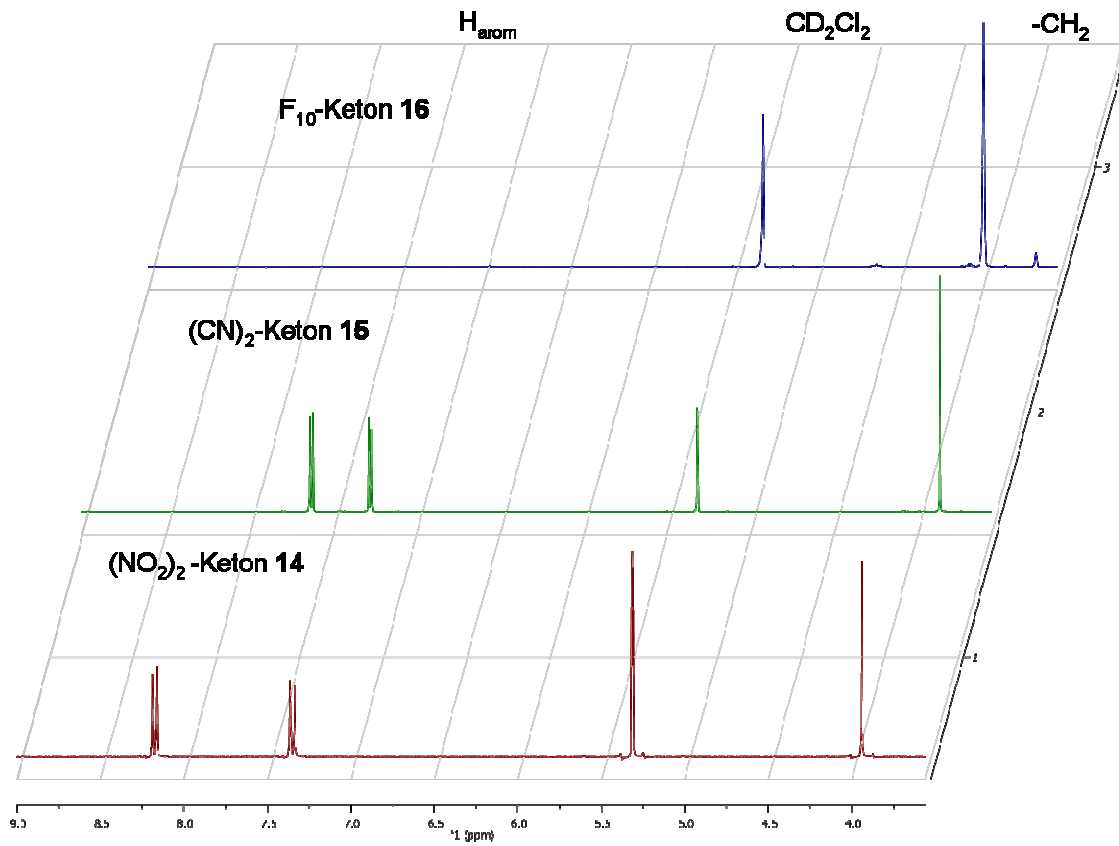


Abbildung 28: Reaktionsmechanismus der Dibenzylketon-Bildung

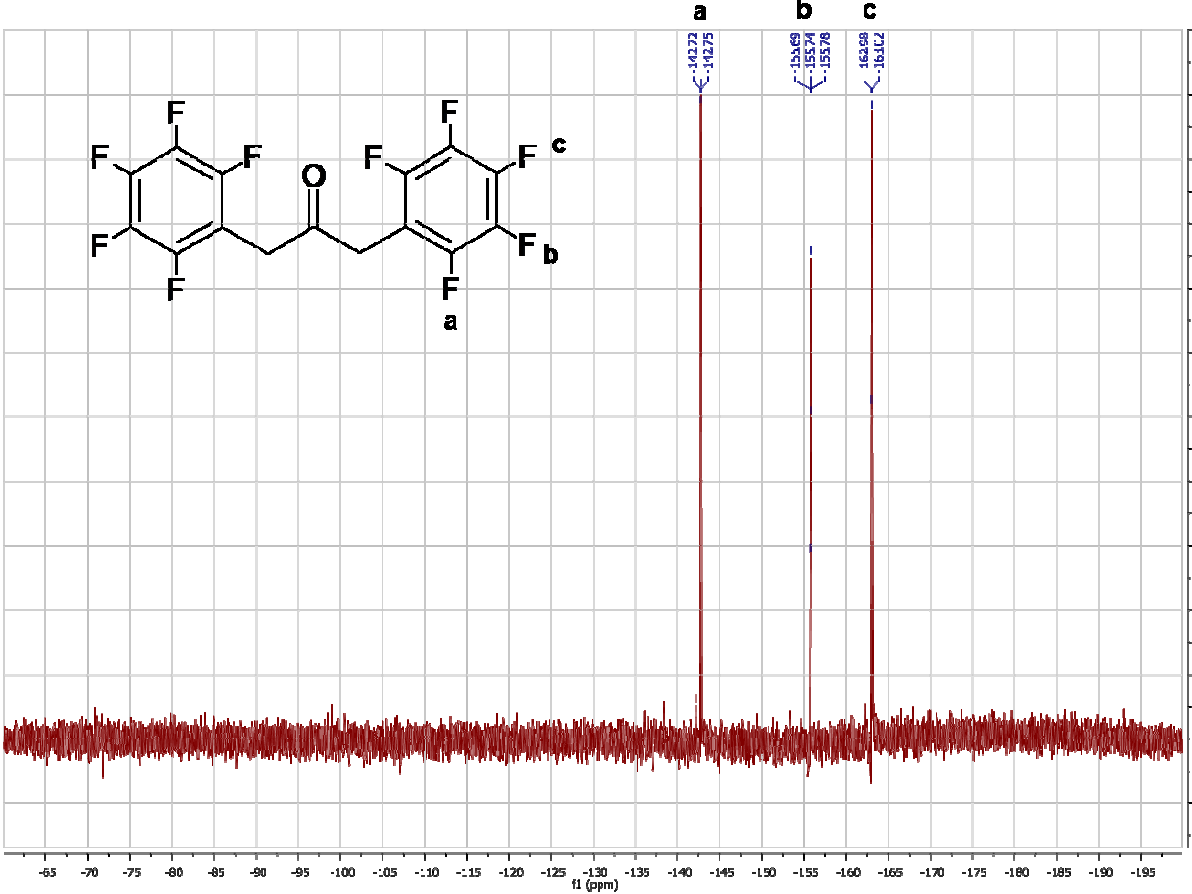
Die erhaltenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegen die Analogie der polaren Charaktere der dargestellten Ketone (**14** - **16**). Die H-Signale der Methylen-Gruppen bzw. der aromatischen Systeme werden durch die stark elektronenziehenden Substituenten tieffeldverschoben.

Dabei differieren die Signale der drei Verbindungen im Vergleich zum komplett unsubstituierten Molekül (Diphenylaceton) um ca. 1 ppm. Die Elektronendichte der aromatischen Systeme wird durch die Nitro-Substituenten im Verhältnis am meisten beeinflusst, wodurch die aromatischen Dupletts nach 7.41 ppm bzw. 8.21 ppm verschoben werden (siehe Spektrum 1). Da sich die Analytik von perfluorierten aromatischen Verbindungen aufgrund der fehlen-

den aromatischen Protonen problematisch gestaltet, wird zur Überprüfung der erhaltenen Produkte die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie hinzu gezogen (siehe Spektrum 2).



Spektrum 1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der substituierten Dibenzylketone (**14-16**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



Spektrum 2: <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des Perfluor-Acetons (16) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (474MHz)

### 2.2.2 Synthese der substituierten Cyclopentadienon-Verzweigungsbausteine

Eine spezielle Form der Aldol-Kondensation wurde 1894 von *Knoevenagel* publiziert. <sup>[42]</sup> Dabei wurde basenkatalysiert (mittels primärer oder sekundärer Amine) Benzaldehyd (**17**) mit der „aktivierten“ Methylene-Gruppe eines Malonsäure-Diesters **18** kondensiert (siehe Abbildung 29).

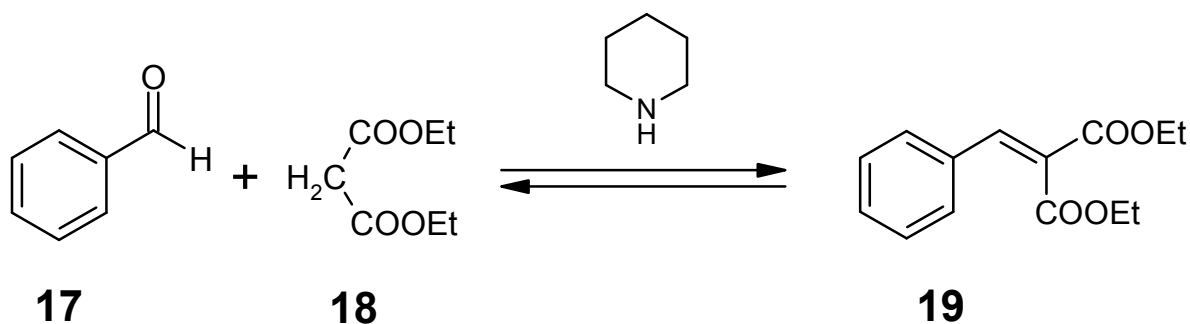


Abbildung 29: Synthese des Zimtsäure-Diethylesters (**19**) nach *Knoevenagel*

Geringfügig modifiziert bildet diese Reaktion den Schlüssel zur Darstellung der funktionalisierten Cp-Verzweigungsbausteine.

Dabei wird das funktionalisierte Dibenzylketon mit 4,4'-Di-(Triisopropylsilyl)ethinylbenzil unter Zugabe von Kaliumhydroxid in Ethanol unter Rückfluss gekocht. Neben dem gewünschten Hauptprodukt bildet sich eine geringe Menge des einseitig dehydratisierten Cyclopentenolons (siehe Abbildung 30).

In früheren Publikationen von *R. E. Bauer* wurde das Reaktionsgemisch in einer Folgereaktion durch Zugabe von Essigsäureanhydrid mit katalytischen Mengen von konz. Schwefelsäure umgesetzt. <sup>[43]</sup> Nach zahlreichen Versuchen, diese Methode auch bei den in dieser Arbeit dargestellten Verzweigungsbausteinen anzuwenden, wurde letztendlich ganz darauf verzichtet. Da in vielen Fällen die funktionellen Gruppen gegenüber diesen harschen Bedingungen nur eine mäßige bis geringe Stabilität zeigen, wird eine Darstellung ohne zusätzliche Dehydratisierungsreaktion bevorzugt. Die geringen Mengen des anfallenden Cyclopentenolons können in den meisten Fällen gut mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden. Auch im Falle einer nicht absoluten Aufreinigung des Hauptproduktes führten die Spuren des enthaltenen Cyclopentenolons nicht zu einer Beeinträchtigung der nachfolgenden Diels-Alder-Reaktion.

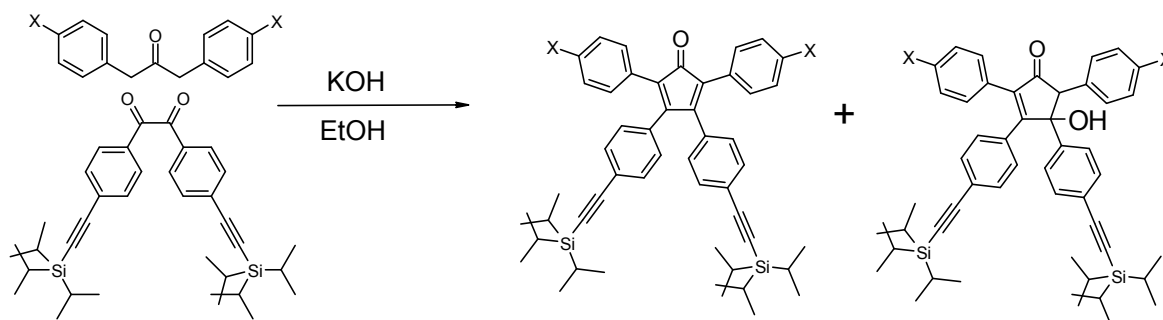
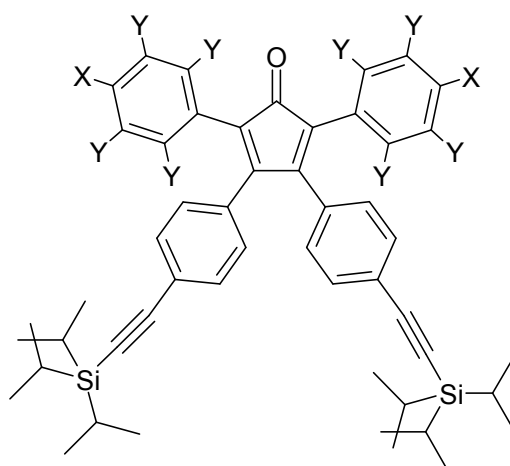


Abbildung 30: Allgemeine Darstellung des funktionalisierten Cyclopentadienons und mitgebildetes Cyclopentenolon

Alle drei Cyclopentadienonbausteine (**20** - **23**) können mittels *Knoevenagel*-Kondensation mit Ausbeuten zwischen 63 – 70 % dargestellt werden (siehe Abbildung 31). Nach mehrmaliger Extraktion mit Wasser (zur Entfernung des Kaliumhydroxids) wird das Reaktionsgemisch mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: DCM / Petrolether) aufgereinigt.

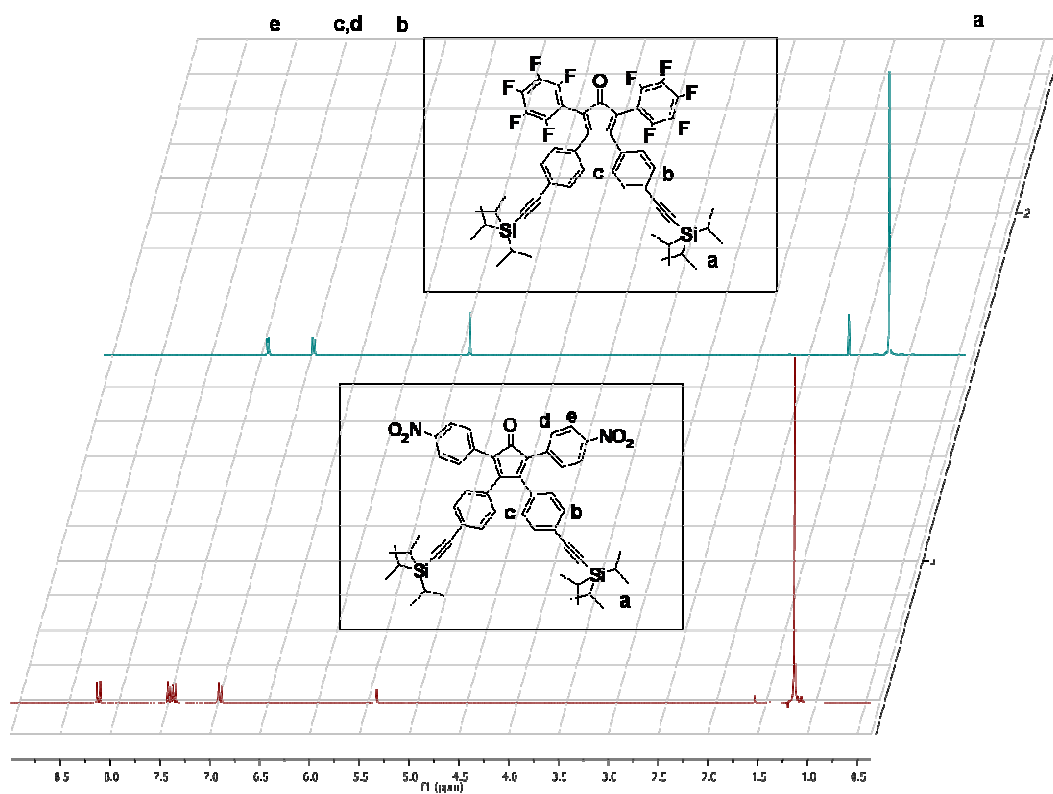


- 20** X = -NO<sub>2</sub> Y = H  
**21** X = -CN Y = H  
**22** X = F Y = F

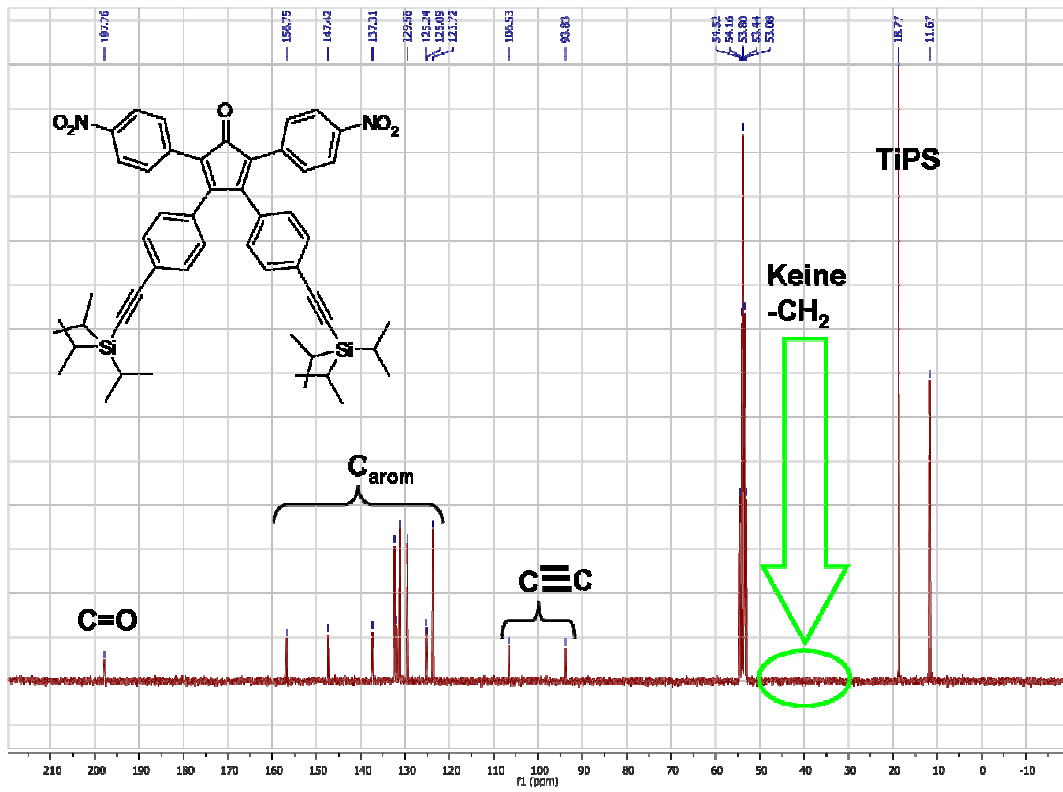
Abbildung 31: Synthetisierte Cyclopentadienon-Bausteine (**20** - **22**)

Die beigefügte <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Analytik belegt die Reinheit und Existenz der gewünschten Verzweigungsbausteine. Es können keine „Fremd-Signale“ des Eduktes **16** detektiert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die verschiedenen Kopplungsmuster des nitrierten und des perfluorierten Bausteins **20** / **22** im direkten Vergleich sichtbar (siehe Spektrum 3). Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt aufgrund der fehlenden Methylen-Signale (30 – 50 ppm) die Vollständigkeit der *Knoevenagel*-Reaktion an (siehe Spektrum 4). In Analogie zum <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gibt auch das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum die komplette Kondensation zum perfluor-

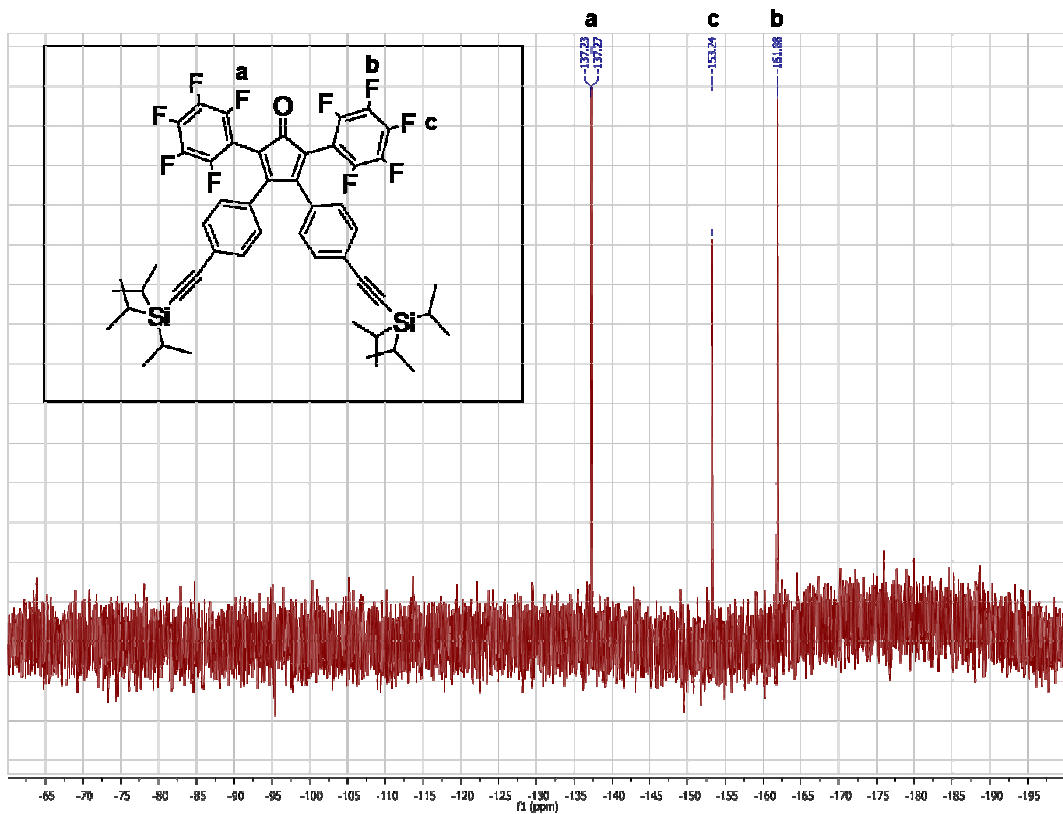
rierten Cyclopentadienon **22** wieder. Es sind genau drei Signale der am aromatischen System beteiligten Fluor-Atome zu erkennen (siehe Spektrum 5).



Spektrum 3: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der substituierten Cyclopentadienone (**20/22**) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



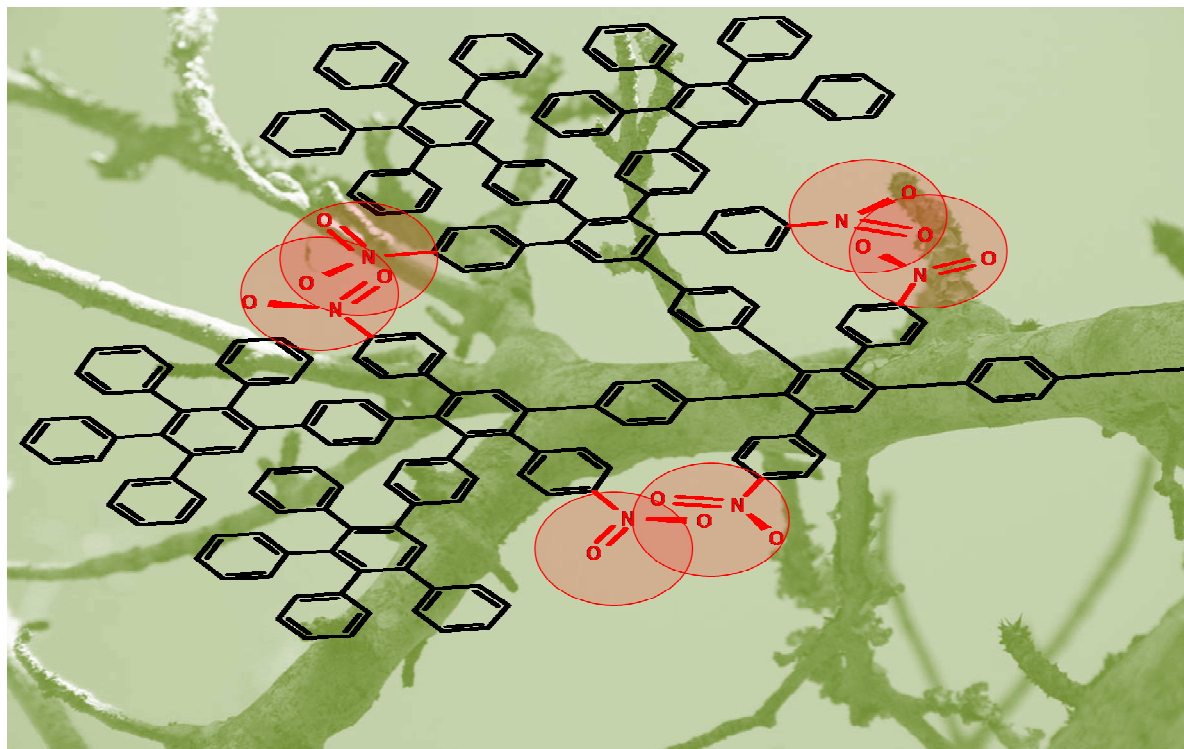
Spektrum 4: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums des Verzweigungsbausteins **20** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Spektrum 5: <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des substituierten Cyclopentadienons (**22**) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (474 MHz)



## 2.3 Iterativer Aufbau der funktionalisierten Polyphenylendendrimer-Systeme



### 2.3.1 Das nitrierte Polyphenylendendrimer

Analog dem in der Einleitung bereits erwähnten divergenten Syntheseprotokoll beginnt der Aufbau mit der vierfachen Reaktion des Bausteines **20** mit dem Tetrakis-(4-ethinylphenyl)methan-Kern. Das dabei gebildete  $\text{TdG}_1(\text{NO}_2)_8\text{TiPS}_8$  kann nach vollständiger Reaktion in Methanol ausgefällt werden (Ausbeute 83 %). Nach mehrfachen Umfällen wird der TiPS-geschützte Dendrimer erster Generation mittels TBAF in THF zu Verbindung **23** entschützt. Die Entschützungsreaktion verläuft mit 1eq TBAF pro TiPS-Gruppe bei RT innerhalb von Minuten in sehr hoher Ausbeute (>90 %). Nun ergeben sich zwei mögliche Syntheseschritte: Entweder kann das Dendrimer **23** mit Tetraphenylcyclopentadienon in einer erneuten *Diels-Alder*-Reaktion zum Dendrimer der zweiten Generation **24** „geschlossen“ werden oder ein weiterer Ausbau der zweiten funktionalisierten Schale mittels des Verzweigungsbausteins **20** zu  $\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_{24}\text{TiPS}_{16}$  erfolgen (siehe Abbildung 32). Das Dendrimer **24** wird mehrmals in Methanol umgefällt, bis der erhaltene farblose Feststoff keine Rückstände des Verzweigungsbausteins **20** mehr aufweist (Ausbeute 84 %).

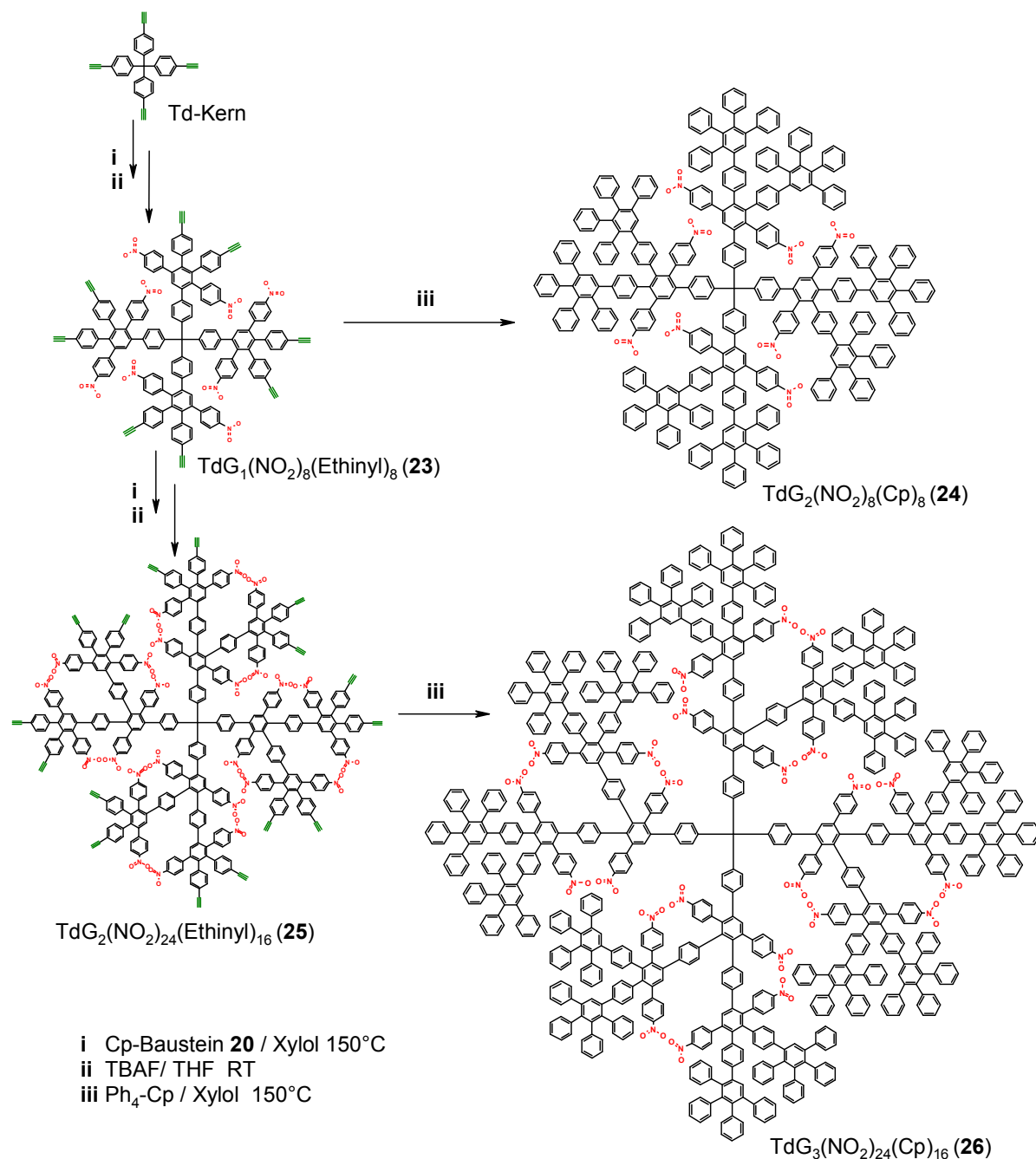
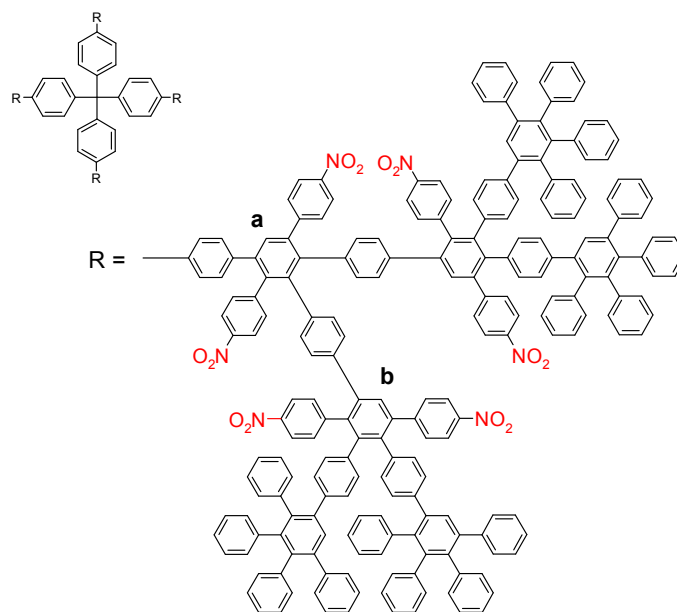
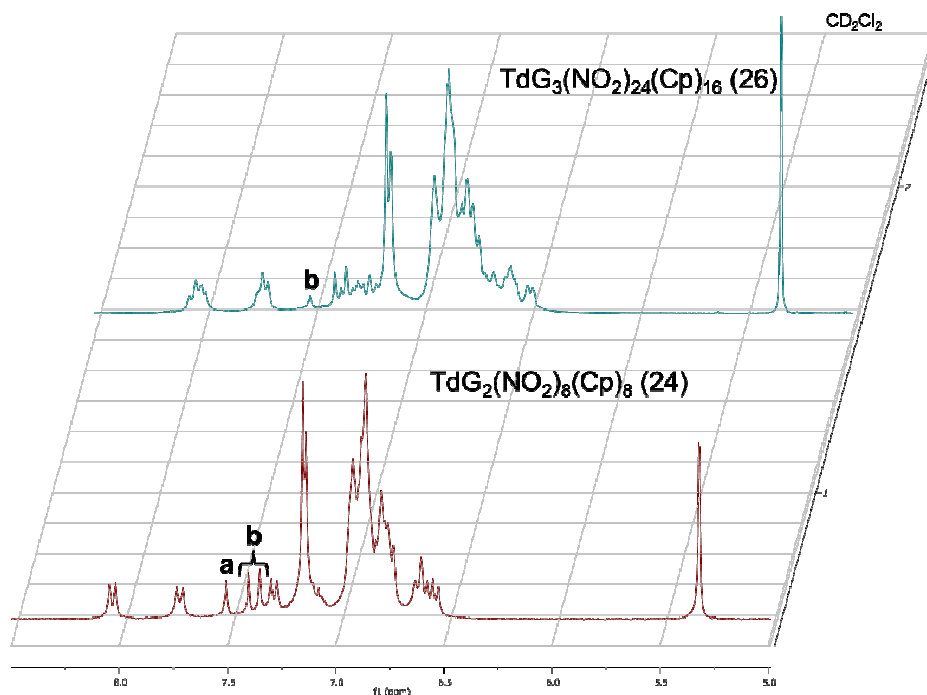


Abbildung 32: Divergente Synthese der Polyphenylendrimere mit inneren Nitro-Funktionen

Im Falle des weiteren Aufbaus des Dendrimers wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung erneut mittels TBAF eine Entschützung der Ethynyl-Funktionen erreicht, wodurch sich die Darstellung der Verbindung **25** ergibt. Durch Einsatz von Tetraphenylcyclopentadienon wird in der darauf folgenden *Diels-Alder*-Reaktion der Aufbau einer unfunktionierten Außenschale zum Dendrimer der dritten Generation **26** realisiert (Ausbeute 74 %). Das Rohprodukt **26** wird mehrmals aus Petrolether gefällt, bis kein Verzweigungsbaustein **20** mehr nachgewiesen werden kann (FD-Massenspektroskopie).

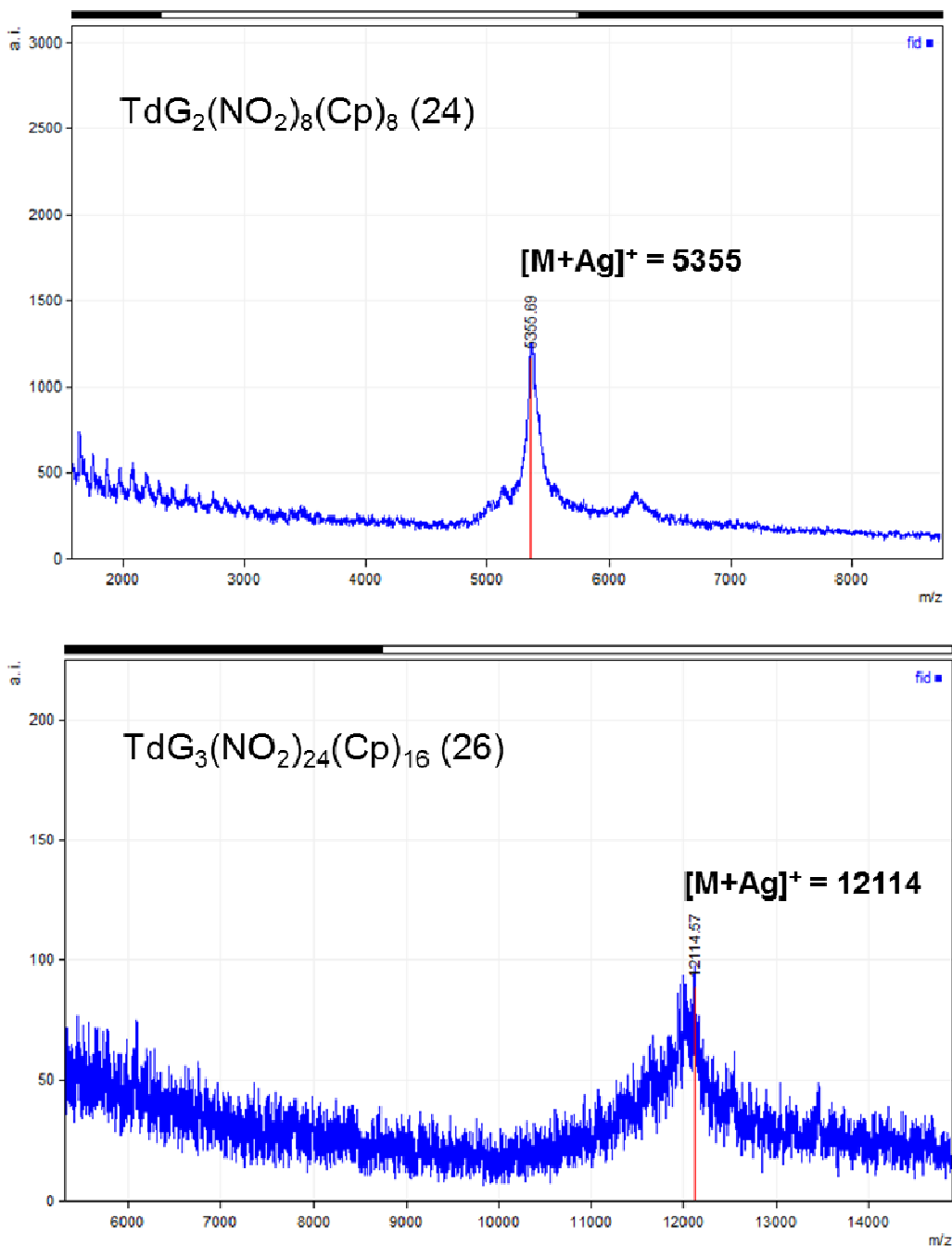
Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Endstufen **24** und **26** liefern aufgrund ihrer Strukturanalogie sehr ähnliche Signale. Die Polarisation des aromatischen Systems durch die Nitro-Gruppen führt zu einer Verschiebung bzw. Überlagerung der aromatischen Signale, wodurch die Generations-Protonen im Falle des  $\text{TdG}_3(\text{NO}_2)_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**26**) nicht mehr als eindeutig abgegrenzte Signale erkennbar sind. Aufgrund der sterischen Hinderung der Dendronen untereinander kommt es zur Anisochronie der eigentlich chemisch äquivalenten Protonen **b** im  $\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_8(\text{Cp})_8$  (**24**) (siehe Spektrum 6). Daher sind zwei unterschiedliche Singulett-Signale für das Proton **b** sichtbar.



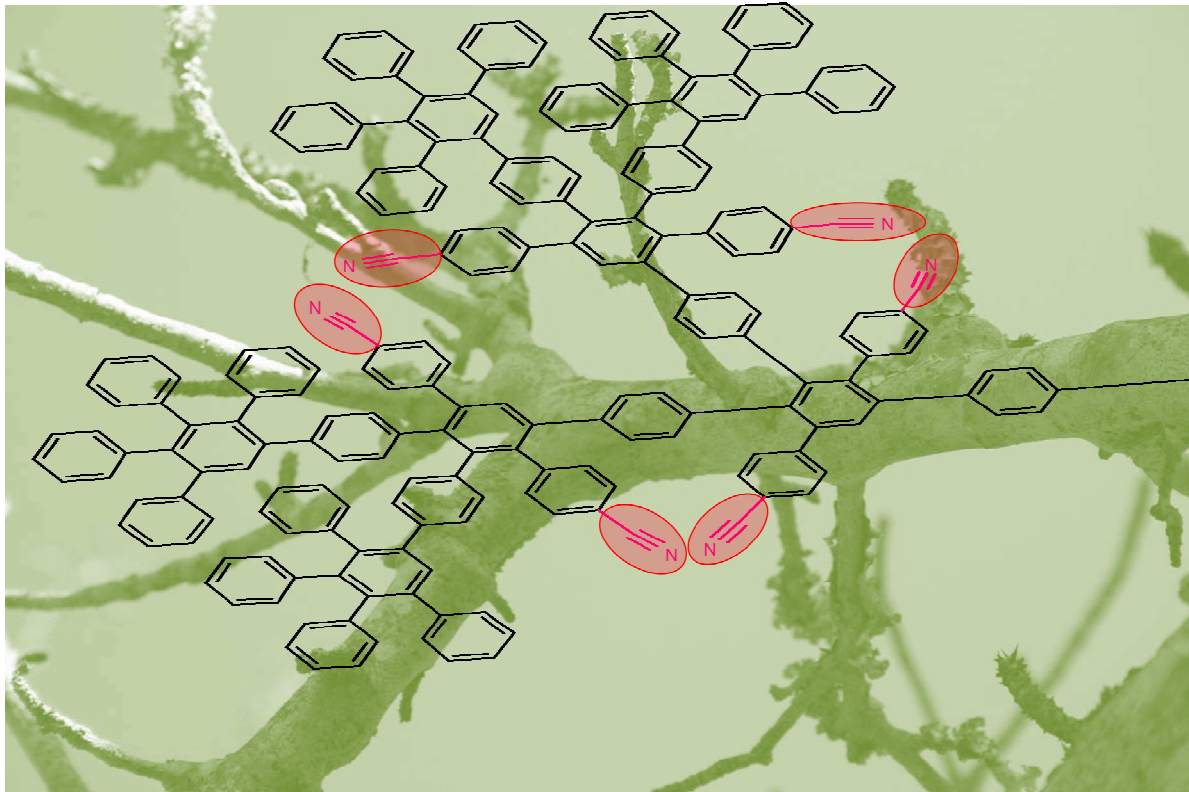
Spektrum 6:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polyphenylendrimere  $\text{TdG}_3(\text{NO}_2)_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**26**) und  $\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_8(\text{Cp})_8$  (**24**) (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 300MHz)

Das innerste Generations-Proton **a** kann im System des  $\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_8(\text{Cp})_8$  (**24**) klar identifiziert werden.

Die MALDI-TOF-Analytik der Nitro-funktionalisierten Polyphenylendendrimere ergibt auf jeder Stufe der Synthese klar definierte Produkt-Signale des entsprechenden Dendrimers. Die beste Detektierbarkeit wird durch Zugabe von Silber- bzw. Kalium-Trifluoracetat zum Probenmaterial erreicht (siehe Spektrum 7).



**Spektrum 7:** MALDI-TOF-Spektrum von  $\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_8(\text{Cp})_8$  (**24**) und  $\text{TdG}_3(\text{NO}_2)_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**26**)  
Die gemessenen Signale stimmen mit der Summe der Dendrimere plus einem Silberion überein (Dithranol + Silbersalz).



### 2.3.2 Das Cyano-funktionalisierte Polyphenylendendrimer

Die Dekorierung der Außenschale des Dendrimergerüsts mit Cyano-Funktionen wurde von *C. Hampel* bereits vollzogen. <sup>[44]</sup> Die Zielsetzung dabei war jedoch, die in der Peripherie liegenden Gruppen *a posteriori* zu Carboxy-Gruppen zu hydrolysieren (siehe Abbildung 33). Dadurch wurden Anbindungsmöglichkeiten für verschiedenste Substanzen, wie Proteine oder Farbstoffe, geschaffen. <sup>[45,46]</sup> Die kovalente Anbindung von peripheren Liganden auf der Dendrimer-Oberfläche entspricht dabei einer völlig anderen Zielsetzung.

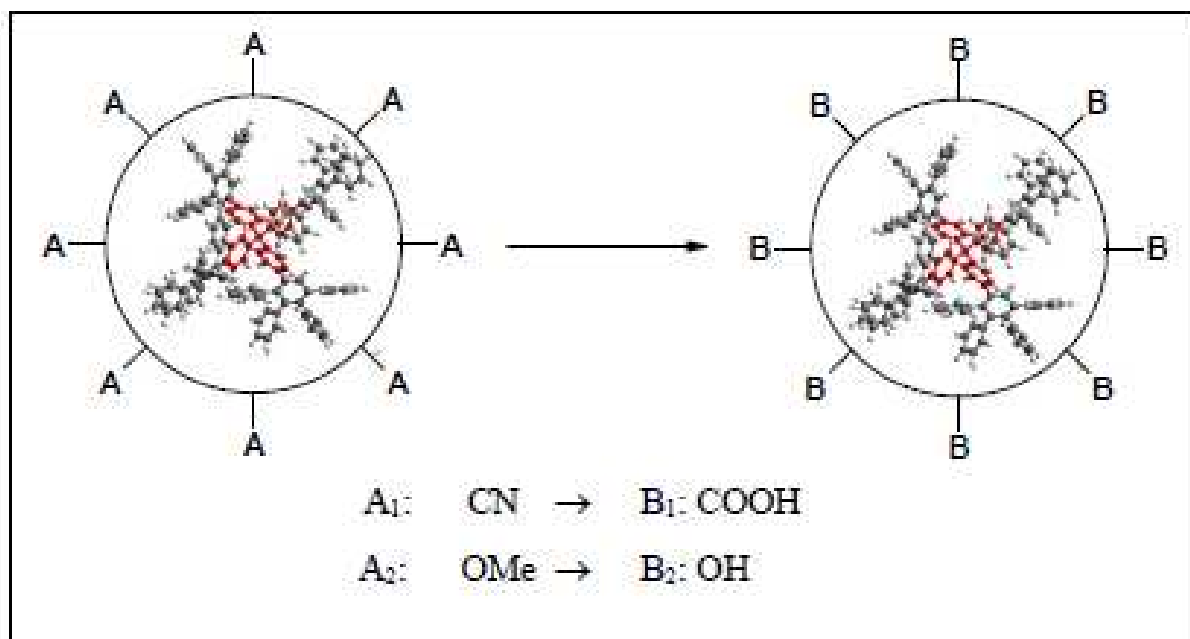


Abbildung 33: Schematische Darstellung *a posteriori*-Umfunktionalisierung des Cyano- bzw. Methoxy-dekorierten Polyphenylendrimers

Die in diesem Abschnitt synthetisierten Dendrimer-Systeme sollen aufgrund der innenliegenden Cyano-Gruppen (elektronenarme  $\pi$ -Systeme) eine Verstärkung der intermolekularen Wechselwirkungen zu den verschiedenen Gast-Molekülen erfahren.

Ähnlich dem im vorherigen Kapitel bereits erwähnten divergenten Syntheseprotokoll beginnt der Aufbau mit der vierfachen Reaktion des Bausteins **21** mit dem Tetrakis-(4-ethinylphenyl)methan-Kern. Das hierbei gebildete  $\text{TdG}_1(\text{CN})_8\text{TiPS}_8$  wird nach kompletter Reaktion in Methanol ausgefällt (Ausbeute 89 %). Nach mehrfachen Umfällen erfolgt die Entschützung des TiPS-geschützten Dendrimers erster Generation mittels TBAF in THF zu Verbindung **27**. Die Entschützungreaktion verläuft mit 1 eq TBAF pro TiPS-Gruppe bei RT innerhalb von Minuten quantitativ (Ausbeute >95 %). Nun ergeben sich zwei mögliche Syntheseschritte: Entweder kann der Dendrimer **27** mit Tetracyanocyclopentadienon in einer erneuten *Diels-Alder*-Reaktion zum Dendrimer der zweiten Generation **28** „geschlossen“ werden oder ein weiterer Ausbau der zweiten funktionalisierten Schale mittels des Verzweigungsbausteins **21** zu  $\text{TdG}_2(\text{CN})_{24}\text{TiPS}_{16}$  erreicht werden (siehe Abbildung 34). Dendrimer **28** wird mehrmals in Petrolether umgefällt, bis der erhaltene farblose Feststoff keine Rückstände (Kontrolle mittels FD-Massenspektroskopie) des Verzweigungsbausteins **21** mehr aufweist (Ausbeute 68 %). Im Falle des weiteren Aufbaus des Dendrimers wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung erneut mittels TBAF eine Entschützung der Ethinyl-Funktionen durchgeführt, wodurch sich die Darstellung der Verbindung **29** ergibt. Durch Einsatz von Tetracyanocyclopentadienon wird in der darauf folgenden *Diels-Alder*-Reaktion der Aufbau einer unfunktionalisierten Außenschale zum Dendrimer der dritten Generation **30** ermöglicht (Ausbeute 64 %).

Das Rohprodukt **30** wird mehrmals aus Petrolether gefällt, bis kein Verzweigungsbaustein **5** mehr nachgewiesen werden kann (FD-Massenspektrometrie).

Die Endstufen **28** und **30** liefern aufgrund ihrer Struktur analogie sehr ähnliche  $^1\text{H-NMR}$ -Signale. Dabei führt die Polarisierung des aromatischen Systems aufgrund der Cyano-Gruppen zu einer Verschiebung bzw. Überlagerung der aromatischen Signale, wodurch die Generations-Protonen, im Falle des  $\text{TdG}_3(\text{CN})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**30**) nicht mehr als eindeutig abgegrenzte Signale identifizierbar sind. Die Generations-Protonen **a** und **b** des  $\text{TdG}_2(\text{CN})_8(\text{Cp})_8$  (**28**) können mittels NMR-Analytik (Integration) zweifelsfrei nachgewiesen werden (siehe Spektrum 8).

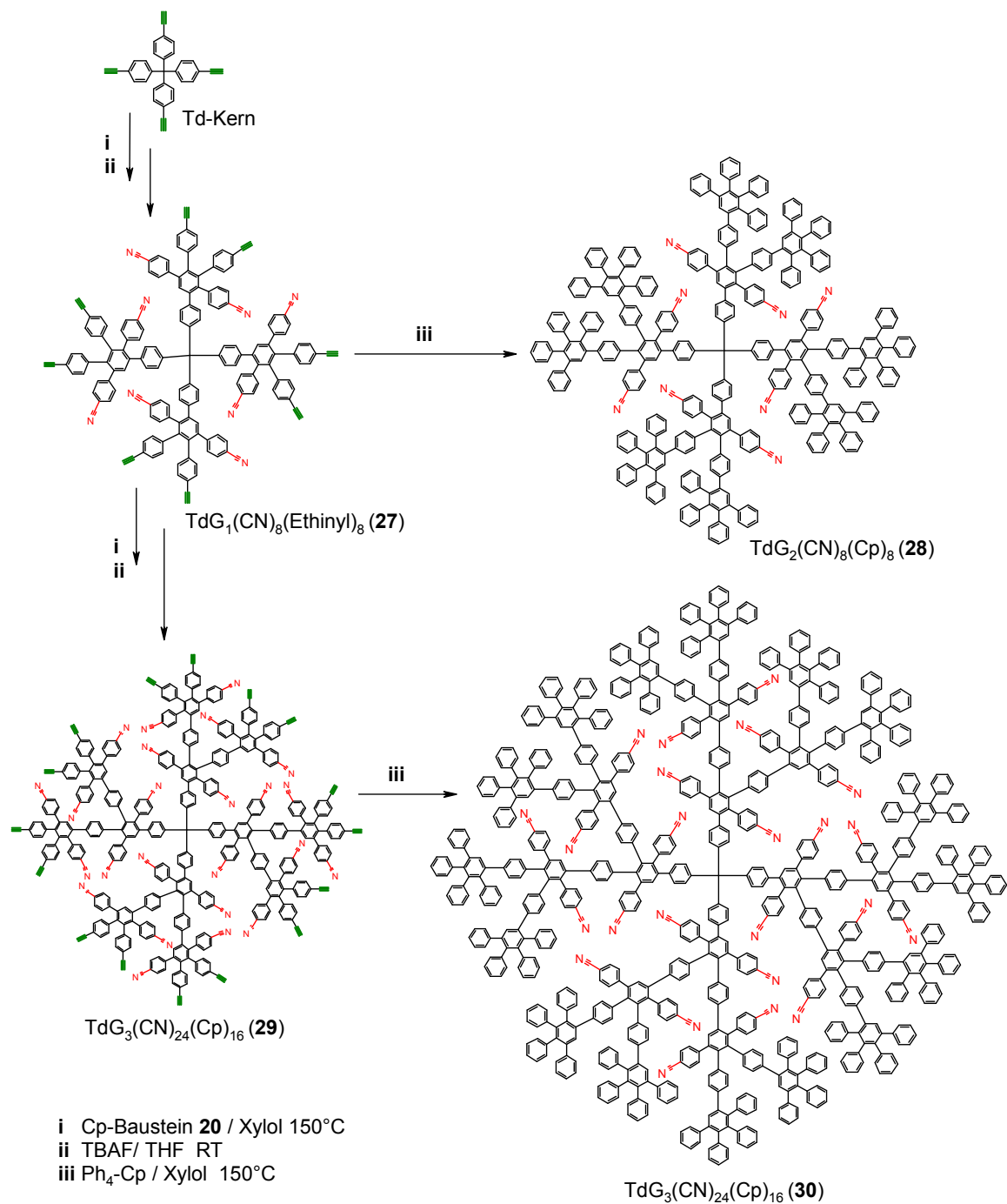
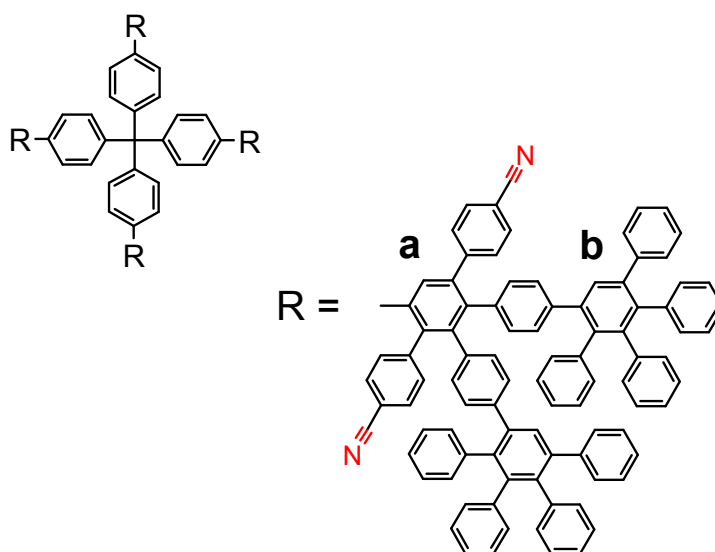
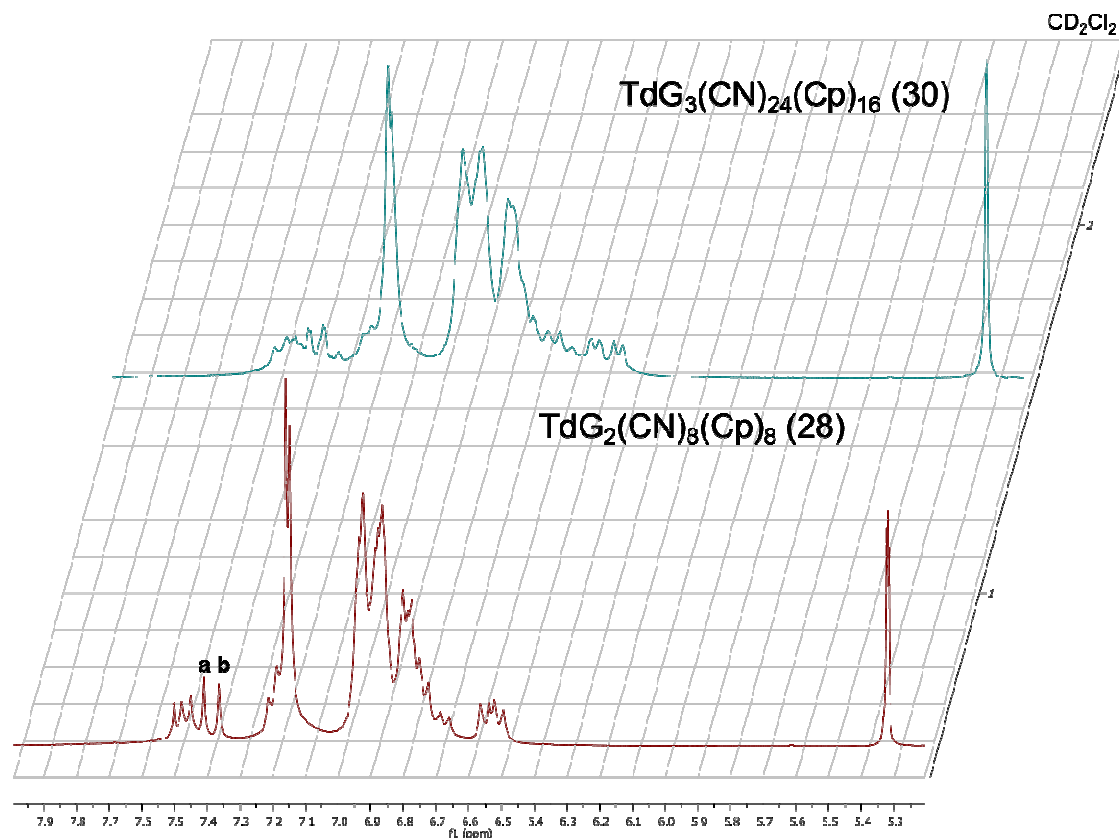


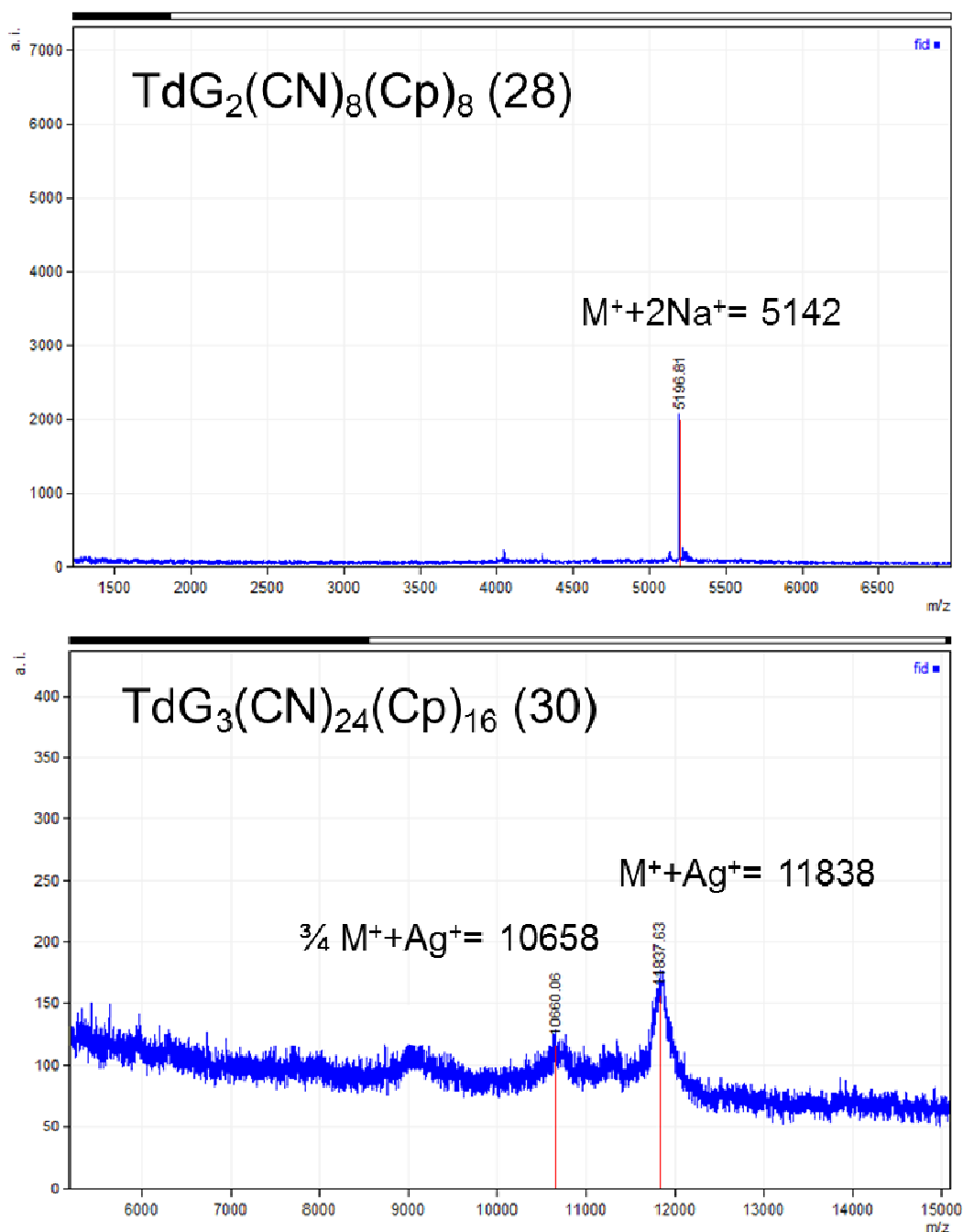
Abbildung 34: Divergente Synthese der Polyphenylendrimere mit inneren Cyano-Funktionen





Spektrum 8:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polyphenylendendrimere  $\text{TdG}_3(\text{CN})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**28**) und  $\text{TdG}_2(\text{CN})_8(\text{Cp})_8$  (**30**) (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 300MHz)

Die zusätzlich durchgeführten MALDI-TOF-Messungen liefern auf jeder Synthesestufe Spektren, welche die Existenz der gewünschten dendritischen Systeme belegen. Die Abwesenheit von Signalen niederer Masse deutet im MALDI-TOF-Spektrum von  $\text{TdG}_2(\text{CN})_8(\text{Cp})_8$  (**28**) auf die vollständige Umsetzung der Reaktanden hin.



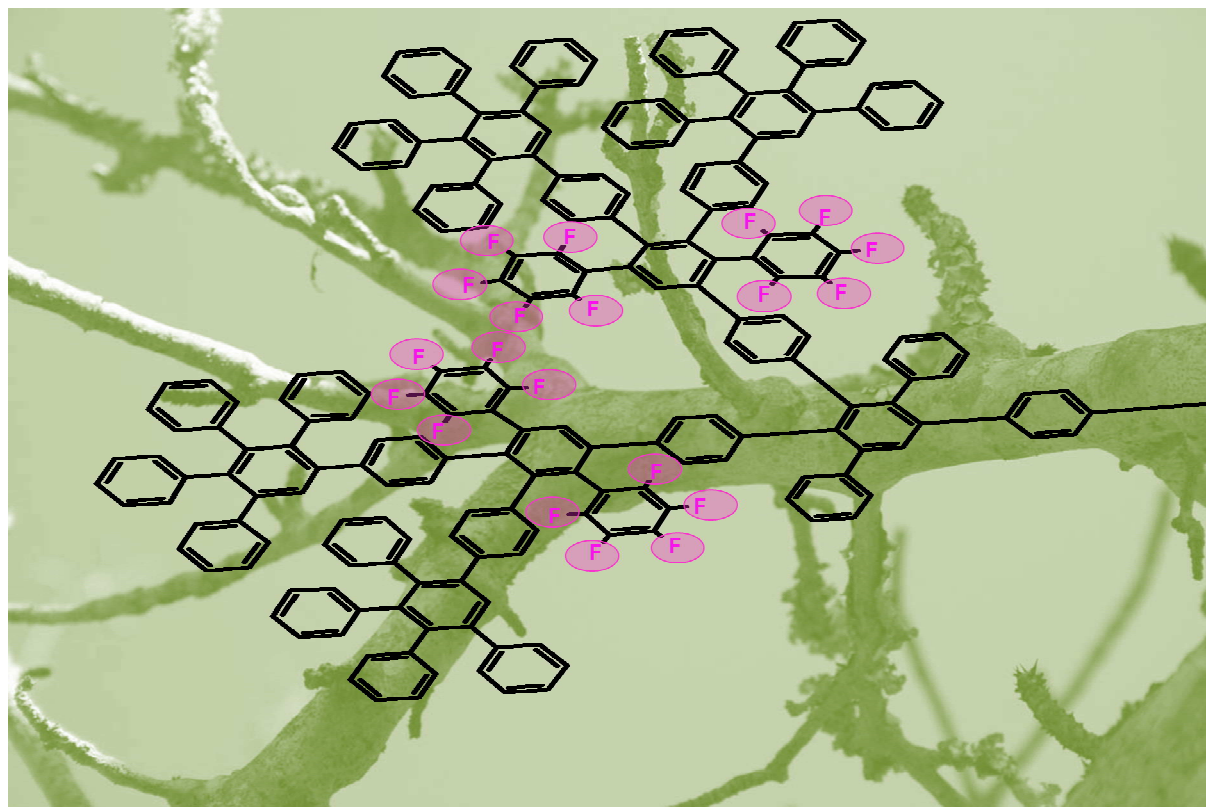
**Spektrum 9:** MALDI-TOF-Spektrum von  $\text{TdG}_2(\text{CN})_8(\text{Cp})_8$  (**28**) und  $\text{TdG}_3(\text{CN})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**30**)  
 Die gemessenen Signale stimmen mit der Summe der Dendrimere plus zwei Natrium-  
 Ionen (**28**) bzw. einem Silber-Ion (**30**) überein (Dithranol + Metallsalz).

Das Spektrum des  $\text{TdG}_3(\text{CN})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**30**) zeigt neben dem gewünschten Produktsignal ( $m/z = 11838$ ) auch noch Signale geringerer Massen ( $m/z = 10658$ ). Dies kann auf die Bildung von Molekül-Fragmenten durch den Laser-Beschuß während der Messung zurückgeführt werden.

Die Größe der angezeigten Masse ( $m/z = 10658$ ) deutet stark auf den Verlust eines kompletten Dendrons hin. Dadurch resultiert ein Signal der Masse des  $\frac{3}{4}$  Dendrimers. Die in der

MALDI-TOF-Spektrometrie erhaltenen Signale entwickeln ihre hier gezeigte Intensität durch Zugabe von Silber- oder Natrium-Trifluoracetat (siehe Spektrum 9).

Da die massenspektrometrische Untersuchung der gewünschten Dendrimer-Systeme nur einen Einblick über das molekulare Gewicht der gebildeten Makromoleküle (und deren Fragmente) erlaubt, führt erst die Kombination der verschiedenen Charakterisierungsmethoden, wie z. B.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Massenspektrometrie sowie die Elementaranalyse zu einer fundierten Identitätskontrolle der erhaltenen dendritischen Systeme.



### 2.3.3 Das perfluorierte Polyphenylendendrimer

Mit einer Elektronegativität von 3,98 ist Fluor das Elektronegativste aller bekannten Elemente. Daher ist Fluor aufgrund seines äußerst starken induktiven Effektes neben der Nitro- und Cyano-Gruppe der Substituent der Wahl, wenn es um die Erzeugung eines extrem elektronenarmen Polyphenylen-Systems geht (siehe Abbildung 35).<sup>[47]</sup>

Eine computergestützte Simulation (*Spartan-Software, AM1-Berechnungsmethode*) der Polarisierung der Elektronenverteilung in den verschiedenen aromatischen Systemen (Benzol / Hexafluorbenzol) liefert eine Vorstellung über das Ausmaß dieses polarisierenden Effektes. Mit der Synthese des perfluorierten Cyclopentadienons **22** wird die Darstellung eines elektronenarmen dendritischen Systems verfolgt. Auch wenn pro Verzweigungseinheit nur je zwei Phenylringe die für die Polarisierung essentiellen Fluor-Atome tragen, kann sich diese Effekte über weite Teile des gesamten dendritischen Systems erstrecken.

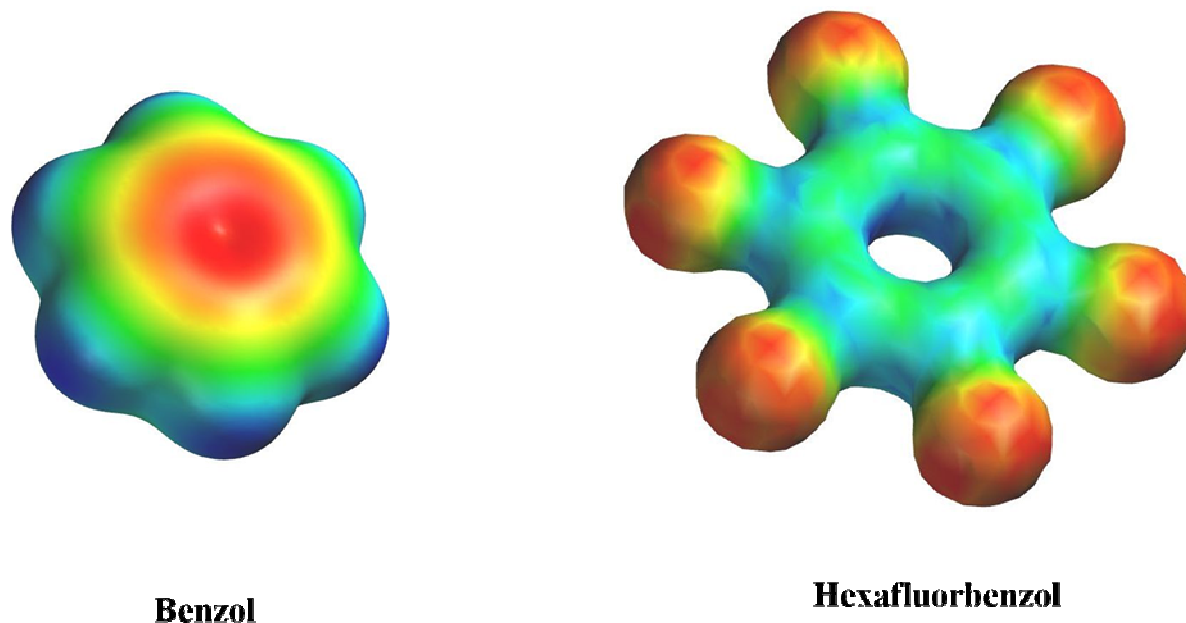


Abbildung 35: Polarisierung des aromatischen Systems mittels Fluor-Substituenten

Der Aufbau beginnt gemäß dem divergenten Syntheseprotokoll mit der vierfachen Reaktion des Bausteines **22** mit dem Tetrakis-(4-ethinylphenyl)methan-Kern. Das Dendrimer der ersten Generation  $\text{TdG}_1\text{F}_{40}\text{TiPS}_8$  kann nach vollständiger Reaktion in Methanol ausgefällt werden (Ausbeute 29 %). Der TiPS-geschützte Dendrimer erster Generation wird mittels TBAF in THF zu Verbindung **31** entschützt. Die Entschützungsreaktion verläuft mit 1 eq TBAF pro TiPS-Gruppe bei RT innerhalb von Minuten quantitativ (Ausbeute >95 %). Für die weitere Synthese ergeben sich nun zwei Möglichkeiten: Entweder wird das Dendrimer **31** mit Tetraphenylcyclopentadienon in einer erneuten *Diels-Alder*-Reaktion zum Dendrimer der zweiten Generation **32** „geschlossen“ oder ein weiterer Ausbau der zweiten funktionalisierten Schale mittels dem Verzweigungsbaustein **22** zu  $\text{TdG}_2\text{F}_{120}\text{TiPS}_{16}$  erfolgen (siehe Abbildung 36). Das Dendrimer **32** wird mehrmals in Petrolether umgefällt, bis der erhaltene farblose Feststoff keine Rückstände des Verzweigungsbausteins **22** mehr aufweist (Ausbeute 34 %). Der weitere Aufbau des Dendrimers wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung wiederum durch Entschützung der Ethinyl-Funktionen durchgeführt, wodurch sich die Darstellung der Verbindung **33** ergibt. Durch Einsatz von Tetraphenylcyclopentadienon wird in der darauf folgenden *Diels-Alder*-Reaktion der Aufbau einer un-funktionalisierten Außenschale zum Dendrimer der dritten Generation **34** ermöglicht (Ausbeute 52 %). Das Rohprodukt **34** wird mehrmals aus Petrolether gefällt und säulenchromatographisch aufgereinigt, bis kein Verzweigungsbaustein **22** mehr nachgewiesen werden kann (FD-Massenspektroskopie).

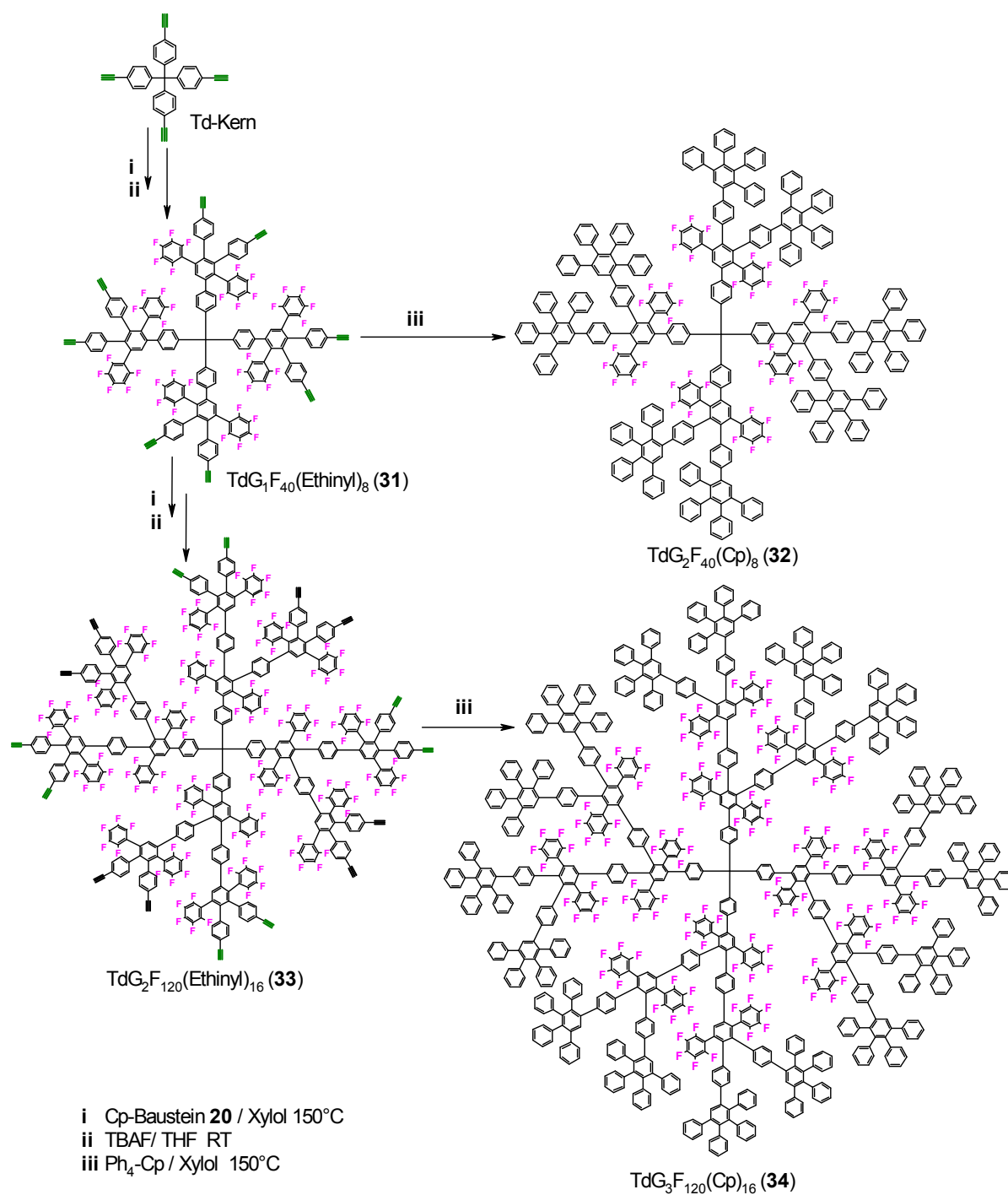


Abbildung 36: Divergente Synthese der Fluor-funktionalisierten Polyphenylendrimere

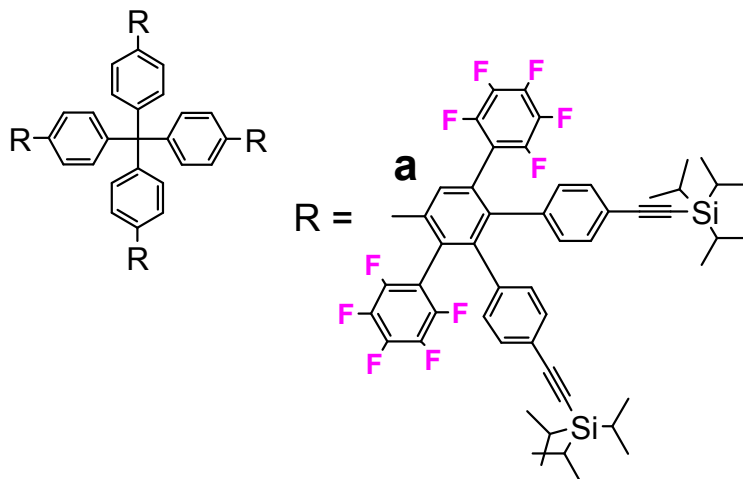
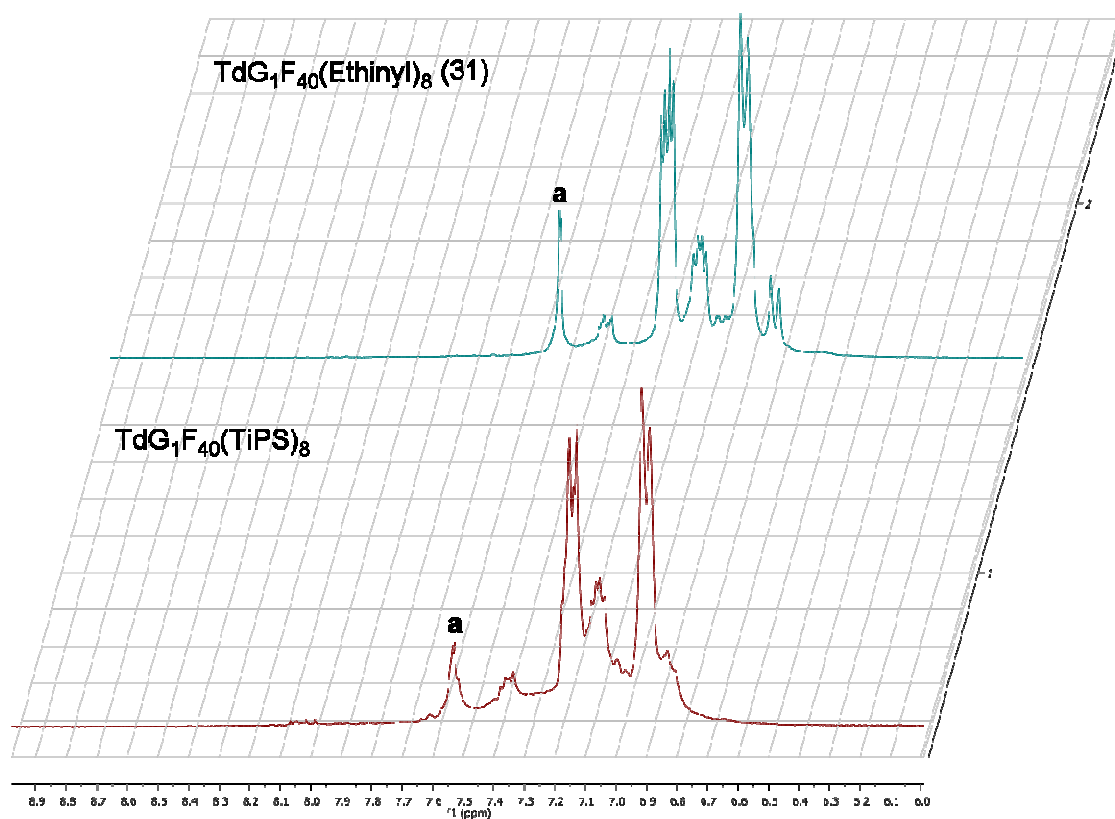
Die Analytik der dargestellten perfluorierten Dendrimer-Familie wird durch die fehlende massenspektroskopische Detektierbarkeit dieser Verbindungen erschwert. In einer Versuchsreihe wurden Dendrimere unterschiedlicher Generationen **32** / **34** mit verschiedenen Matrizen und Metall-Salzen im MALDI-TOF-Spektrometer untersucht. Die so erhaltenen Spektren liefern über den gesamten Messbereich keine existenten Signale. Daher kann eine Fehlinterpretation von Produkt-Fragmenten ausgeschlossen werden.

Die fehlende Detektierbarkeit der fluorierten Dendrimere kann auf die schlechte Ionisierbarkeit dieser Teilchen zurückgeführt werden. Auch eine Variation der zugeführten Laser-Energie führt zu keiner sichtbaren Änderung. Dieses Phänomen konnte schon mehrfach bei ähnlichen fluorierten Makromolekülen im Arbeitskreis Müllen beobachtet werden.

Daher basiert die Analytik dieser Dendrimerfamilie ausschließlich auf der  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie.

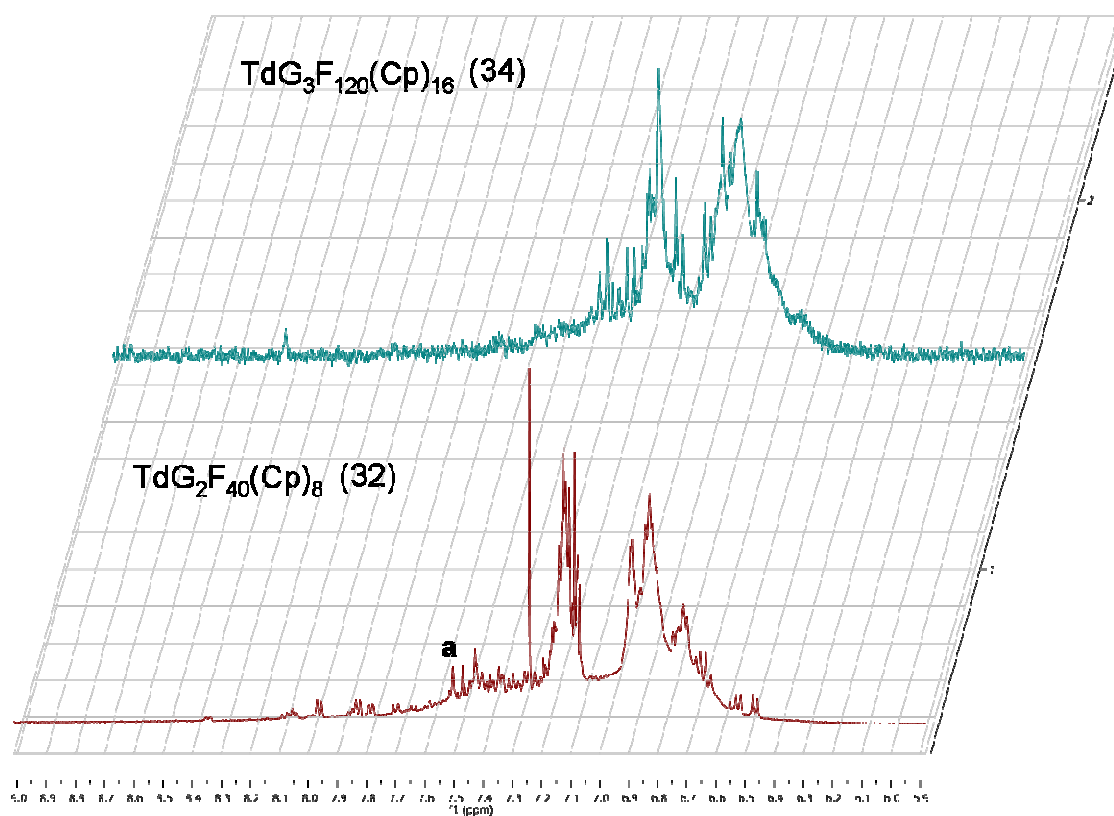
Die Existenz der Dendrimere erster und zweiter Generation  $\text{TdG}_1\text{F}_{40}(\text{TiPS})_8$ ,  $\text{TdG}_1\text{F}_{40}(\text{Ethinyl})_8$  (**31**) und  $\text{TdG}_1\text{F}_{40}(\text{Cp})_8$  (**32**) wird durch die Signale der entstandenen Generations-Protonen **a** belegt (siehe Spektrum 9 / 10). Die Vielzahl der chemisch äquivalenten Aromaten-Systeme führt ab der zweiten Generation zur Überlappung der Signale. Demzufolge kann beim  $\text{TdG}_1\text{F}_{40}(\text{Cp})_8$  (**32**) nur noch das Signal des Generationsprotons der ersten Generation **a** identifiziert werden. Eine Differenzierung der restlichen Generationsprotonen kann jedoch nicht mehr sicher gewährleistet werden.

Beim Dendrimer der dritten Generation  $\text{TdG}_3\text{F}_{120}(\text{Cp})_{16}$  (**34**) kommt es schließlich zur weitreichenden Überlagerung der aromatischen Signale, so dass kein Generations-Proton mehr separiert werden kann. Aufgrund der wachsenden Anzahl der Phenyl-Einheiten gehen die Signale der Generations-Protonen neben den chemisch-äquivalenten Protonensignalen (gleiche Verschiebung) in ihrer Intensität unter. Diese Signal-Verbreiterung stellt eine logische Konsequenz der Größenzunahme des Dendrimer, und damit der Vermehrung der aromatischen Signale ähnlicher chemischer Verschiebung dar.



Spektrum 9:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polyphenylendrimere  $\text{TdG}_1\text{F}_{40}(\text{TiPS})_8$  und  $\text{TdG}_2\text{F}_{40}(\text{Ethynyl})_8$  (**31**) (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 300 MHz)

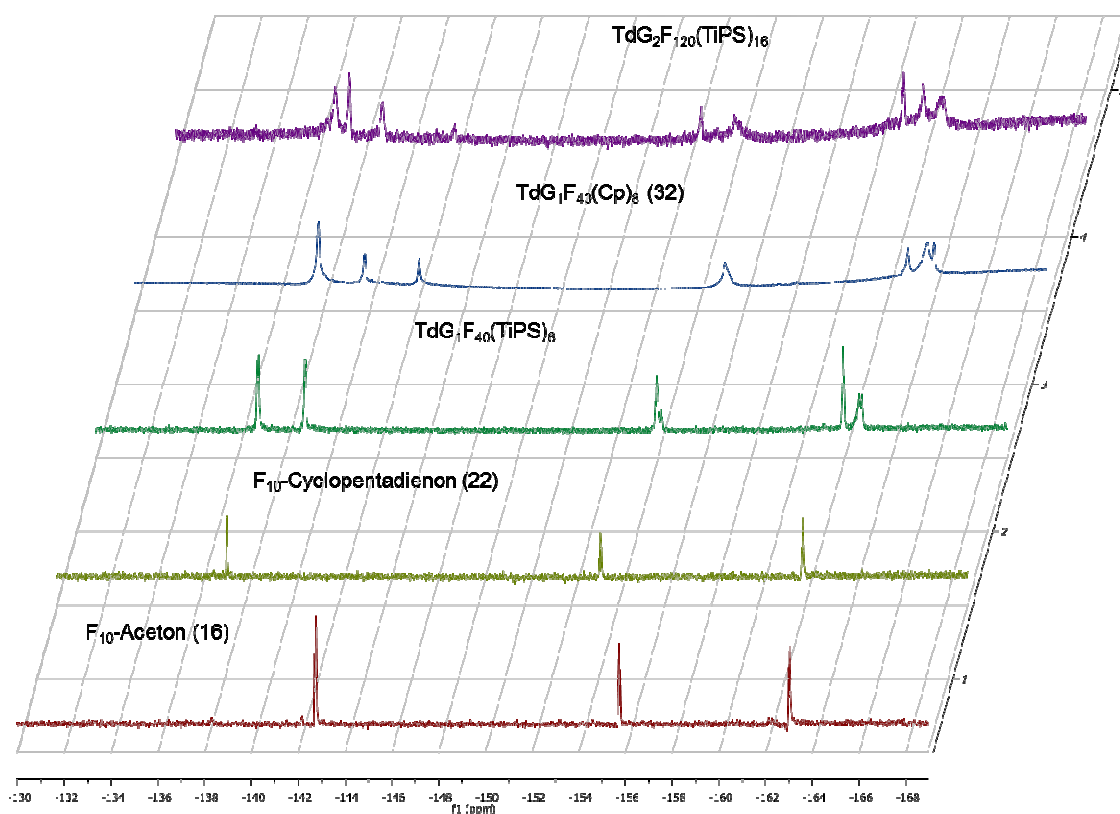




Spektrum 10:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polyphenylendendrimere  $\text{TdG}_2\text{F}_{40}(\text{Cp})_8$  (32) und  $\text{TdG}_3\text{F}_{120}(\text{Cp})_{16}$  (34) (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 300 MHz)

Ein wichtiges Instrument der Analytik dieser Verbindungen bildet die  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die Tatsache, dass Fluor-Kerne über einen viel größeren Verschiebungsbereich (verglichen mit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) Signale liefern. Somit kann fast jedes Fluor-Atom mit einem eigenen Signal abgebildet werden. Dies erleichtert eine Differenzierung der Signale und fördert somit Aufklärung derjenigen Struktur.

Jedoch müssen für dieses NMR-Experiment, verglichen mit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, größere Mengen zur Verfügung gestellt werden, da sonst das „Hintergrund-Rauschen“ der durch die im Glas enthaltenen Fluor-Atome eine genaue Differenzierung schwierig macht.



Spektrum 11:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Polyphenylendendrimere  $\text{TdG}_1\text{F}_{40}(\text{TiPS})_8$ ,  $\text{TdG}_2\text{F}_{40}(\text{Cp})_8$  (32),  $\text{TdG}_2\text{F}_{120}(\text{TiPS})_{16}$  sowie der Verzweigungsbaustein (22) und Aceton (16)

Beim Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -Spektren kann sowohl eine chemische Verschiebung der erhaltenen Signale als auch eine Signal-Multiplizität beobachtet werden. Die Spektren der Bausteine 16 / 22 liefern jeweils drei Signale unterschiedlicher chemischer Verschiebung. Die drei unterschiedlichen Signale werden durch die chemisch nicht äquivalenten Fluor-Kerne an den *ortho*-, *para*- und *meta*-Positionen des Aromaten erzeugt. Die jeweiligen Fluor-Signale der dargestellten Dendrimere erfahren nach jeder Synthesestufe eine stetige Verschiebung, was einen Hinweis auf die Darstellung der perfluorierten Polyphenylendendrimere gibt. Parallel zum Aufbau des Dendrimers vollzieht sich simultan eine Vervielfältigung erhaltener Fluor-Signale. Dies ist das Resultat der aufgrund der wachsenden Generationen des Dendrimers steigenden Rotationshemmung der einzelnen Dendronen untereinander.

Während des Aufbaus des Dendrimers kommt es mit anwachsender Generationszahl zu einer immer größer werdenden innermolekularen Hinderung. Aufgrund des deutlich höheren Auflösungsvermögens der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie (verglichen mit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie) kann dieses Phänomen am Beispiel dieses perfluorierten Polyphenylen-Systems beobachtet werden.

Die Signalvervielfältigung der *ortho*- und *meta*-ständigen Fluor-Atome im  $\text{TdG}_1\text{F}_{40}(\text{TiPS})_8$  erfolgt als direkte Konsequenz der sterischen Hinderung der Dendron-Rotation **A** (siehe Ab-

bildung 37). Dadurch ergibt sich eine jeweilige Aufspaltung der *ortho*- bzw. *meta* Signale der Fluor-Atome, da sich die Atome beider Aromaten nicht mehr isochron zueinander verhalten. Dieser Effekt wird im  $\text{TdG}_2\text{F}_{40}(\text{Cp})_8$  (**32**) durch den zusätzlichen sterischen Anspruch der weiter gewachsenen Dendrone verstärkt. Es kommt zur erneuten Signal-Aufspaltung, da nun auch die Ring-Rotation **B** beeinträchtigt wird und folglich die stellungsgleichen Fluor-Atome in jeden Phenylring anisochron zueinander werden (vgl. Spektrum 11). Diese sterischen Anisochronie-Effekte treten bei den meisten höhermolekularen dendritischen Systemen auf, jedoch bleiben sie zumeist aufgrund der geringeren Auflösungsvermögen der  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie verborgen.

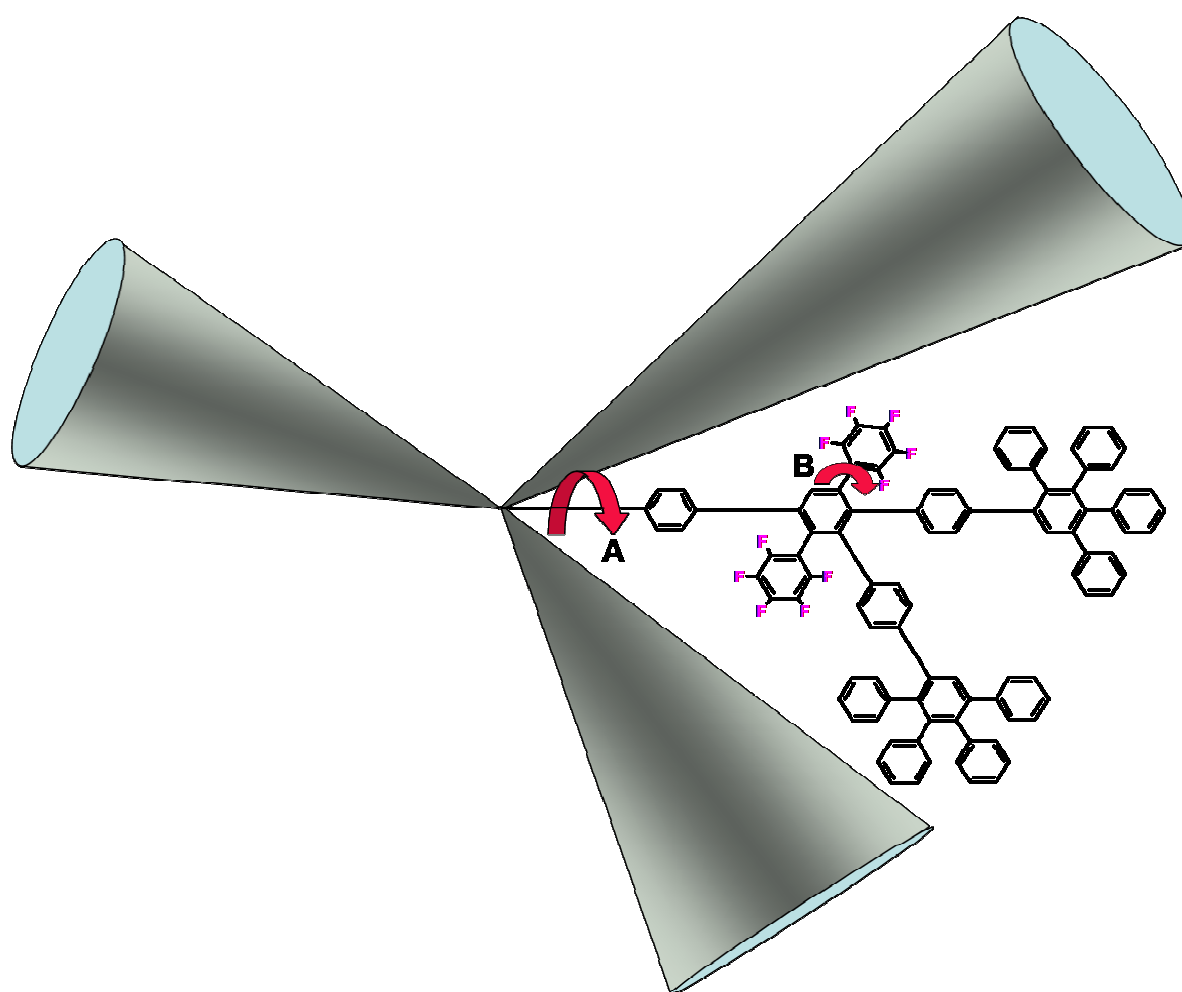


Abbildung 37: Rotationsmöglichkeiten des Dendrons im  $\text{TdG}_1\text{F}_{40}(\text{Cp})_8$  (**32**)

### 2.3.3.1 Darstellung eines Kavitäts-verkleinerten dendritischen Systems

In den vorangegangenen Kapiteln wurde vor allem auf den Einfluss der ins Gerüst integrier-ten Substituenten eingegangen. Dabei führten die unterschiedlichen Substituenten-Charakteristika aufgrund ihrer Wechselwirkungen zu verschiedenen starken Affinitätsmustern mit gegebenen Interaktionspartnern (z. B. TATP). Obwohl bei allen supramolekularen Anla-gerungsexperimenten immer auch sterische Effekte zum Tragen kommen, sind diese Effekte in stark polarisierten Dendrimer-Systemen für die verwendete Analytik schwierig zu detektie-ren. Ein Vergleich aller auftretenden Wechselwirkungen zeigt die energetischen Unterschie-de zwischen sterischen Effekten (*van der Waals-* und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen) und Substi-tuenten-Effekten (wie z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindun-gen). Da die Effekte untereinander um bis zu einem Faktor von 10 variieren können (siehe Abbildung 24), ist die Beurteilung von schwachen sterischen Wechselwirkungen in einem „polar-substituierten“ Polyphenylendendrimer praktisch schlecht durchführbar, da die wesent-lich schwächeren Wechselwirkungen bei gleichzeitiger Anwesenheit stärkerer Wechselwir-kungen unentdeckt bleiben. Um den Einfluß der Hohlräume mit den damit verbundenen ver-gleichsweise schwachen Wechselwirkungen unabhängig von anderen Effekten betrachten zu können, bedarf es daher einem dendritischen System, dessen Gerüst unfunktionalisiert verbleibt. Ein so beschaffenes unpolares, unfunktionalisiertes System findet sich im TdG<sub>2</sub>Phenyl (siehe Abbildung 38).

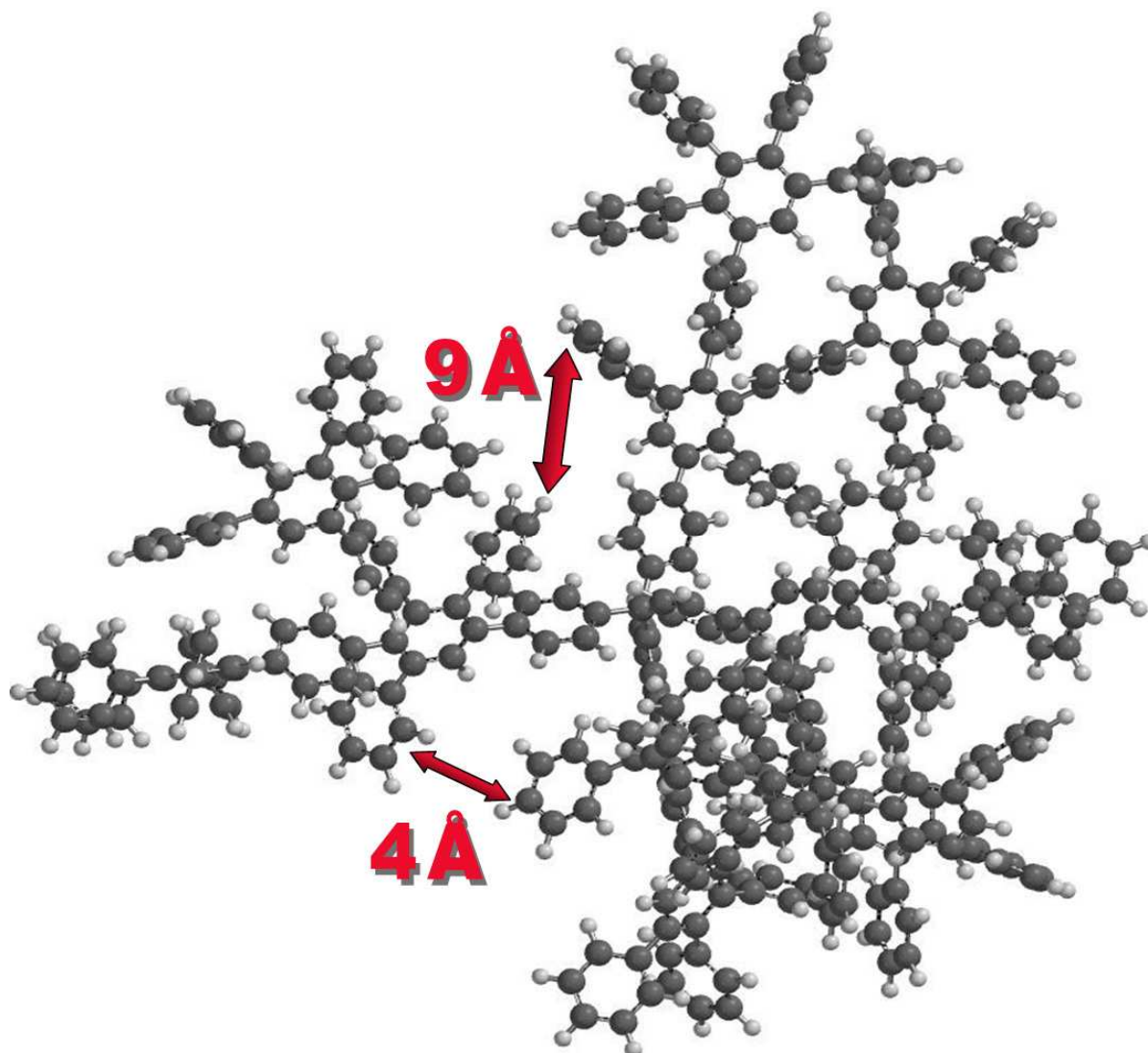


Abbildung 38: Vermessung der Hohlräume im TdG<sub>2</sub>Phenyl (*Spartan*-Modell, *AM1*-Berechnungsmethode)

Mittels eines Computer-Programms (*Spartan*, *AM1*) konnte ein dreidimensionales Modell dieses Makromoleküls mit seinen Hohlräumen berechnet werden. Es zeigt sich, dass innenliegende Kavitäten je nach Rotationsausrichtung zueinander eine Ausdehnung von 6 – 9 Å haben. Die Einlagerungsfähigkeit dieses unfunktionierten Systems gegenüber unterschiedlichsten Verbindungen wurde in früheren Arbeiten mittels QMB- und ITC-Verfahren bestimmt. [43,44]

Um den Netto-Effekt der Hohlräume abschätzen zu können, bedarf es eines analogen dendritischen Systems, bei dem die Ausdehnung der inneren Kavitäten jedoch drastisch reduziert wird.

Die Berechnung des computersimulierten Pyren-Moleküls ergibt eine maximale Ausdehnung von 9 Å inklusive der mittleren *van der Waals*-Radien (siehe Abbildung 39). Damit sollte dieser aromatische Polyzyklus aufgrund seiner Ausmaße zur Verringerung der internen Hohl-

räume im Gerüst (verglichen mit einem unsubstituiertem Polyphenylendendrimer) bestens geeignet sein.

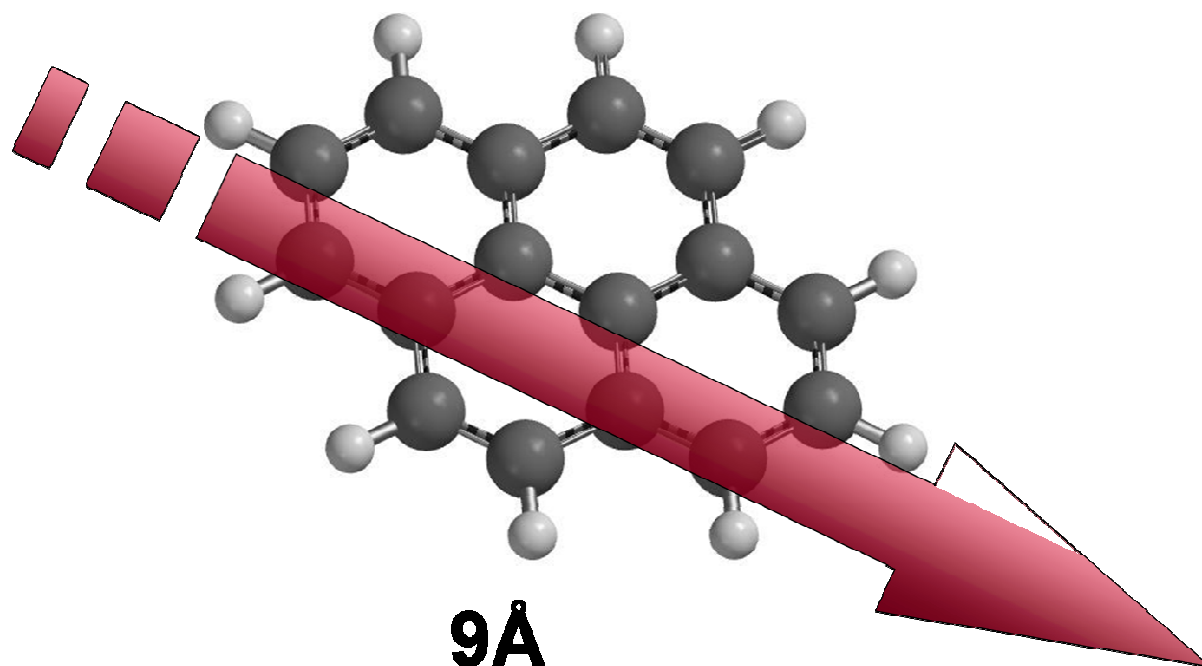
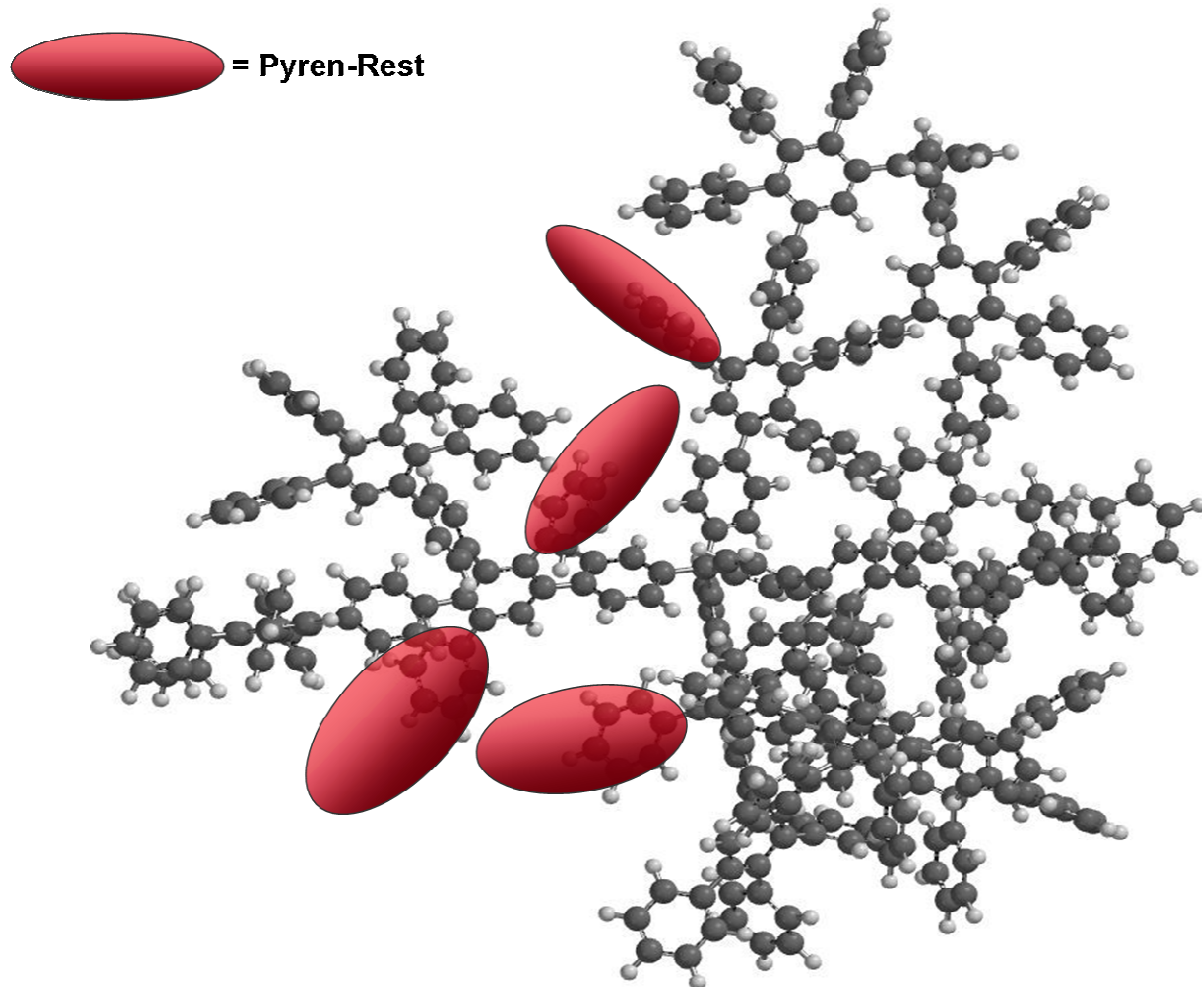


Abbildung 39: Berechneter Durchmesser (*Spartan*-Modell) des Pyrens

Eine durch die Einbindung der Pyrenyl-Reste verursachte „Verdichtung“ des Gerüsts sollte eine Verschiebung der Wechselwirkungen in das periphere Gerüst des Dendrimers zur Folge haben, da durch die verminderte Porosität des inneren Gerüsts, das Eindringen der Ligand-Moleküle erschwert wird. Da das pyrenyl-substituierte Polyphenylendendrimer sonst eine hohe strukturelle Verwandtschaft (Reaktivität / Polarität) zu den bereits ausgiebig untersuchten unfunktionalisierten Polyphenylendrimern aufweist, kann man es durchaus als „Kavität-gefülltes unfunktionalisiertes Polyphenylen“ sehen.

Eine anschließende Quantifizierung der Wechselwirkungen gegenüber unterschiedlichen Substraten mittels Quarzmikrowaage (QMB) bzw. Reaktionskalorimeter (ITC) dieses Makromoleküls liefert somit Werte, die im direkten Vergleich mit den unfunktionalisierten System TdG<sub>2</sub>Phenyl (siehe Abb. 38) Rückschlüsse über Rolle der integrierten Kavitäten zulassen.



*Abbildung 40:* Schematisierte Darstellung der virtuellen Besetzung der inneren Kavitäten durch Pyren im TdG<sub>2</sub>Phenyl

### 2.3.3.2 Synthese des Pyren-substituierten Dibenzylketons (**35**) und Verzweigungsbausteines (**36**)

Für den Aufbau eines Pyren-substituierten Polyphenylendendrimers ist analog zu den bisherigen Darstellungen eine Einführung dieser Einheit in den für den Aufbau essentiellen Verzweigungsbaustein notwendig. Dabei wird das Pyren nicht einfach mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplung an ein bereits bestehendes bromiertes Cyclopentadienon addiert. Vielmehr werden zwei der vier Phenylringe komplett durch zwei Pyren-Einheiten ersetzt.

Ausgangspunkt der Synthese stellt die Pyrenylelessigsäure dar, die mittels DCC/DMAP zum entsprechenden Dipyrenylaceton (**35**) umgewandelt wird. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird das isolierte Produkt **35** mit einer Ausbeute von 33 % erhalten. Das Aceton (**35**) wird in einer Knoevenagel-Kondensation zum Pyren-substituierten Verzweigungsbaustein (**36**) in einer Ausbeute von 49 % weiter umgesetzt (siehe Abbildung 41).

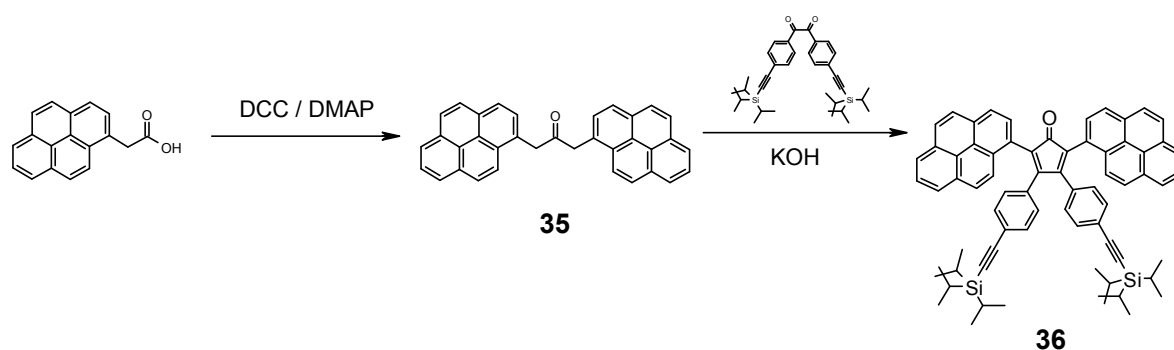
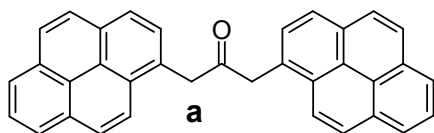
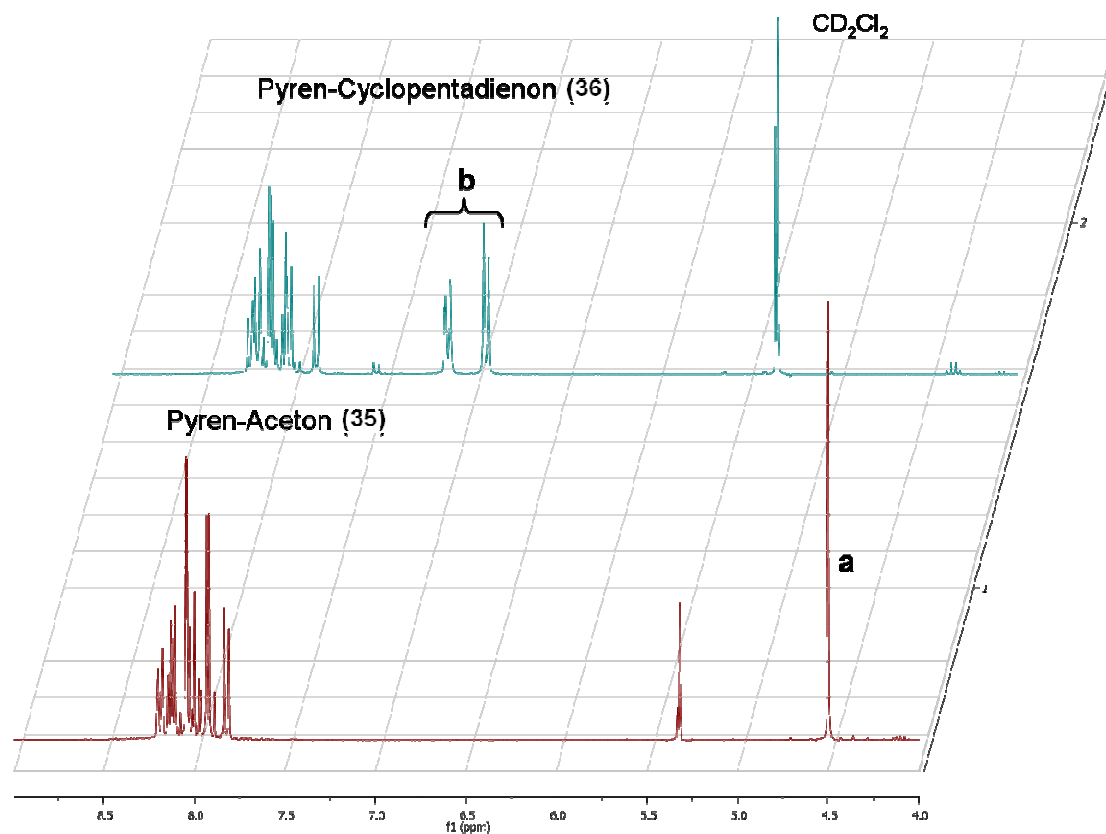
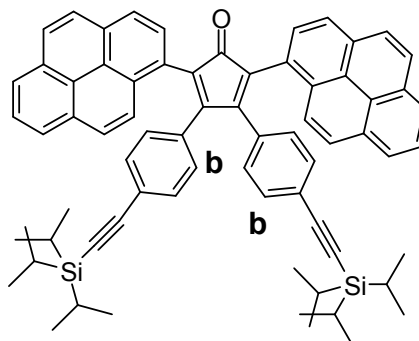


Abbildung 41: Synthese des Pyren-Verzweigungsbausteins (**36**)





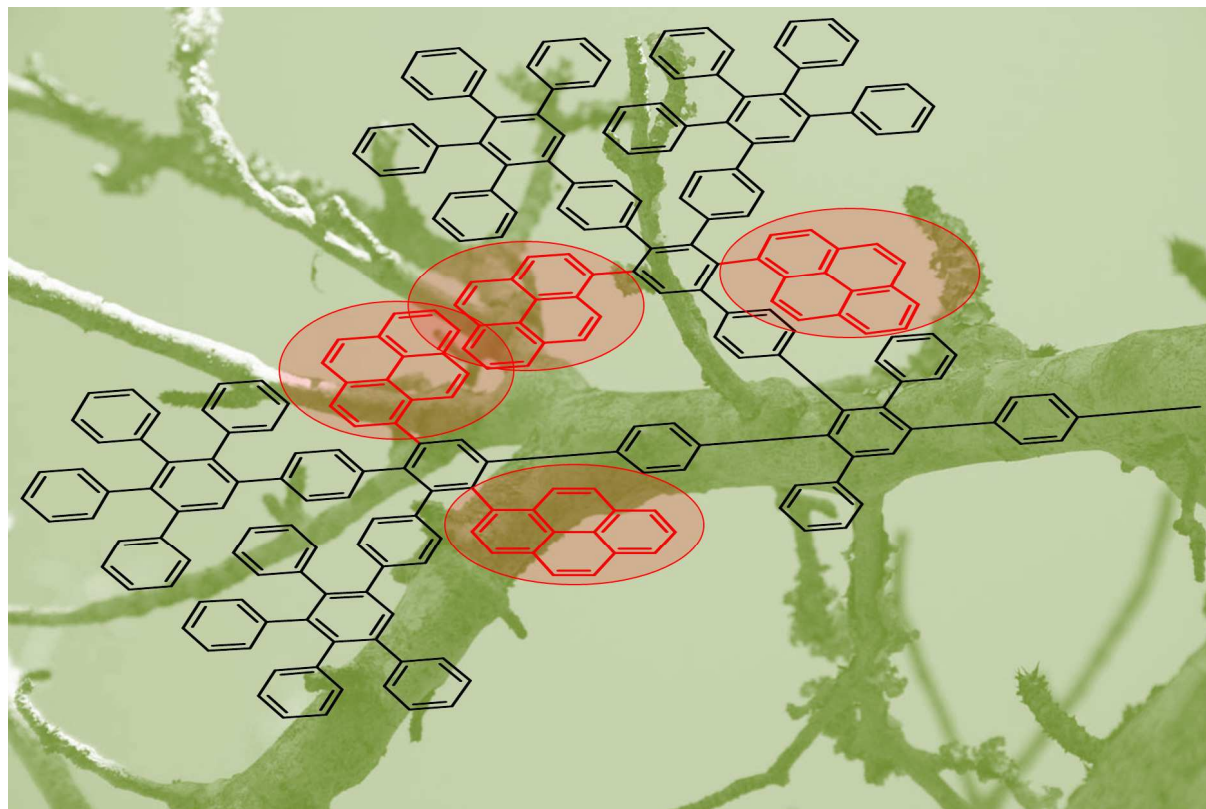
**35**



**36**

Spektrum 12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Di(pyrenyl)dibenzylketons **35** und des Pyren-Cp-Bausteins **36** (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 300 MHz)

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Analytik belegt anschaulich die Vollständigkeit der durchgeführten Umsetzungen. Signal **a** repräsentiert die neu entstandene Methylen-Gruppe im Aceton (**35**). Bei der darauf folgenden Kondensation zum Cyclopentadienon (**36**) kommt es zur kompletten Auslöschung dieses  $^1\text{H}$ -Signals. Zusätzlich entstehen zwei neue Signale **b**, welche die Anbindung des neuen AB-Systems (des Benzil-Derivates) belegen (siehe Spektrum 12).



### 2.3.4 Das Pyren-haltige Polyphenylendendrimer

Der Aufbau wird analog zu dem im vorherigen Kapitel bereits erwähnten divergenten Syntheseprotokoll vollzogen. Es beginnt mit der vierfachen Reaktion des Bausteines **36** mit dem Tetrakis-(4-ethinylphenyl)methan-Kern. Das hierbei gebildete  $\text{TdG}_1(\text{pyren})_8(\text{TiPS})_8$  (**37**) wird nach kompletter Reaktion in Methanol ausgefällt. Eine zusätzliche Aufreinigung mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ist notwendig, da nach dem Umfällen immer noch niedermolekulare Bestandteile enthalten sind (Ausbeute 25 %). Die Entschützung vollzieht sich mittels TBAF in THF, wodurch das  $\text{TdG}_1(\text{pyren})_8(\text{Ethinyl})_8$  (**38**) mit einer Ausbeute von 98 % erhalten wird. In einer erneuten *Diels-Alder*-Reaktion mit Tetraphenylcyclopentadienon wird das Dendrimer **39** in der zweiten Generation „geschlossen“. Um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten, ist eine Erhöhung der Temperatur auf 165° C und eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf bis zu 5 Tage nötig (Ausbeute 85 %). Dies gibt einen Hinweis darüber, dass die Reaktion zum vollständigen Dendrimer **39** aufgrund des sterischen Anspruchs der Dendronen erschwert ist. Die Vielzahl der aromatischen Ringe der Pyren-haltigen Polyphenylendrimere führt zu einer breiten Signalüberlagerung, so dass eine Differenzierung des sonst klar erkennbaren Generations-Protons nicht vorgenommen werden kann. Mittels Integration der  $^1\text{H}$ -Signalbereiche im NMR-Spektrum kann die Umsetzung nachvollzogen werden. Desweiteren kann eine Differenzierung der verschiedenen Signalgruppen **a** und **b**

vorgenommen werden: Analog zum Verzweigungsbaustein **36** liefern auch im fertigen Dendrimer die Pyren-Untereinheiten den Signalsatz **b** und die äußeren Phenyl-Ringe **a** (AB-System) zwei Dupletts (siehe Spektrum 13). Aufgrund des weiteren Zuwachses des aromatischen Systems im das  $\text{TdG}_2(\text{pyren})_8(\text{Cp})_8$  (**39**) kommt es im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu einer Überlappung aller aromatischer Signale. Eine genauere Betrachtung der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sowie eine integrative Abschätzung der aromatischen  $^1\text{H-NMR}$ -Signale bestätigt die Identität der gewünschten Verbindung **39**. Ein weiterer Beweis für die Existenz der dargestellten Dendrimere **37 / 39** bietet das MALDI-Massenspektrum (siehe Spektrum 14).

Ein weiterer Ausbau des entschützten Dendrimers **38** zur zweiten funktionalisierten Schale mittels des Verzweigungsbausteins **36** zu  $\text{TdG}_2(\text{pyren})_{24}(\text{TiPS})_{16}$  (**40**) kann nicht durchgeführt werden (siehe Abbildung 42). Der anwachsende Platzanspruch der einzelnen Dendronen während der *Diels-Alder*-Reaktion scheint eine vollständige Umsetzung zur zweiten Generation zu verhindern. Dadurch entsteht ein polydisperses Dendrimergemisch ( $m/z = 4000 - 8000$ ), das jedoch das gewünschte Struktur-perfekte Dendrimer ( $m/z = 10751$ ) nicht enthält (siehe Spektrum 14). Nachdem die Reaktion bei Temperaturen von bis zu  $180^\circ\text{C}$  über eine Dauer von 14 Tagen versucht wurde, kann davon ausgegangen werden, dass eine Darstellung des  $\text{TdG}_2(\text{pyren})_{24}(\text{TiPS})_{16}$  (**40**) nicht möglich ist. Der durch die Pyrenyl-Funktionen erhöhte sterische Platzanspruch des Cyclopentadienon-Bausteines **36** scheint eine weiterführende Aufbaureaktion in der ersten Generation soweit einzuschränken, dass es zu keiner hinreichenden Interaktion der Reaktionszentren ( $\text{sp}$ - bzw.  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffe) kommt und folglich die vollständige achtfache Cycloaddition ausbleibt.

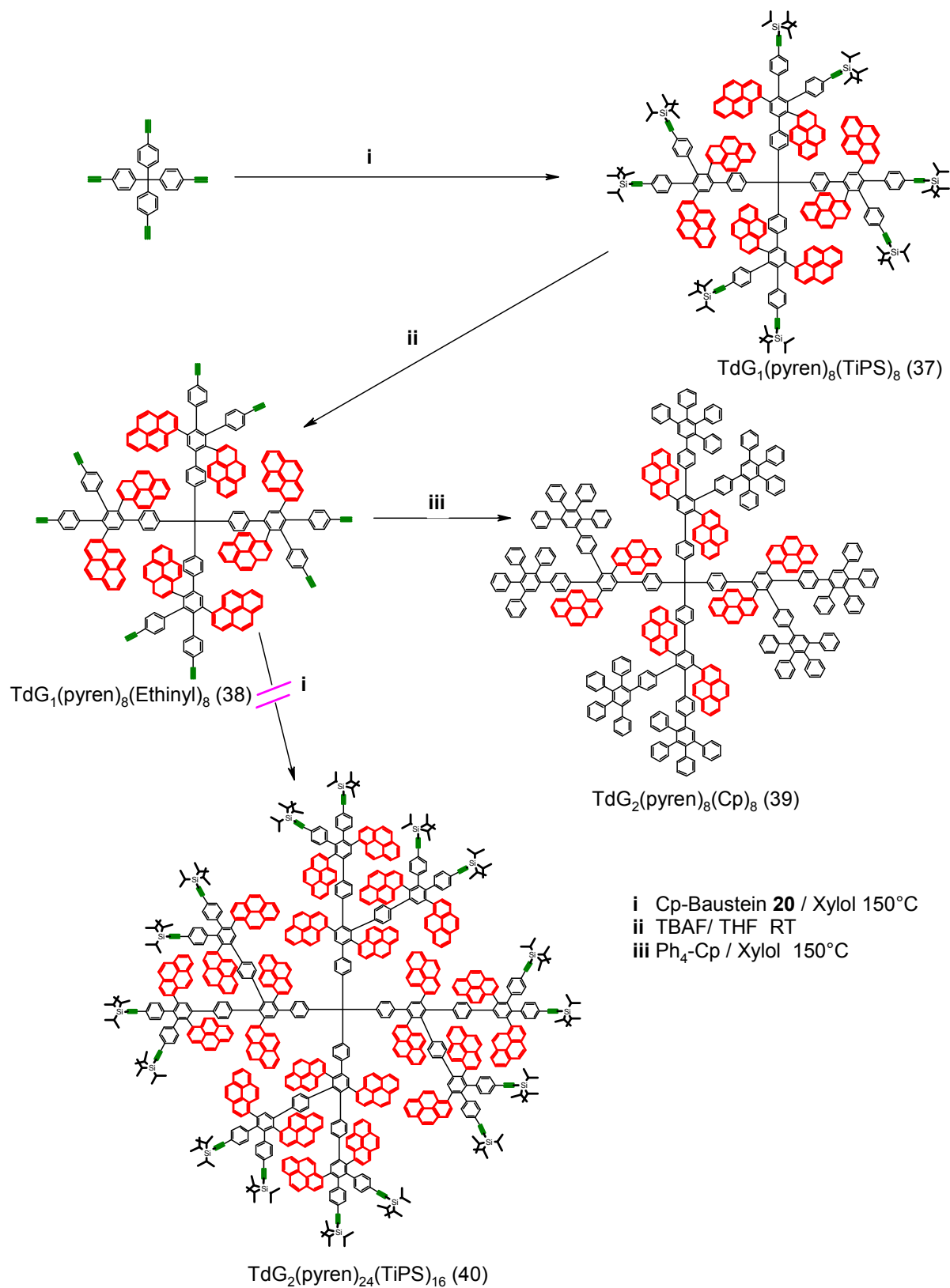
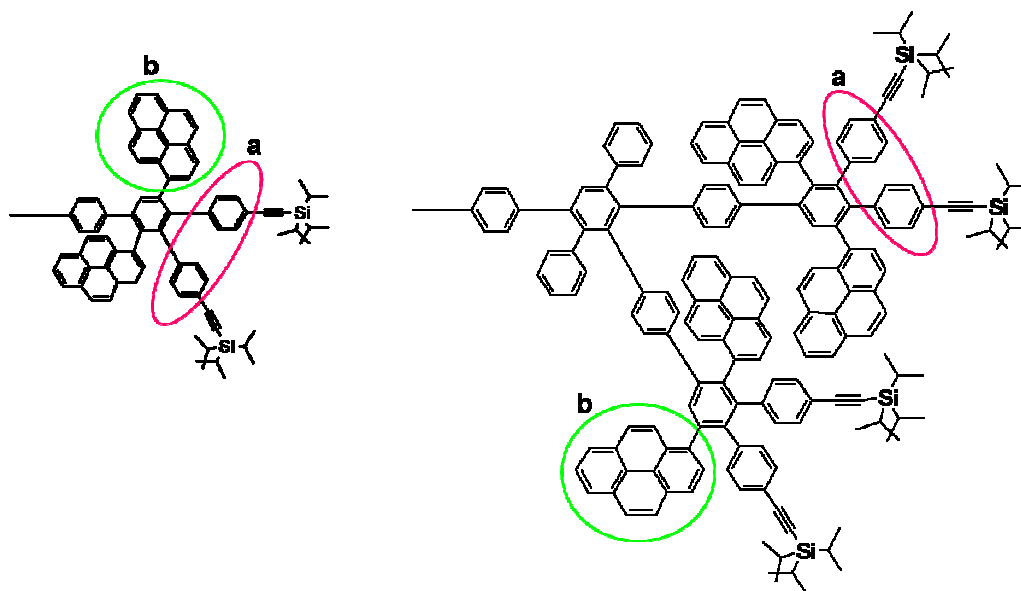
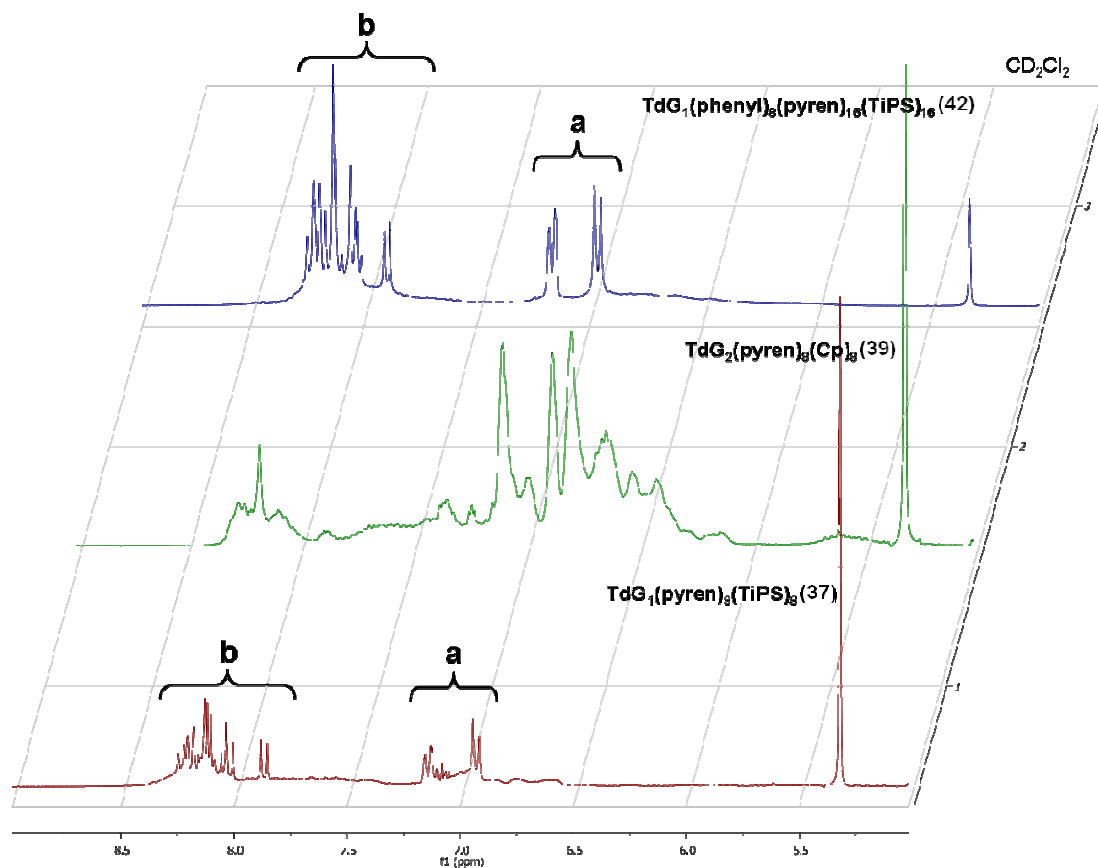
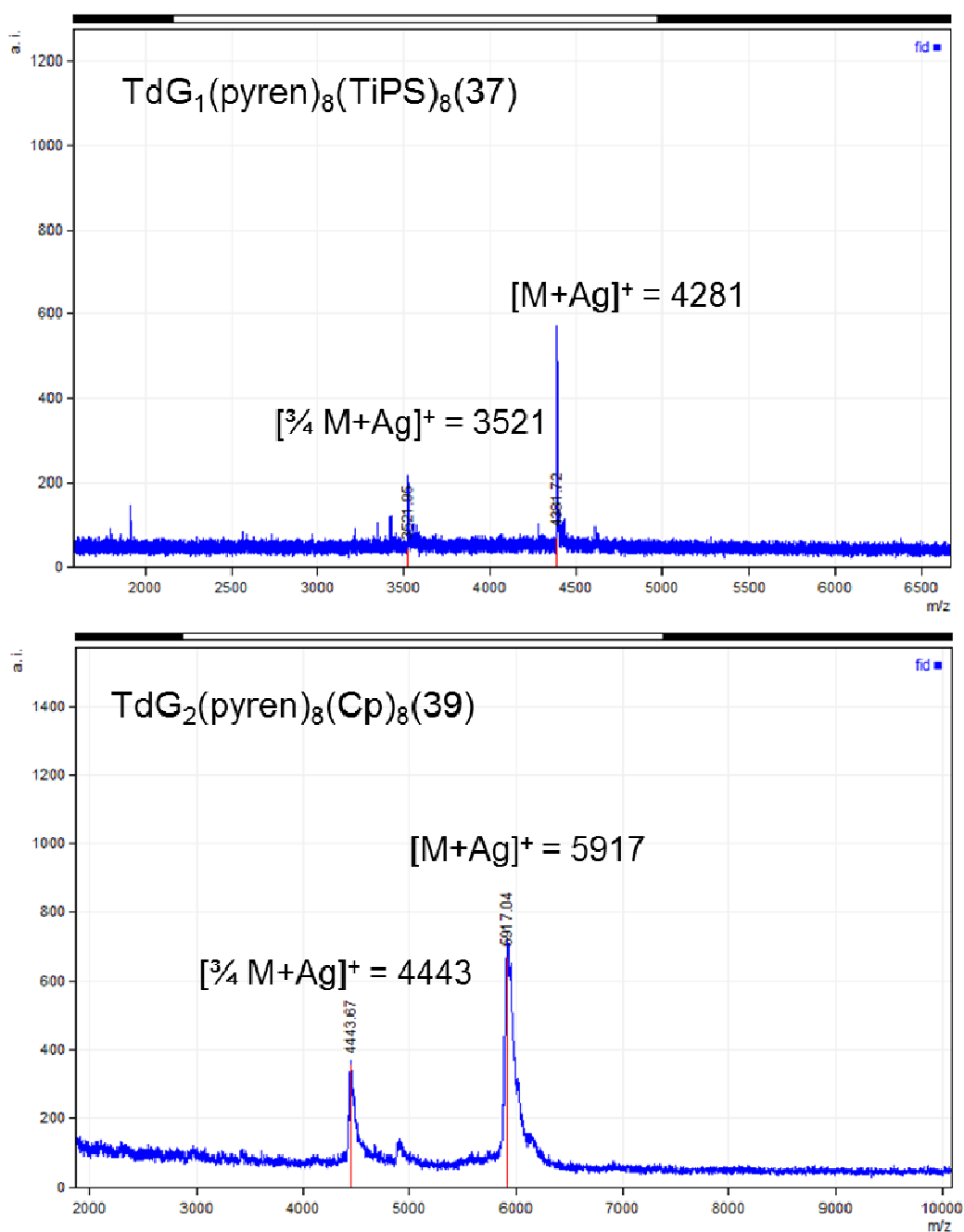


Abbildung 42: Divergente Synthese der Pyren-haltigen Polyphenylendrimere



Spektrum 13:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Pyren-haltigen Dendrimere **37**, **39** und **42** (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 300 MHz)



*Spektrum 14:* MALDI-TOF-Spektren von  $\text{TdG}_1(\text{pyren})_8(\text{TiPS})_8$  (**37**) und  $\text{TdG}_2(\text{pyren})_8(\text{Cp})_8$  (**39**)  
 Die gemessenen Signale stimmen mit der Summe der Dendrimere plus einem Silberion (Dithranol + Silbertrifluoracetat) bzw. dem jeweiligen  $\frac{3}{4}$ -Fragment überein.

Da sich die Synthese des  $\text{TdG}_2(\text{pyren})_{24}\text{TiPS}_{16}$  (**40**) als nicht durchführbar erweist, sollte der Hinderungs-Effekt der Pyren-Einheiten der ersten Generation während des Aufbaus zur zweiten Generation geklärt werden. Um mehr Raum für die sterisch anspruchsvollen Pyren-Einheiten der zweiten Generation zu schaffen, wird an den Tetrakis-(4-ethinylphenyl)methan-Kern der unfunctionalisierte Verzweigungsbaustein  $\text{Ph}_4\text{-Cp}-(\text{ethinyl})\text{-TiPS}$  addiert und das dabei entstehende TiPS-geschützte Dendrimere mittels TBAF zum  $\text{TdG}_1(\text{phenyl})_8(\text{ethinyl})_8$

(41) entschützt (siehe Abbildung 43). Analog zum Synthesekonzept der „Baustein-verlängerten“ Dendrimere von *E. V. Andreitchenko* soll auf diesem Wege auch in diesem System mehr Raum für die Pyren-Einheiten der zweiten Generation geschaffen werden. <sup>[35]</sup>

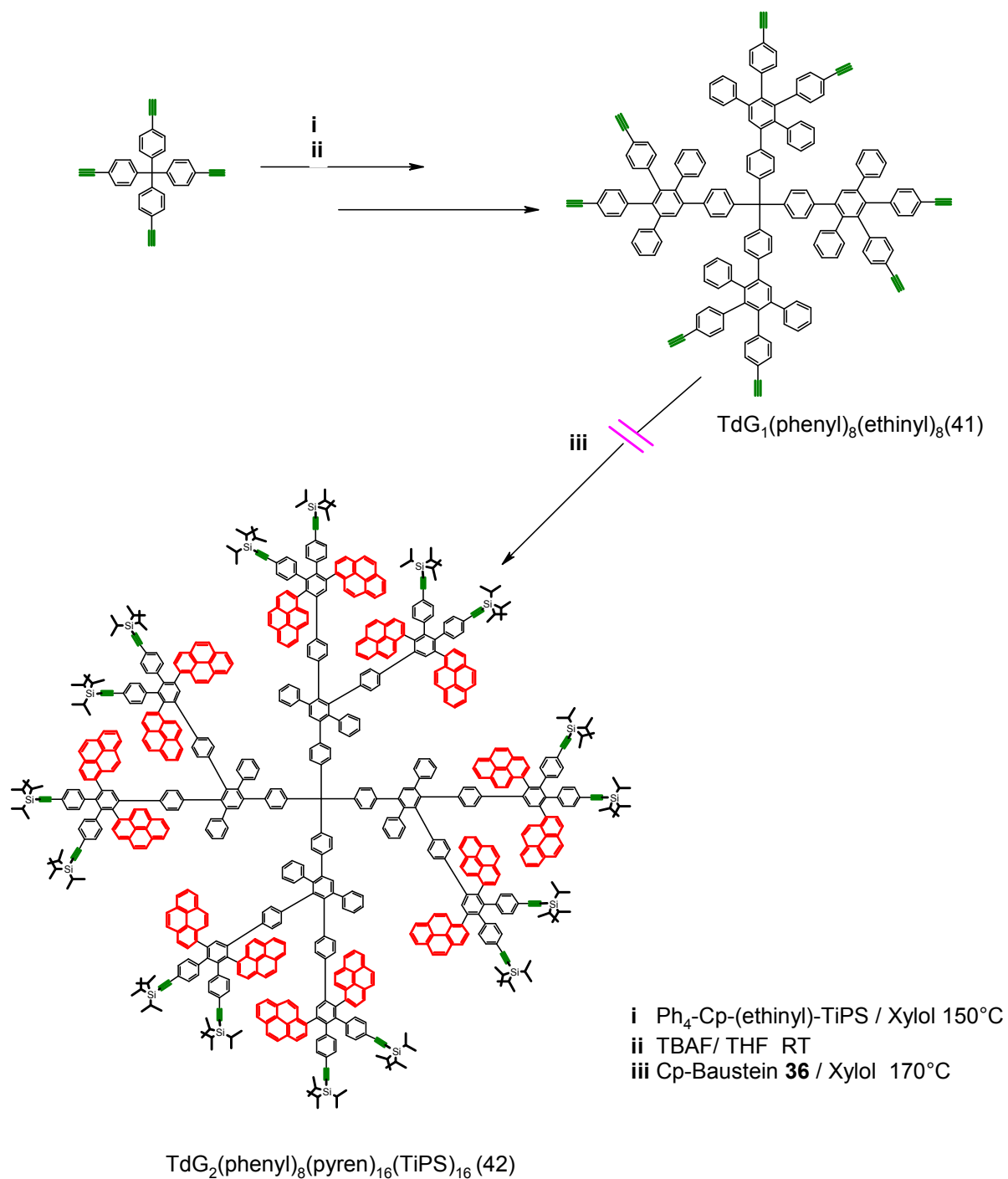
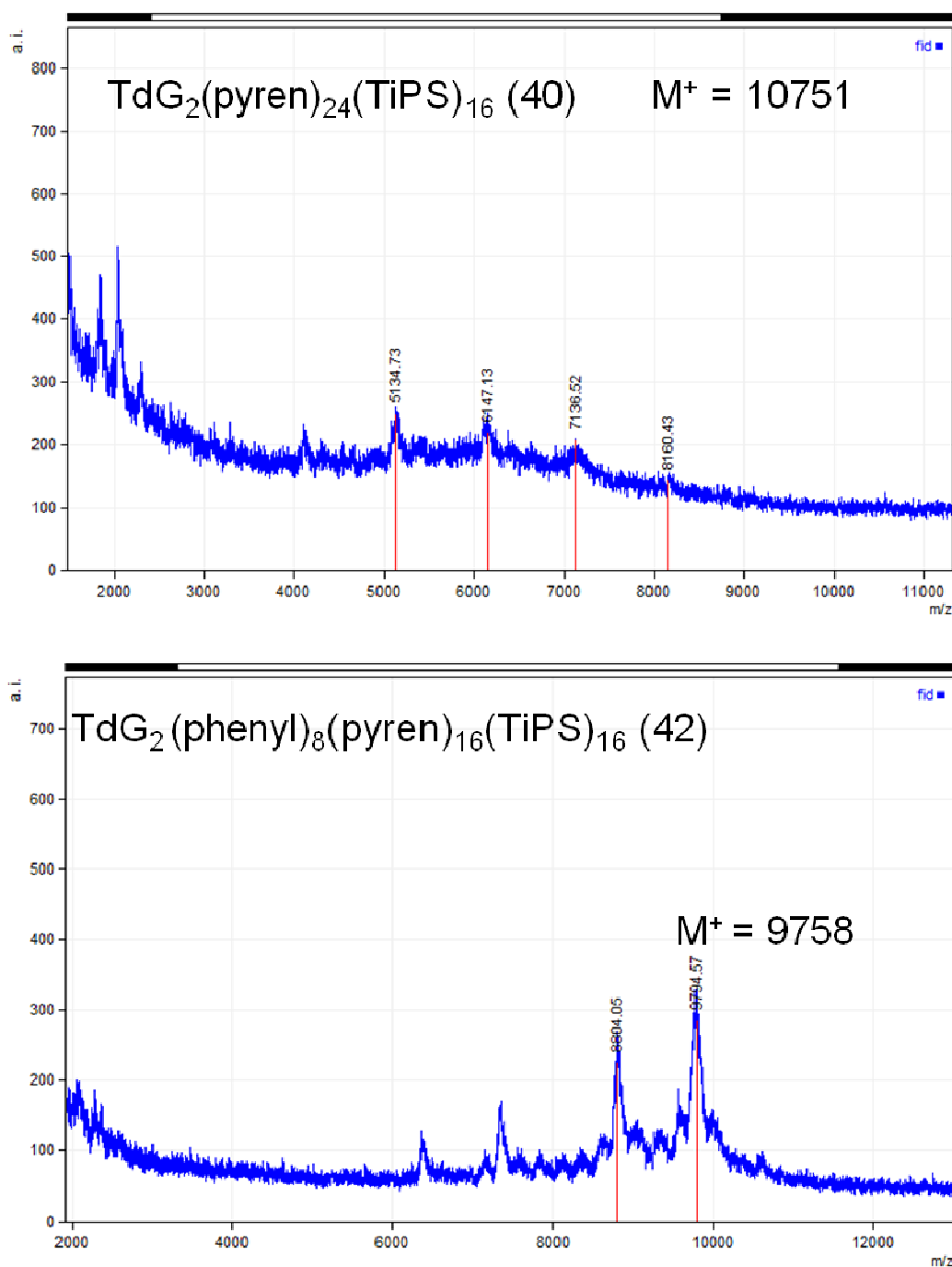


Abbildung 43: Versuch der Einführung von Pyren-Gruppen in der zweiten Generation



Spektrum 14: MALDI-TOF-Spektren der polydispersen Dendrimere  $\text{TdG}_2(\text{pyren})_{24}(\text{TiPS})_{16}$  (**40**) und  $\text{G}_2(\text{Cp})_4(\text{pyren})_{16}(\text{TiPS})_{16}$  (**42**) mit Zusatz von Silber-Ionen (Dithranol + Metallsalz)

In der anschließenden *Diels-Alder*-Cycloaddition wird versucht, das Dendrimer zweiter Generation mit 16 Pyren-Einheiten in der äußeren Schale aufzubauen. Nach Fällung des Produktgemisches in Methanol und anschließender säulenchromatographischer Auftrennung (Ausbeute 11 %) zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erwartungsgemäß ein ähnliches Signalmuster wie  $\text{TdG}_1(\text{pyren})_8(\text{TiPS})_8$  (**37**). Bei genauerer Betrachtung der Signalintensitäten (mittels Integration) bestätigt sich die Identität der gewünschten Verbindung  $\text{G}_2(\text{Cp})_4(\text{pyren})_{16}(\text{TiPS})_{16}$  (**42**).

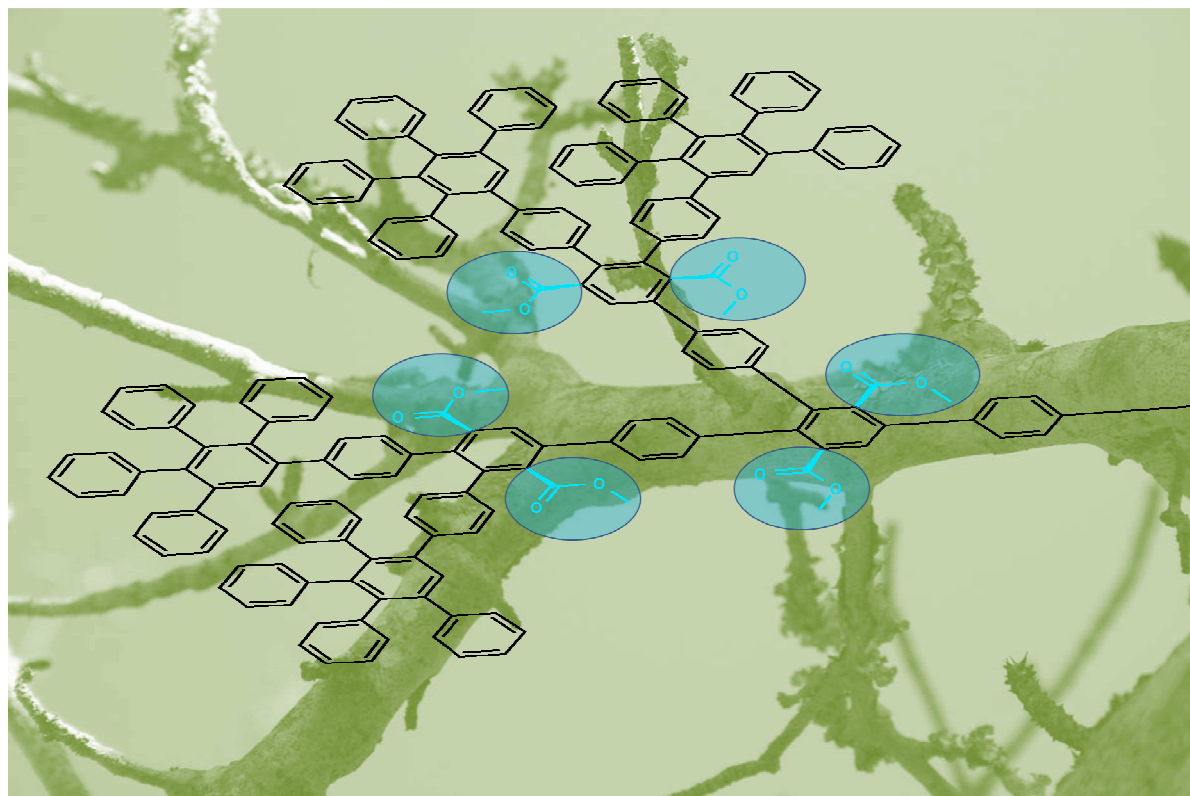


Die MALDI-TOF-Spektroskopie des Dendrimers (**42**) belegt dieses Ergebnis jedoch nur teilweise: In Spektrum 14 ist zwar das Produktsignal des kompletten strukturperfekten Dendrimers sichtbar, dennoch deuten die vielen kleineren Signale ( $m/z = 6000 - 9000$ ) auf eine oligodisperse Produktverteilung hin. Obwohl auch bei dieser Synthese auf lange Reaktionszeiten (16 d) geachtet wird, kann eine vollständige Umsetzung des Verzweigungsbausteines und - daraus resultierend - ein einheitlicher monodisperser Aufbau des gewünschten Dendrimers **42** nicht gewährleistet werden.

Nachdem sowohl die Synthese des  $\text{TdG}_2(\text{pyren})_{24}\text{TiPS}_{16}$  (**40**) als auch die Darstellung des  $\text{G}_2(\text{Cp})_4(\text{pyren})_{16}(\text{TiPS})_{16}$  (**42**) nur zu oligodispersen Produktgemischen führen, kann die auftretende sterische Hinderung näher charakterisiert werden:

Anscheinend bedingt sich die Hemmung des Aufbaus des Dendrimers **40** nicht so sehr durch sterischen Anspruch der Pyren-Einheiten der ersten Generation, sondern vielmehr aufgrund der Hinderung der Pyren-Einheiten der zweiten Generation untereinander im gleichen Dendron. Da die „sperrigen“ Pyren-Einheiten die Rotation um die Bindungsachse (entlang eines Dendrons) beeinflussen, verhält sich die gegenseitige Hinderung winkelabhängig. Während der Reaktion des  $\text{TdG}_1(\text{pyren})_8(\text{TiPS})_8$  (**37**) nehmen die verschiedenen Dendrone aufgrund der vorgegebenen geometrischen Anordnung des Tetrakis-(4-ethinyl-phenyl)methan-Kerns zueinander einen Tetraeder-Winkel ein. Dadurch kann der sterische Anspruch der einzelnen Pyren-Einheiten in alle drei Raum-Richtungen abgedeckt werden und die Darstellung des Dendrimers erster Generation (**37**) gelingt. Werden die Verzweigungsbausteine (**36**) in der *Diels-Alder*-Reaktion an das bereits bestehende Dendrimer erster Generation (**38 / 41**) addiert, steht als „Verknüpfungspunkt“ kein quartäres Kohlenstoff-Atom (tetraedrisch), sondern in beiden Fällen ein *ortho*-substituierter Phenylring zur Verfügung. Die Koplanarität dieses aromatischen Systems mit einem ungefähren Bindungswinkel von ca.  $60^\circ$  stellt den einzelnen Pyren-Einheiten deutlich weniger Raum zur Verfügung. Der sterische Anspruch zweier zueinander coplanarer Pyren-Substituenten kann dadurch nicht erfüllt werden und die Darstellung des gewünschten Systems kann sich folglich nicht komplett vollziehen.

## 2.4 Darstellung protisch-polarer Polyphenylendendrimer-Systeme



### 2.4.1 Das Methylester-funktionalisierte Polyphenylendendrimer

Die Synthese eines innen-funktionalisierten Methylester-Polyphenylendrimers gelang erstmals 2005 durch *R. E. Bauer* <sup>[43]</sup>. Es wurde jedoch nur ein Aufbau von maximal zwei innenfunktionalisierten Generationen erreicht. Die Herstellung des Verzweigungsbausteines bereitete zudem Schwierigkeiten und führte zu hohen Ausbeuteverlusten. Daher wird eine Optimierung der bereits bekannten Darstellung des Cyclopentadienon-Verzweigungsbausteines **43** und eine Erweiterung des Dendrimer-Aufbaus hin zu einer höheren Generationszahl versucht.

Ein Hauptproblem bei der Synthese des Verzweigungsbausteines **43** ist die Bildung des analogen Cyclopentenolons (siehe Abbildung 33), das für die weiterführende Synthese nutzlos ist. Die Aufreinigung des gewünschten Cyclopentadienons **43** ist folglich für die Darstellung des dendritischen Systems unabdingbar. In der Vergangenheit wurde versucht, mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eine Wasserabspaltung herbeizuführen und das Cyclopentenolon in das dementsprechende Cyclopentadienon umzuwandeln. Die darauf folgende Aufreinigung gestaltet sich dann aufgrund der enthaltenen Säuren als noch problematischer. Zudem konnte bei vielen Verzweigungsbausteinen ein durch die Säurezugabe induzierter Zerfall beobachtet werden.

Aus diesen Gründen wird bei der Darstellung der Verzweigungsbausteine gänzlich auf die Behandlung mit Essigsäureanhydrid / Schwefelsäure nach abgelaufener Kondensation verzichtet. Eine sofortige säulenchromatographische Auftrennung der während der *Knoevenagel*-Kondensation entstandenen Produkte gewährleistet die Isolation (Ausbeute 41 %) des gewünschten Bausteines **43** (siehe Abbildung 44).

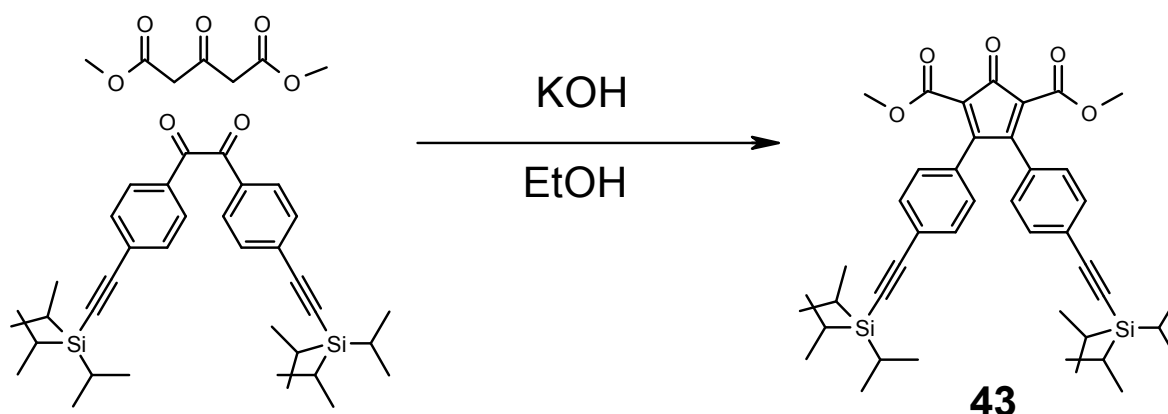


Abbildung 44 Darstellung des Verzweigungsbausteines **43**

Die Synthese des Bausteines **43** wird analog zur Darstellung der anderen Bausteine durch Kondensation des 4,4'-Di((triisopropylsilyl)ethynyl)benzils und mit dem kommerziell erhältlichen Dimethyl-3-oxoglutarat durchgeführt.

Der divergente Aufbau des dendritischen Systems ergibt in gewohnter Weise durch den iterativen Prozess der Diels-Alder-Cycloaddition und nachfolgenden Entschützung mittels TBAF. Die genauen Bedingungen und Ausbeuten können der Tabelle 1 entnommen werden:

Tabelle 1:

$\text{TdG}_1(\text{COOMe})_8(\text{TiPS})_8$	160 °C, 3 d	70%
$\text{TdG}_1(\text{COOMe})_8(\text{Ethynyl})_8$ ( <b>44</b> )	RT, 15 Min	85%
$\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8$ ( <b>45</b> )	160 °C, 2 d	40%
$\text{TdG}_2(\text{COOMe})_{24}(\text{TiPS})_{16}$	160 °C, 2 d	95%
$\text{TdG}_2(\text{COOMe})_{24}(\text{Ethynyl})_{16}$ ( <b>46</b> )	RT, 30 Min	97%
$\text{TdG}_3(\text{COOMe})_{24}(\text{Cp})_{16}$ ( <b>47</b> )	160 °C, 4 d	75%
$\text{TdG}_3(\text{COOMe})_{56}(\text{TiPS})_{32}$	160 °C, 3 d	98%
$\text{TdG}_3(\text{COOMe})_{56}(\text{Ethynyl})_{32}$ ( <b>48</b> )	RT, 20 Min	93%
$\text{TdG}_4(\text{COOMe})_{56}(\text{Cp})_{32}$ ( <b>49</b> )	165 °C, 3 d	71%
$\text{TdG}_4(\text{COOMe})_{120}(\text{TiPS})_{64}$ ( <b>50</b> )	160 °C, 3 d	45%

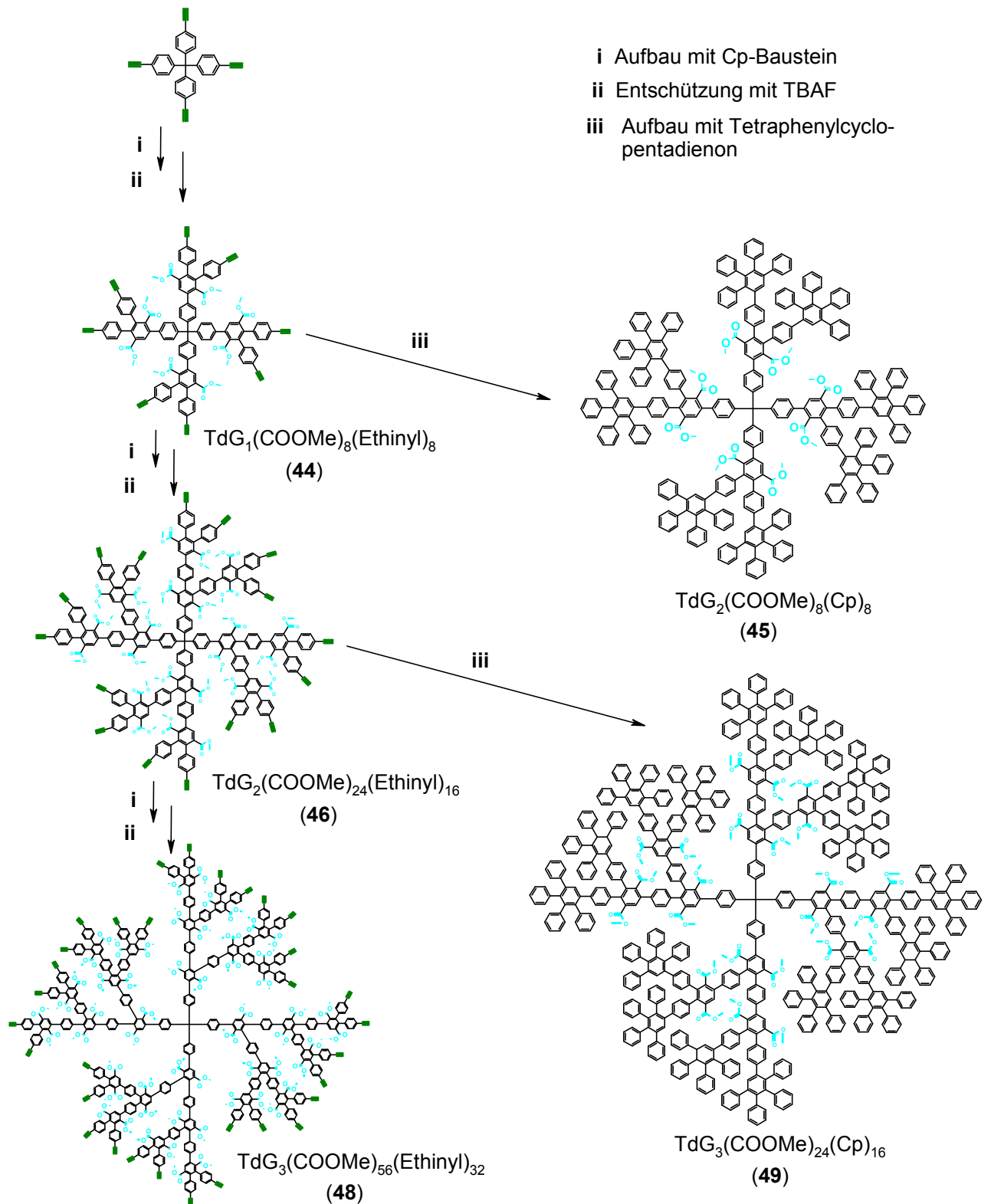


Abbildung 45: Divergentes Synthesekonzept der Methyl ester-funktionalisierten Dendrimere

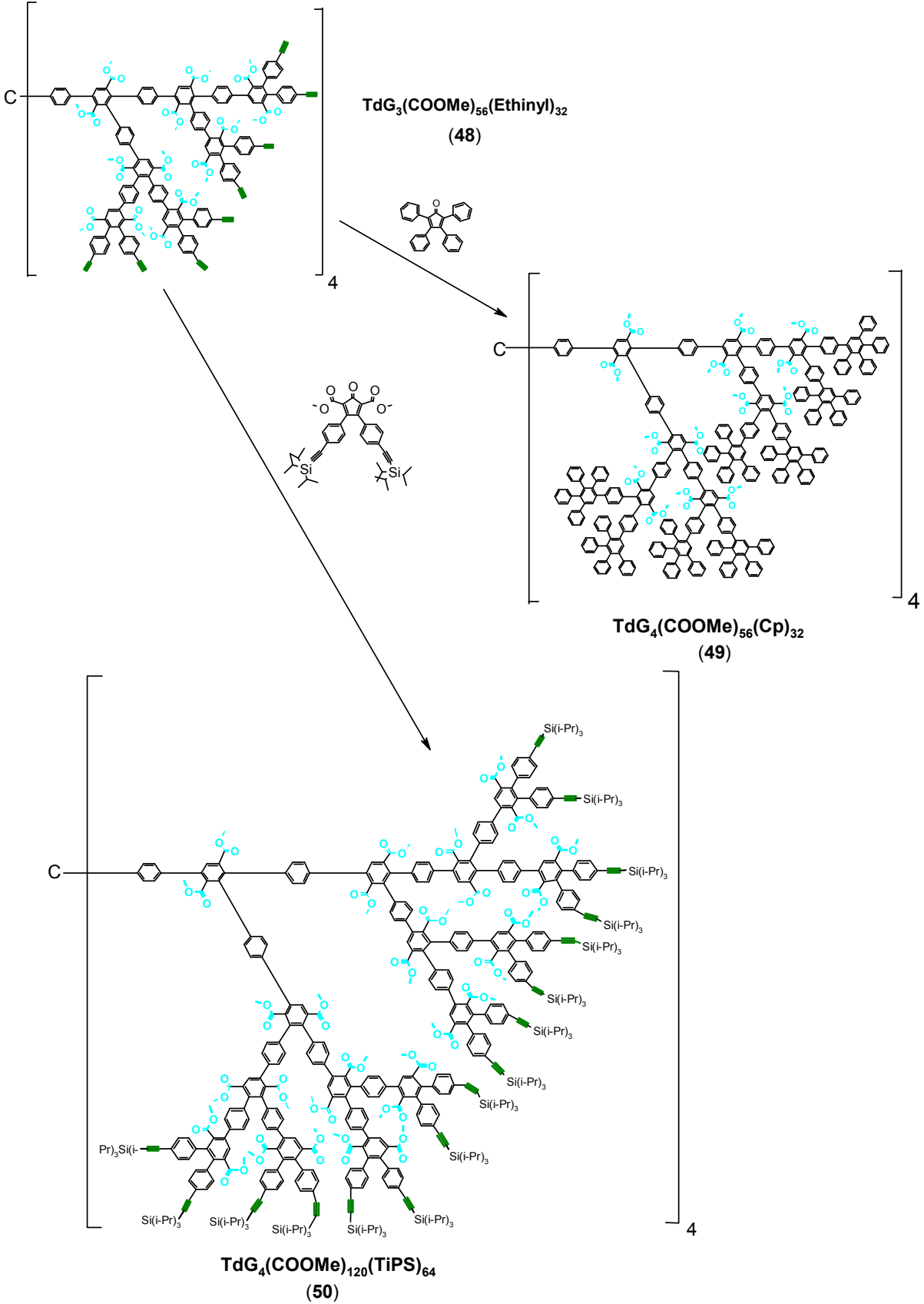
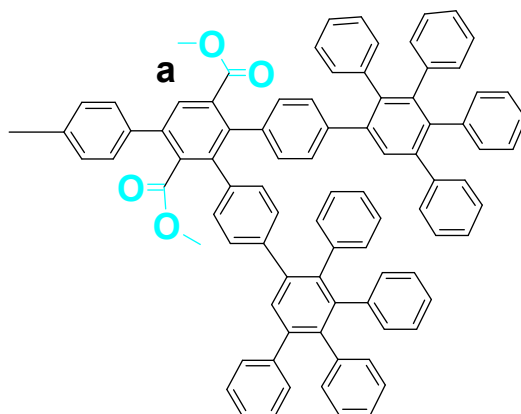
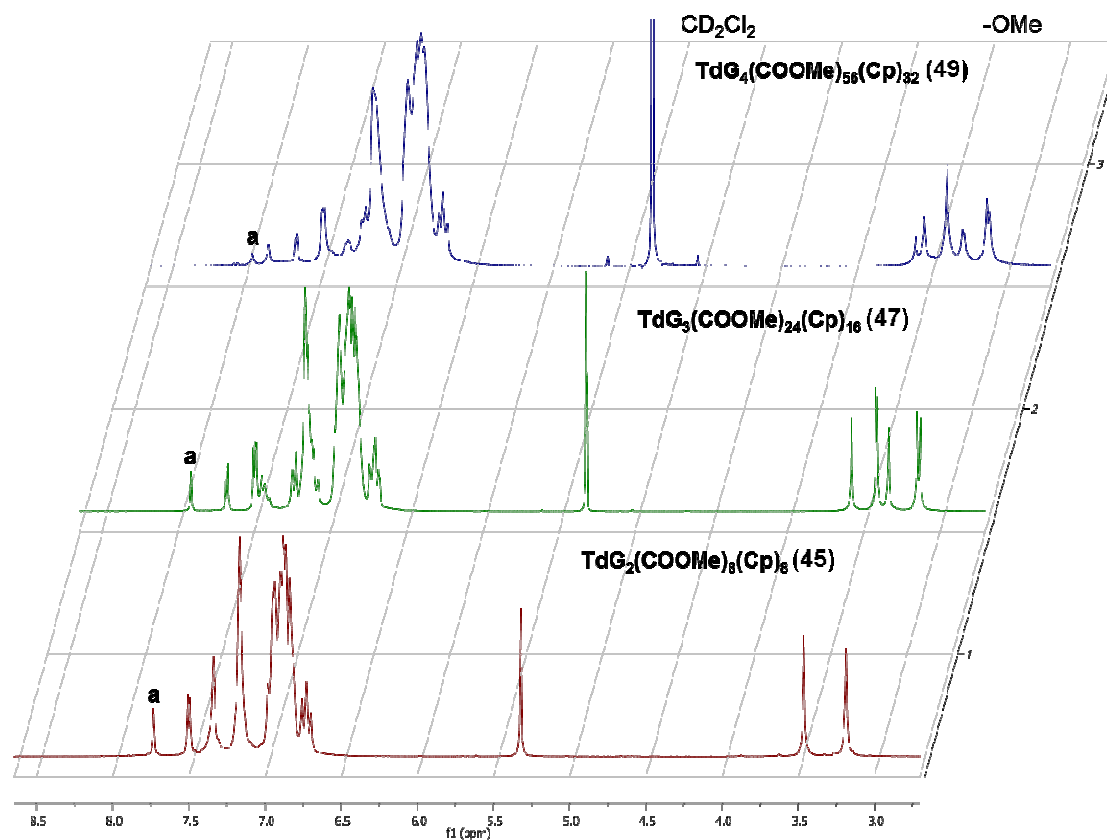


Abbildung 46: Erweiterter Aufbau des Dendrimeres 48 bis zur vierten Generation

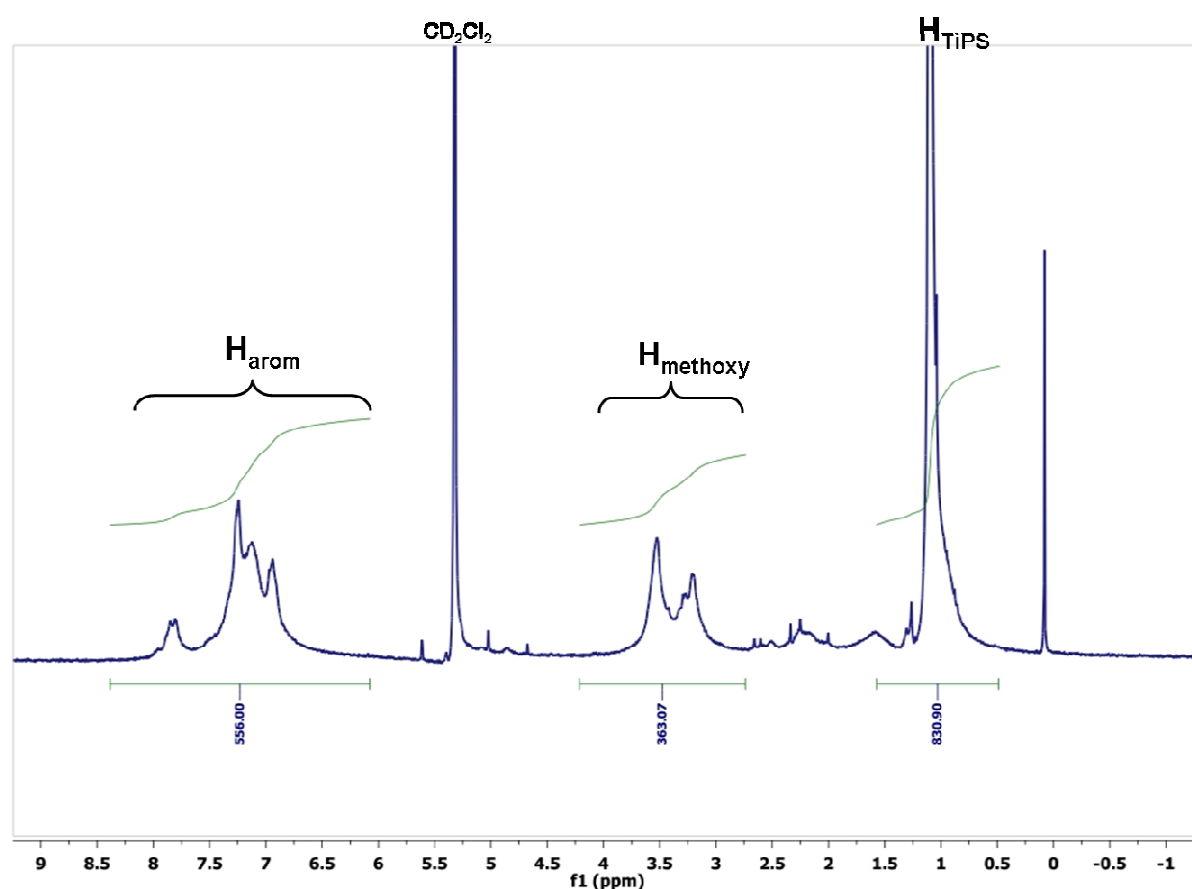
Als Kern dient auch hier das Tetrakis-(4-ethinylphenyl)methan, das mittels des Cyclopentadienons **43** bis zur vierten Generation iterativ aufgebaut wird. Als „Stop“-Reaktion dient die Cycloaddition mit Tetraphenylcyclopentadienon, die die unfunktionalisierte Außenschale auf dem innen-funktionalisierten Dendrimer ergibt. Auf diesem Weg wird von erster bis dritter Generation ein peripher unfunktionalisiertes Dendrimer (**45**, **47**, **49**) erhalten (siehe Abbildung 45). Der weitere Aufbau der Ester-funktionalisierten Polyphenylendendrimere kann bis zur vierten funktionalisierten Generation vollzogen werden und endet in dieser Arbeit mit dem  $\text{TdG}_4(\text{COOMe})_{120}(\text{TiPS})_{64}$  (**50**). Aufgrund des guten Fällungs-Verhaltens dieser Dendrimer-Familie wird eine hohe Reinheit der Zwischenprodukte erreicht, dies ermöglicht die Darstellung monodisperser Makromoleküle bis über eine Molekülmasse von 30000 g/mol (siehe  $\text{TdG}_4(\text{COOMe})_{120}(\text{TiPS})_{64}$  (**50**)). Die zusätzliche „Ummantelung“ mit einer unfunktionalisierten Hülle mittels Tetraphenylcyclopentadienon würde somit zum Dendrimer der fünften Generation  $\text{TdG}_5(\text{COOMe})_{120}(\text{Cp})_{64}$  ( $m/z > 40000$  g/mol) führen.



**Spektrum15:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Methylester-Dendrimere **45**, **47** und **49** (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 300 MHz)

Der iterative Aufbau der Methylester-Dendrimere lässt sich mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie genau verfolgen, da sich das Signal des Protons **a** der ersten Generation in allen Spektren wieder finden lässt. Charakteristisch verhalten sich in diesem Zusammenhang auch die Signale der Methoxy-Gruppen: Aufgrund des anwachsenden aromatischen Systems erfolgt auch hier analog wie im bereits besprochenen perfluorierten Dendrimer-System eine Verbreiterung bzw. Vervielfältigung der Signale (siehe Spektrum 15).

Die größte Signal-Verbreiterung findet man schließlich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{TdG}_4(\text{COOMe})_{120}(\text{TiPS})_{64}$  (**50**). Der aromatische Bereich kann in diesen dendritischen System auch von Hochfrequenz-NMR-Spektrometern nicht mehr als einzelne Singulett-Signale aufgelöst werden, da die über 180 beteiligten aromatischen Einheiten zwangsweise zu einer Überschneidung einzelner Signale führen. Desweiteren führt auch hier die durch die sterische Hinderung der Phenylringe verursachte verlangsamte Rotation zu einer zusätzlichen Signalverbreiterung. Dennoch kann auch hier die Existenz der gewünschten Verbindung **50** aufgrund der übereinstimmenden Signalintensitäten (stimmige Integrationswerte) belegt werden (siehe Spektrum 16).

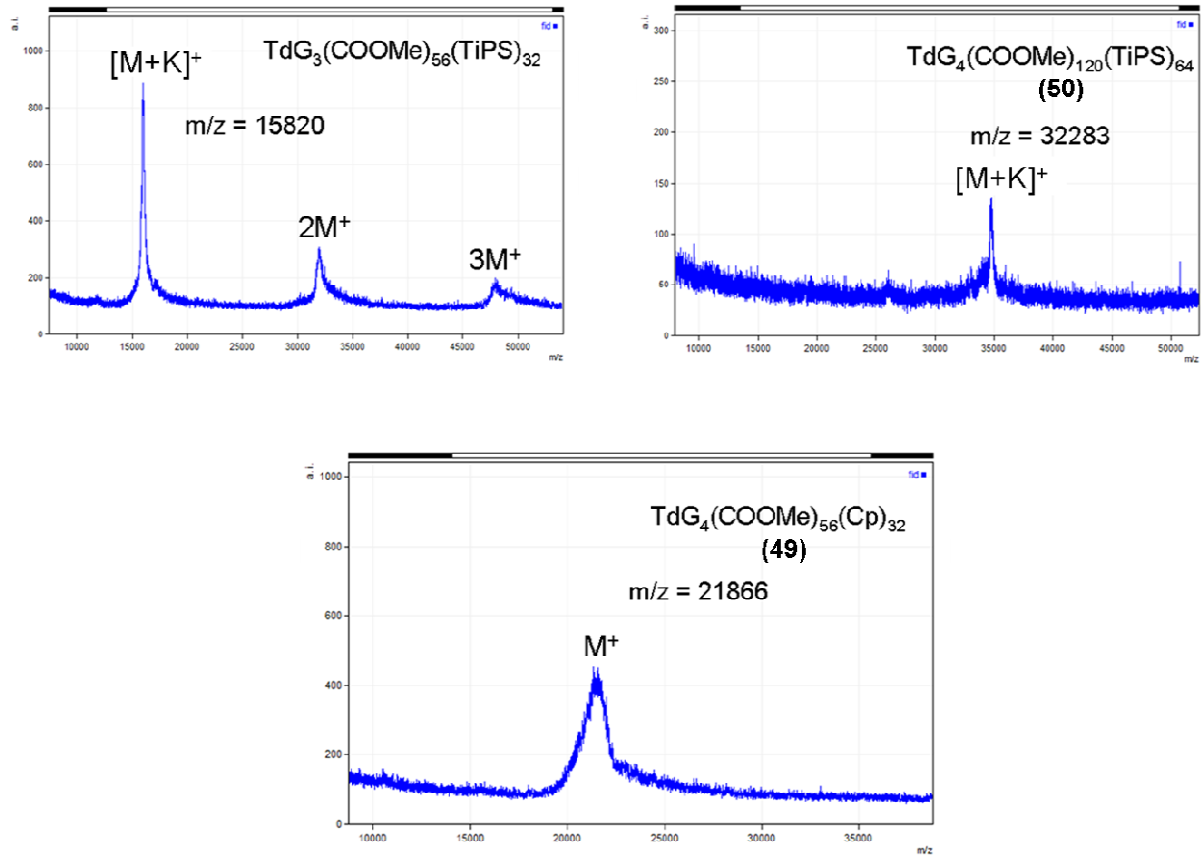


Spektrum16:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{TdG}_4(\text{COOMe})_{120}(\text{TiPS})_{64}$  (**50**) mit Integration der zugehörigen Protonen (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 300 MHz)

Die Darstellung der gewünschten Produkte kann zusätzlich mittels MALDI-TOF-Massenspektroskopie überwacht werden. Um die Detektierbarkeit der erhaltenen Dendrimere zu verbessern, werden während der Probenvorbereitung Alkali-Metallsalze (z. B. Natriumtrifluoracetat) zugesetzt. Allgemein zeigen die TiPS-geschützten Dendrimere ein schärferes intensiveres Signal als ihre mit einer unfunktionalisierten Cyclopentadienon-Schale versehene Analoga. Im Falle des  $\text{TdG}_3(\text{COOMe})_{56}(\text{TiPS})_{32}$  kommt es während der MALDI-TOF-



Messung zu einer Agglomeration der ionisierten Molekülfragmente, wodurch Signale des doppelten bzw. dreifachen Dendrimeres pro Ladungseinheit identifiziert werden können (siehe Spektrum 17).



Spektrum 17: MALDI-TOF-Spektren der Dendrimere  $\text{TdG}_3(\text{COOMe})_{56}(\text{TiPS})_{32}$ ,  $\text{TdG}_4(\text{COOMe})_{120}(\text{TiPS})_{64}$  (**50**) und  $\text{TdG}_4(\text{COOMe})_{56}(\text{Cp})_{32}$  (**49**)

### 2.4.1.1 Umfunktionalisierung zur Carbonsäure

Für die Wechselwirkung mit geladenen bzw. wasserlöslichen Gast-Molekülen bedarf es besonders polaren Funktionalitäten. Speziell im Falle des in der Einleitung bereits erwähnten Beispiels der Farbstoff-Einlagerung von Acridinorange-Molekülen ist eine besonderes Substitutionsmuster erforderlich (siehe Einleitung Seite 36). Aufgrund der dabei ablaufenden Säure-Base-Reaktion kommt es zu einer nahezu quantitativen Anlagerung aller in Lösung befindlichen Farbstoff-Moleküle. Das makroskopische Ergebnis dieser molekularen Umlagerung des Acridin-Farbstoffes von der wässrigen in die aromatisch-unpolare Phase kann dann mit bloßen Augen erkannt werden.

Nachdem genau diese exemplarische Einlagerungsfähigkeit für die Gefahrstoff-Analytik vieler Verbindungsklassen ausgenutzt werden kann, ist eine Darstellung dieser Carboxy-funktionalisierten Polyphenylendendrimere äußerst wichtig. Der Aufbau eines solchen Dendrimers lässt sich jedoch nur in der „geschützten“ Form des Methylesters realisieren, da anderenfalls die freien Säuregruppen aufgrund ihrer Reaktivität jegliche Darstellung verhindern würden. Die bereits synthetisierten Methylester-Dendrimere **45** / **47** werden aus diesem Grund nachträglich hydrolysiert.

Grundsätzlich gibt es dazu zwei Möglichkeiten: Eine Verseifung mit einer Alkali-Base spaltet den Methylester zuverlässig und würde zum Alkali-Carboxylat führen, das jedoch für die supramolekularen Experimente nur sehr bedingt geeignet ist. Die saure Hydrolyse mittels Bromwasserstoff führt hingegen auf direkten Weg zuverlässig zur freien Säure (siehe Abbildung 47). Der so veränderte Dendrimer wird in n-Pentan zur Reinigung gefällt. Aufgrund der Umwandlung der Methylester-Gruppen in Carboxy-Funktionalitäten kann eine Veränderung des chemischen Verhaltens der Dendrimere **51** / **52** beobachtet werden. Eine hinreichende Löslichkeit ist für diese dendritischen Systeme nur noch in THF und DMSO gegeben. Das in  $d_8$ -THF aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **52** belegt eindeutig die Methyl-Esterspaltung, die zu einem kompletten Verlust aller Methylsignale führt (siehe Spektrum 18). Ein Vergleich der MALDI-TOF-Spektren zeigt unabhängig davon einen Verlust der Methylgruppen an. Die Darstellung der Polyphenylendendrimere **51** / **52** kann mit einer Ausbeute von 88 % bzw. 68 % durchgeführt werden.

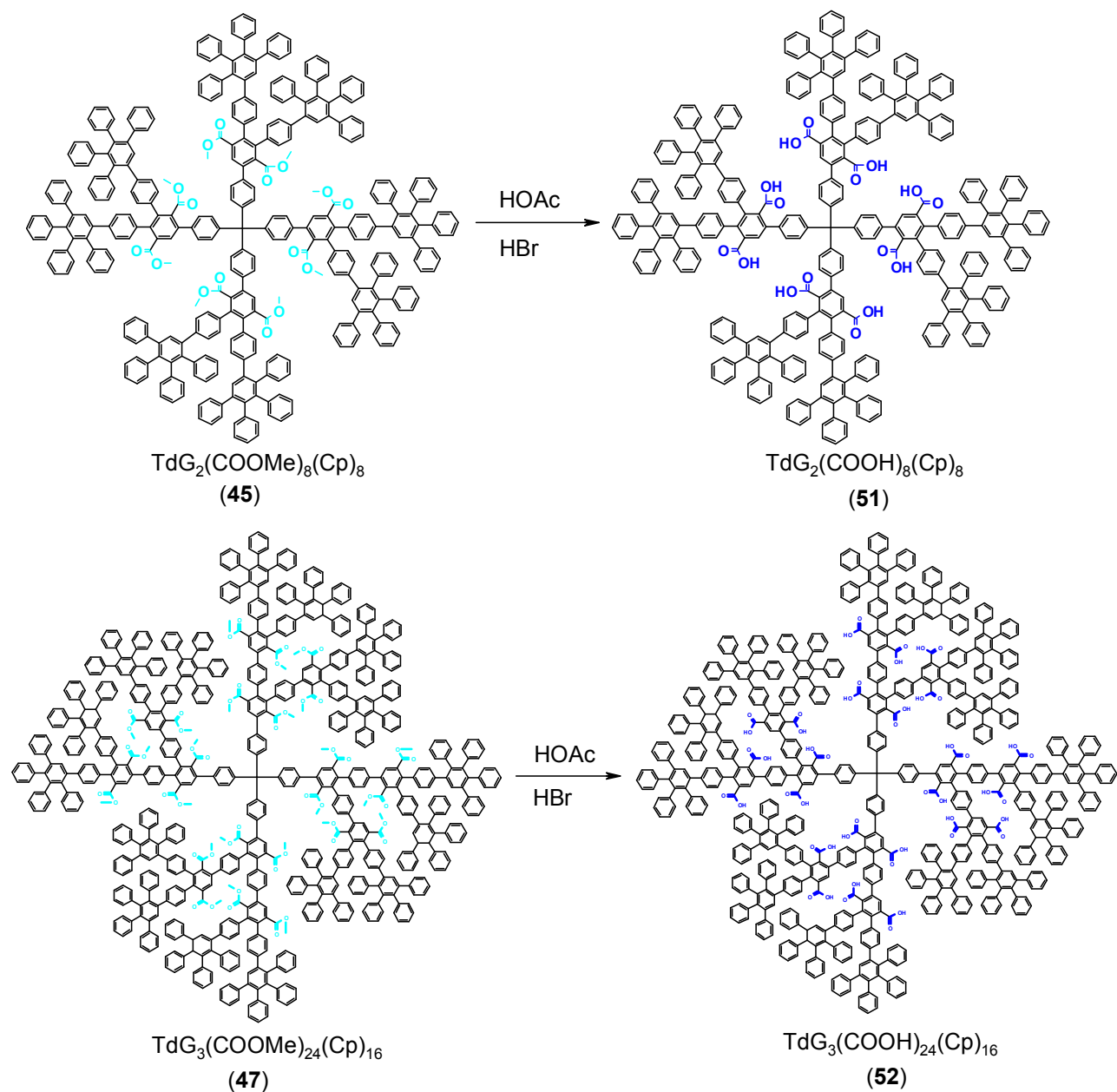
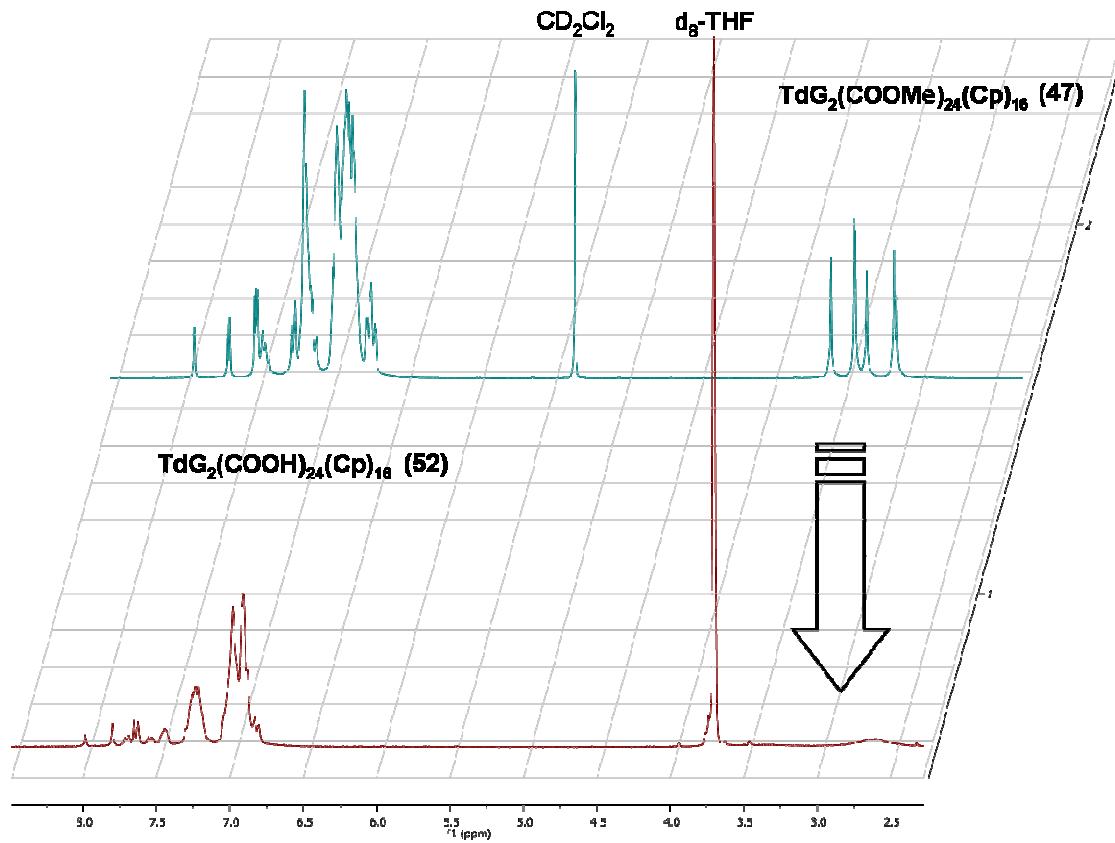


Abbildung 47: Saure Hydrolyse der Methyl ester-Gruppen zu den Carboxy-analogen Verbindungen



Spektrum18: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Dendrimere TdG<sub>2</sub>(COOMe)<sub>24</sub>(Cp)<sub>16</sub> (**47**) und TdG<sub>2</sub>(COOH)<sub>24</sub>(Cp)<sub>16</sub> (**52**) (aufgenommen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. d<sub>8</sub>-THF bei 300 MHz)

### 2.4.1.2 Erweiterte Umfunktionalisierung zum Carbonsäureamid

Die *N,N*-Dimethylsäureamid-Funktion stellt aufgrund seines chemischen Charakters eine weitere interessante Modifikationsmöglichkeit für das dendritische Gerüst dar. Im direkten Vergleich mit der Methylester-Gruppe oder sogar der freien Säure-Funktion besitzt das *N,N*-Dimethylsäureamid eine gesteigerte Polarität bei gleichzeitig geringerer Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (verglichen mit der Carboxy-Funktion). Die daraus resultierenden Wechselwirkungen mit polaren oder auch apolaren Liganden, wie Wasserstoffperoxid oder Benzol, werden nach dem „Versuch-Irrtum“-Prinzip untersucht.

Diese systematische Variation der Gerüst-Substituenten bei gleichzeitiger Studie mehrerer unterschiedlicher Ligand-Verbindungen ermöglicht ein einheitliches Bild über die ablaufenden supramolekularen Vorgänge zu bekommen.

Für die Synthese dieses dendritischen Systems wurden verschiedene Lösungsansätze ausprobiert: Die Darstellung eines geeigneten Verzweigungsbausteins zum iterativen Aufbau des Dendrimers stellt zwar die eleganteste Methode zur Darstellung eines monodispersen Systems dar, scheitert aber an der fehlenden Zugänglichkeit dieses Bausteins.

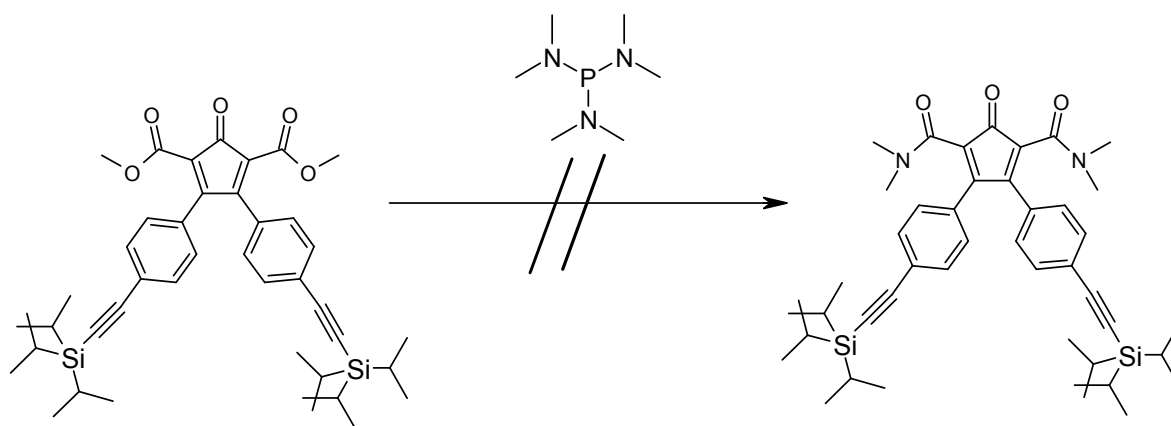
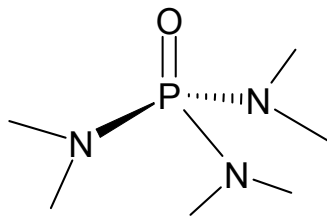
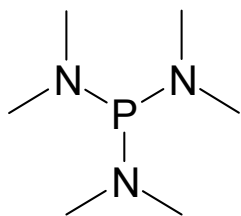


Abbildung 48: Fehlende Umsetzung des Verzweigungsbausteines **43**

Die Umsetzung des Cyclopentadienons **43** mit HMPT bei Raumtemperatur bis 80° C führt nicht zu den gewünschten Säureamid-Cyclopentadienon. Bis 30° C kommt es zu keiner nennenswerten Reaktion. Oberhalb dieser Temperatur werden zuerst die Bildung von Nebenprodukten und dann die vollständige Zersetzung des Eduktes beobachtet (siehe Abbildung 48). Das zur Umwandlung der Carboxy-Dendrimere **51** / **52** benutzte Reagenz ist das Tris(dimethylamino)phosphin <sup>[48, 49, 50]</sup>. In der Literatur findet man jedoch zur Überführung der Carboxy-Funktionen häufiger das Reagenz Tris(dimethylamino)phosphinoxid (siehe Abbildung 49) <sup>[51, 52]</sup>. Dieses Agenz führt jedoch nicht zu den gewünschten *N,N*-Dimethylamid-

geschmückten Dendrimeren **53** / **54**. Unter gleichen Bedingungen wird keine Reaktion mit den Polyphenylendendrimeren **51** / **52** beobachtet.



Tris(dimethylamino)phosphin

Tris(dimethylamino)phosphinoxid

Abbildung 49: *N,N*-Dimethylamid-Transfer-Reagenzien

Das Tris(dimethylamino)phosphin weist die höhere Reaktivität auf und überführt die Säureverbindungen **51** / **52** mit einer Ausbeute von 86 % bzw. 79 % in die gewünschten *N,N*-Dimethylamid-geschmückten Systeme **53** / **54** (siehe Abbildung 50). Nach abgeschlossener Reaktion werden die entstandenen Dendrimere in Wasser gefällt und zur weiteren Aufreinigung nochmals in Pentan umgefällt.

Die Umsetzung zum Säureamid kann leicht mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden, da die entstehenden Methyl-Gruppen charakteristische Signale hinterlassen (vgl. Spektrum 19). Die MALDI-TOF-Spektroskopie liefert analog dazu neue Produkt-Signale, die mit den erwarteten Molekülmassen übereinstimmen. Obwohl Makromoleküle normalerweise ihre Monodispersität aufgrund unvollständiger Reaktion aller funktioneller Gruppen mit dem Reagenz einbüßen, scheint dieses Problem bei beiden nachträglichen Umfunktionalisierungssequenzen (Ester  $\rightarrow$  Säure, Säure  $\rightarrow$  Amid) nur in äußerst geringen Ausmaß statt zu finden. Dennoch bedarf es nach der Reaktion einer besonders ausführlichen Aufreinigung (mittels wiederholten Umfällens), da sonst Lösungsmittel (besonders HMPT) dazu neigen, sich im dendritischen Gerüst festzusetzen. Eine annähernd quantitative Umsetzung der Säure-Gruppen kann daher aus den erhaltenen Spektren gefolgert werden.

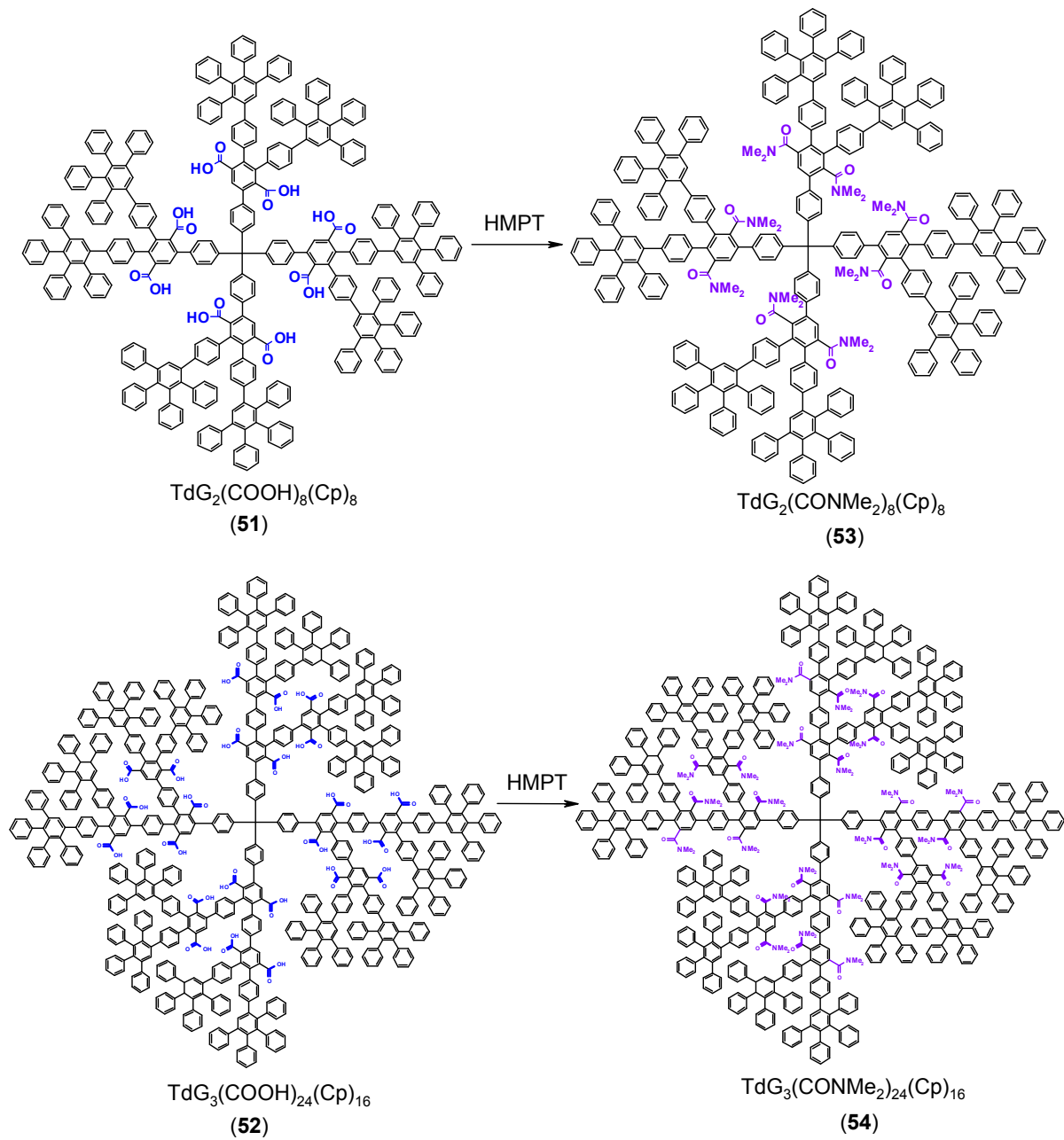
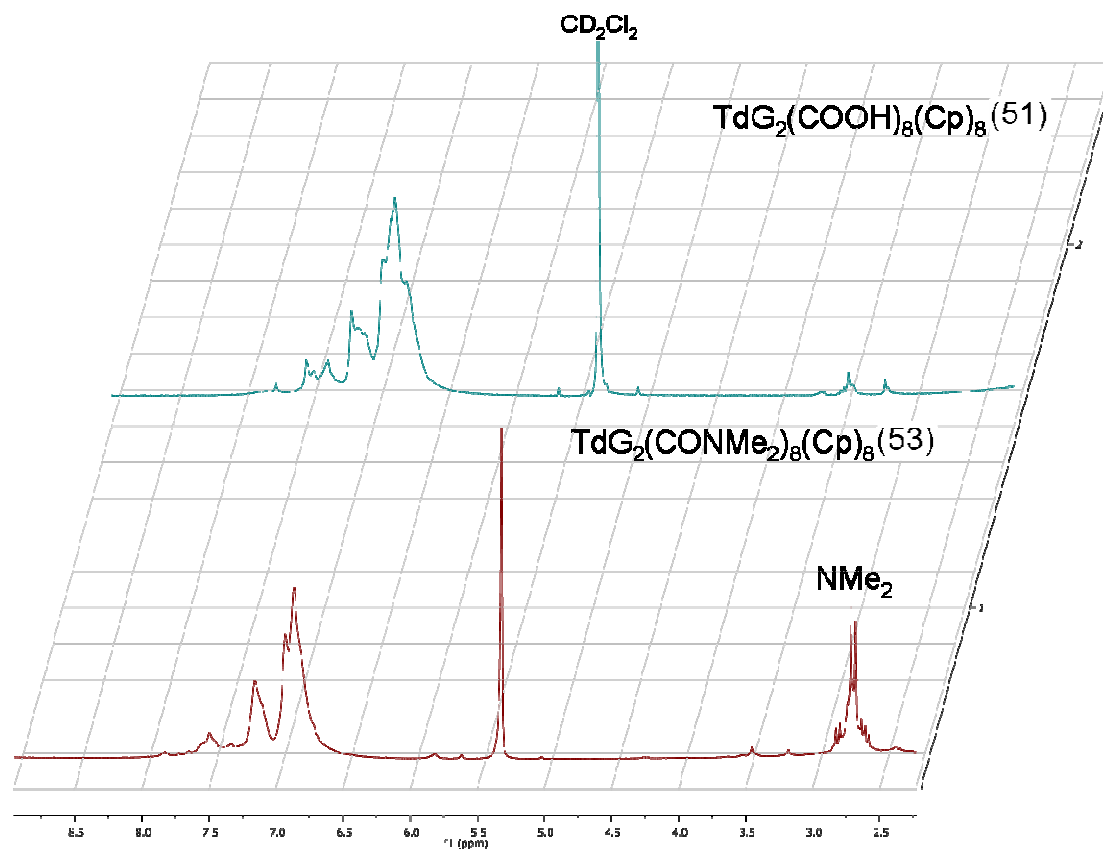


Abbildung 50: *A posteriori* Umfunktionalisierung zum Säureamid



Spektrum19: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Dendrimere  $\text{TdG}_2(\text{COOH})_8(\text{Cp})_8$  (**51**) und  $\text{TdG}_2(\text{CONMe}_2)_8(\text{Cp})_8$  (**53**) (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 MHz)



### 2.4.1.3 Konzept der erweiterten Abschirmung: Der Methylesterdendrimer mit doppelter Außenschale

Mit der Synthese eines Dendrimers mit verstärkter unfunktionalisierter Außenschale kann die Auswirkung der vergrößerten sterischen Hinderung der äußeren Dendron-Abschnitte auf die Wechselwirkung mit dem Analyten beobachtet werden. Theoretisch können so unspezifische Wechselwirkungen mit in der Peripherie befindlichen Analyt-Molekülen besser vermieden werden, was insgesamt zu verbesserter Selektivität bei verminderter Gesamt-Aktivität des Dendrimers führen sollte. Bildlich gesehen werden die Hohlräume im Dendrimer tektonisch vertieft, wodurch das Analyt-Molekül eine anspruchsvollere Umgebung ähnlich eines biologischen Rezeptors passieren muss, bevor es zur eigentlich interagierenden Einheit (Methylester-Funktion) vordringen kann. Ein weiterer Vorteil dieser Dendrimer-Bauweise ist das geringere Aggregationsvermögen der Makromoleküle untereinander, d. h., die funktionellen Gruppen sind so tief im Dendrimer nahe dem Kern eingebunden, dass sich eine Wechselwirkung zweier Partikel untereinander nur durch die aromatischen Systeme der Peripherie ergeben kann; nicht aber durch die Methylester-Funktionalitäten im Innern.

Die divergente Darstellung dieses Systems beginnt mit der Umsetzung des Kerns mit dem Methylester-Cyclopentadienon **43** und führt nach darauf folgender Entschützung zum  $\text{TdG}_1(\text{COOMe})_8(\text{Ethynyl})_8$  (**44**). Der Aufbau der nächsten Schale wird durch Cycloaddition des unfunktionalisierten Verzweigungsbausteines  $\text{Ph}_4\text{-Cp}-(\text{ethynyl})\text{-TiPS}$  erreicht. Das dabei entstandene  $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{TiPS})_{16}$  (**55**) wird dann mittels TBAF entschützt und weiter mit Tetraphenylcyclopentadienon umgesetzt (siehe Abbildung 51).

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung kann das Dendrimer **56** mit einer Ausbeute von 88 % erhalten werden. Die Existenz der gewünschten Verbindungen **55** / **56** kann mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie belegt werden. Die Protonen-Signale **a** und **b** sind als scharfe Singuletts klar zu erkennen und rühren vom Generationsproton der ersten Generation bzw. von den Methyl-Gruppen der Ester-Funktionen (siehe Spektrum 20). Die Dendrimer-Endstufe **56** liefert im MALDI-TOF-Spektrum ein äußerst scharfes Signal der erwarteten Molekülmasse ( $m/z = 10851 [\text{M}+\text{Na}]^+$ ) (siehe Spektrum 21). Die Darstellung dieses abgeschirmten Methylester-Polyphenylendendrimers **56** wird somit erfolgreich abgeschlossen.

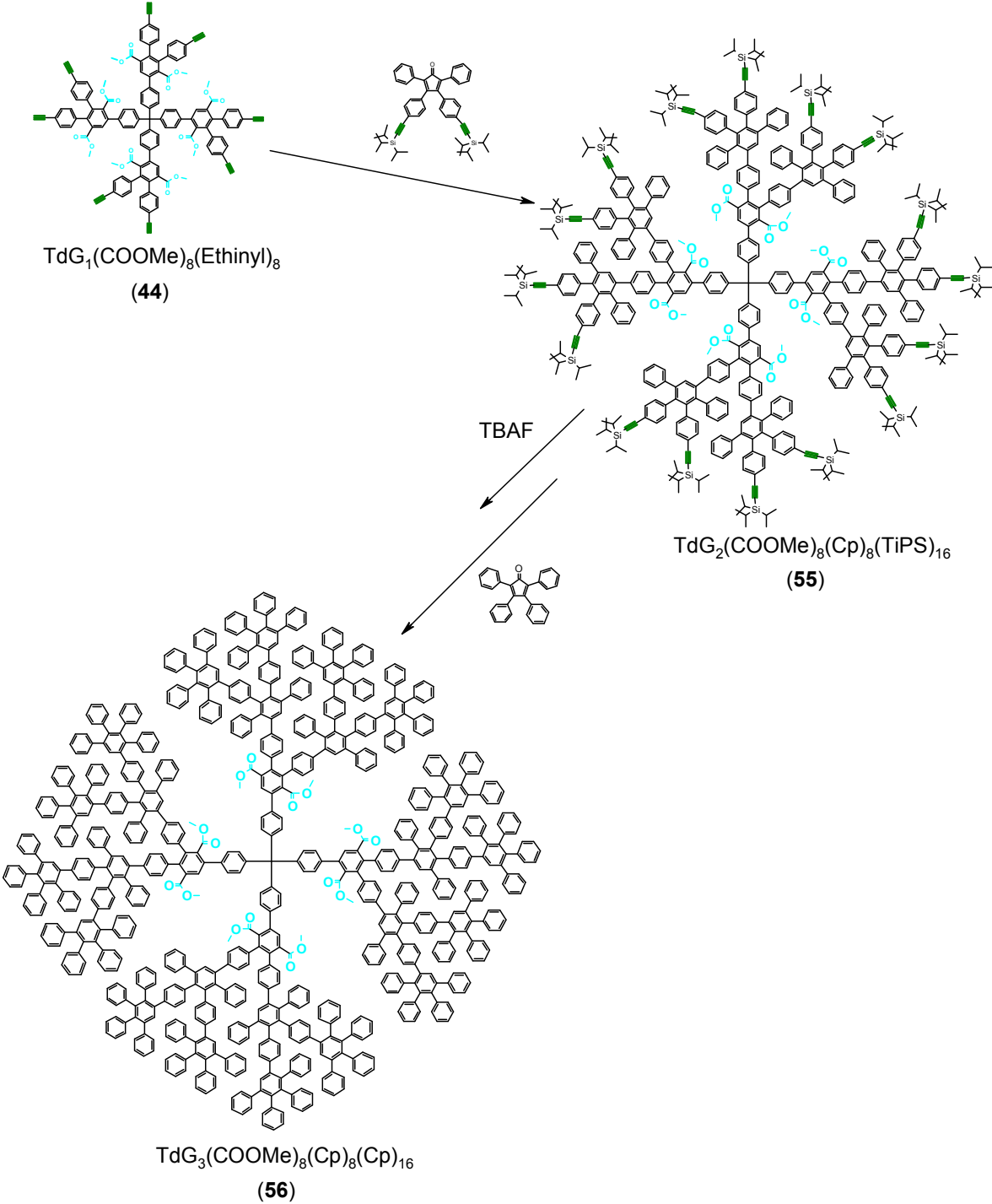
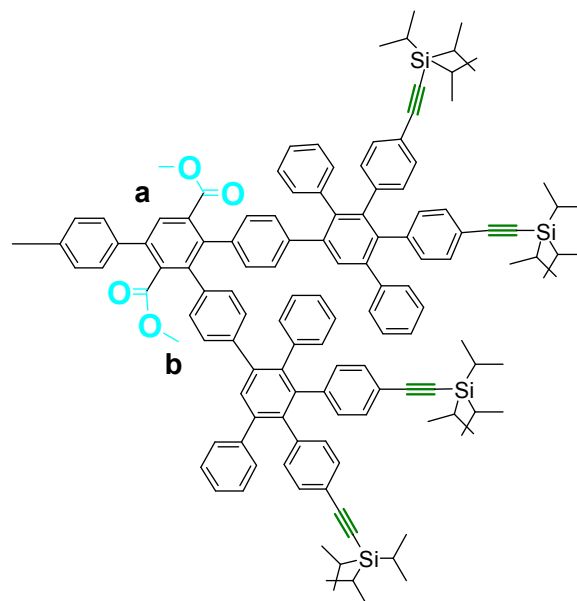
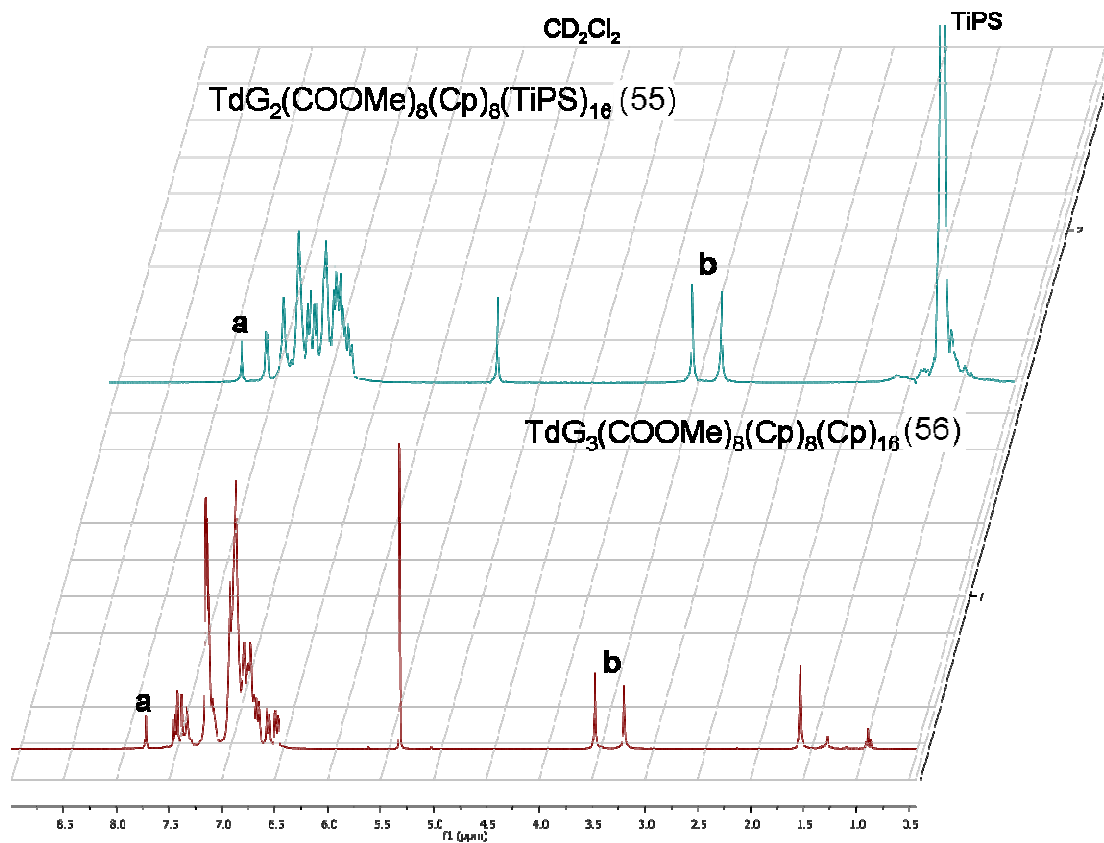
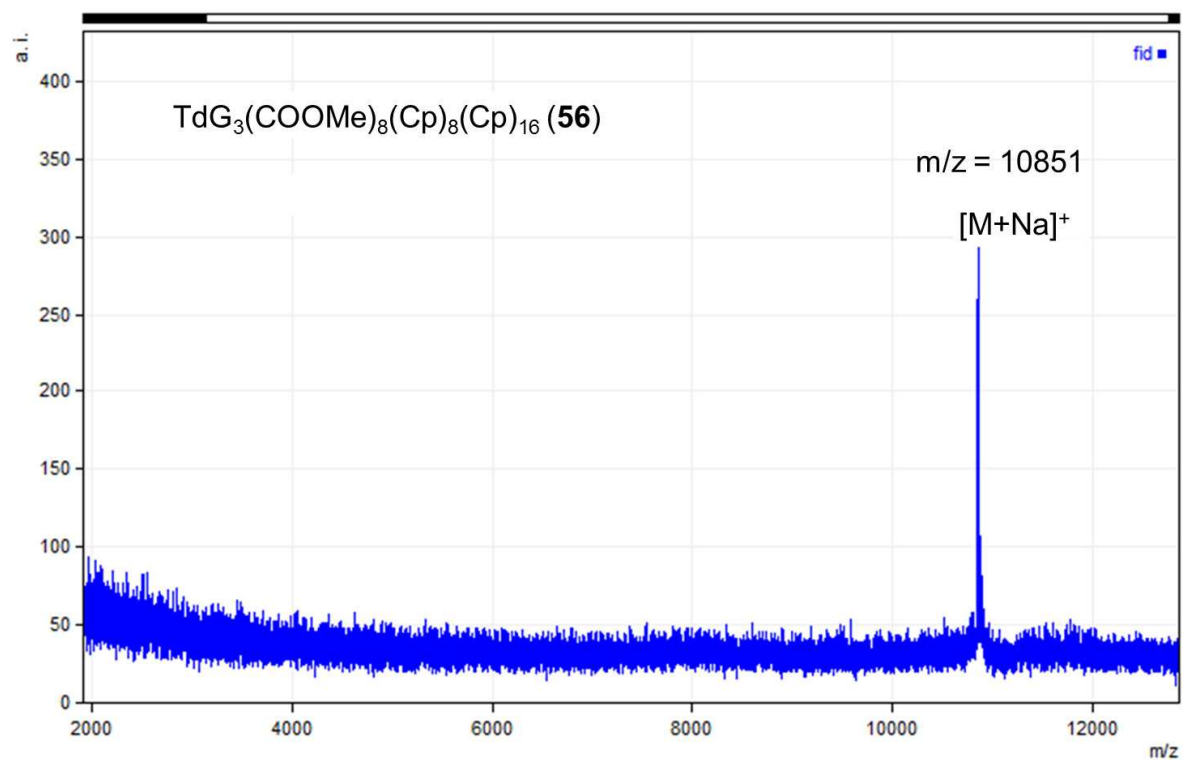


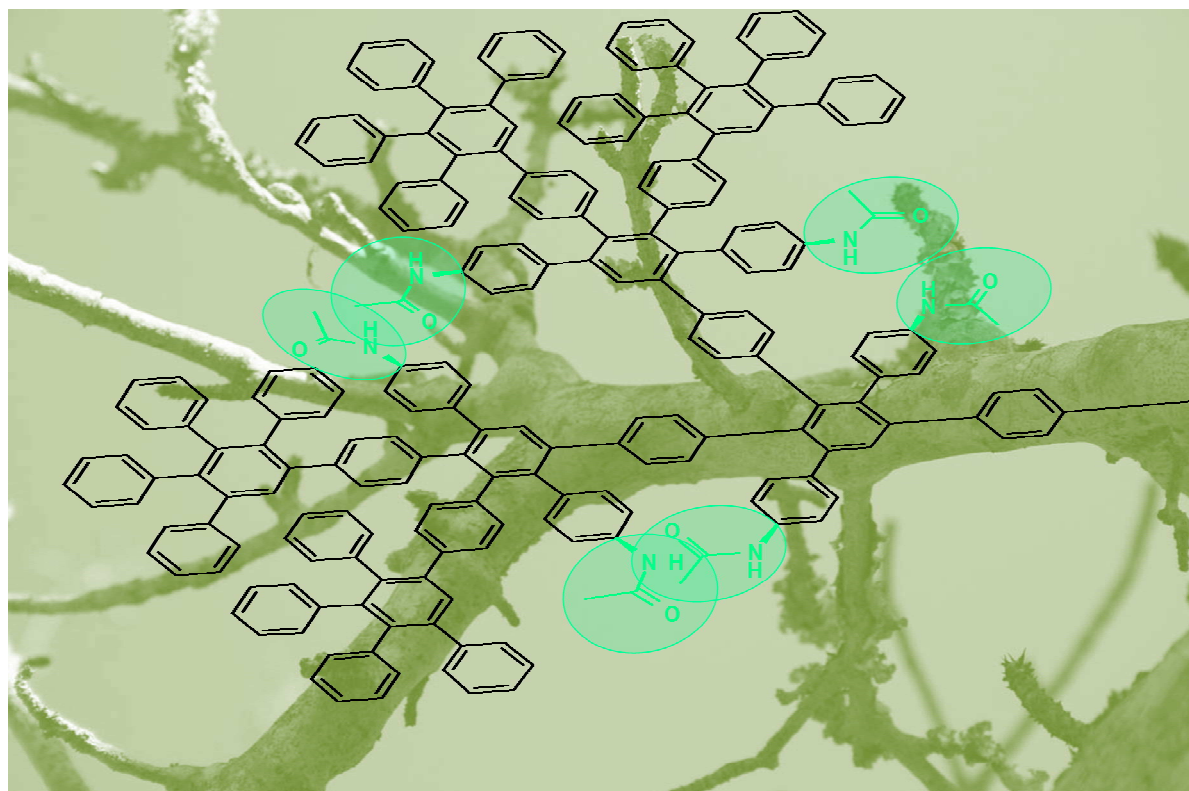
Abbildung 51: Divergender Aufbau des Dendrimers **56** mit doppelter Außenschale



Spektrum 20: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Dendrimere  $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{TIPS})_{16}$  (**55**) und  $\text{TdG}_3(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{Cp})_{16}$  (**56**) (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 MHz)



Spektrum 21: MALDI-TOF-Spektrum von  $TdG_3(COOMe)_8(Cp)_8(Cp)_{16}$  (**56**)



#### 2.4.2 Das Acetamidyl-funktionalisierte Polyphenylendendrimer

Ähnlich dem im vorigen Kapitel erwähnten *N,N*-Dimethylamid-substituierten Polyphenylendendrimer hat auch das Acetamidyl-funktionalisierte Dendrimer die Möglichkeit, mittels gesteigerter Polarität und Affinität zu Wasserstoffbrücken-Bindungen Wechselwirkungen verschiedenster Natur (elektrostatisch und *van der Waals*) zu Analyt-Molekülen aufzubauen. Der Unterschied zum  $\text{TdG}_2(\text{CONMe}_2)_8(\text{Cp})_8$  (**53**) besteht jedoch darin, daß die Acetamidyl-Funktion in der Lage ist, aufgrund seiner NH-Gruppe als Wasserstoffbrücken-Donor zu wirken. Ein weiterer Vorteil des iterativen Aufbaus dieses Dendrimers ist die erleichterte monodisperse Darstellung des gesamten Systems, da die Acetamidyl-Funktion schon auf Stufe des Cyclopentadienon-Bausteins eingeführt wird. Somit fallen eine nachträgliche Umfunktionalisierung und die damit verbundenen möglichen Strukturfehler weg.

Dieser erleichterten Dendrimer-Darstellung geht jedoch eine fünfstufige Synthese des Acetamid-funktionalisierten Verzweigungsbausteins **61** voraus. Analog zu den bisherigen Synthesen wird ein Brom-funktionalisiertes Dibenzylketon **57** dargestellt (siehe Abbildung 52). Mittels Kondensation des 4,4'-Di((Triisopropylsilyl)ethinyl)benzil kann der Verzweigungsbaustein **58** mit einer Ausbeute von 71 % synthetisiert werden. In einer Palladium-katalysierten Buchwald-Kupplung <sup>[53, 54, 55]</sup> wird Benzophenonimin mit einer Ausbeute von 47 % an das halogenierte Cyclopentadienon gekoppelt, wodurch sich der Verzweigungsbaustein **59** ergibt. Die Imin-Funktion wird mittels verdünnter Salzsäure einer sauren Hydrolyse unterwor-

fen, wodurch quantitativ das Diamin-Cyclopentadienon **60** erhalten wird. Eine Umsetzung mit Essigsäureanhydrid liefert die Endstufe **61** mit einer Ausbeute von 67 %. Zur Aufreinigung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid in einer Hochvakuum-Destillation entfernt und anschließend mittels Säulechromatographie isoliert.

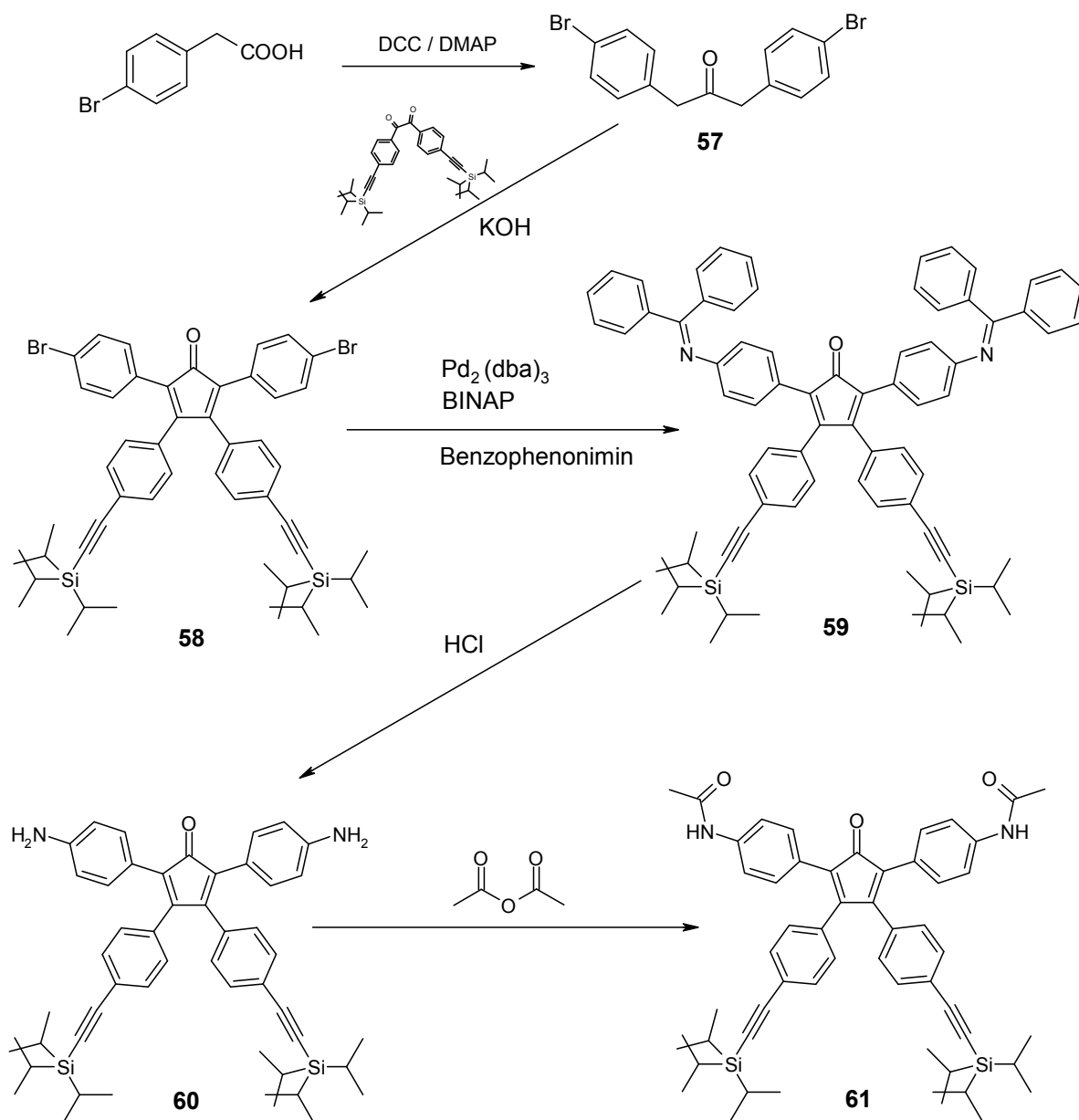
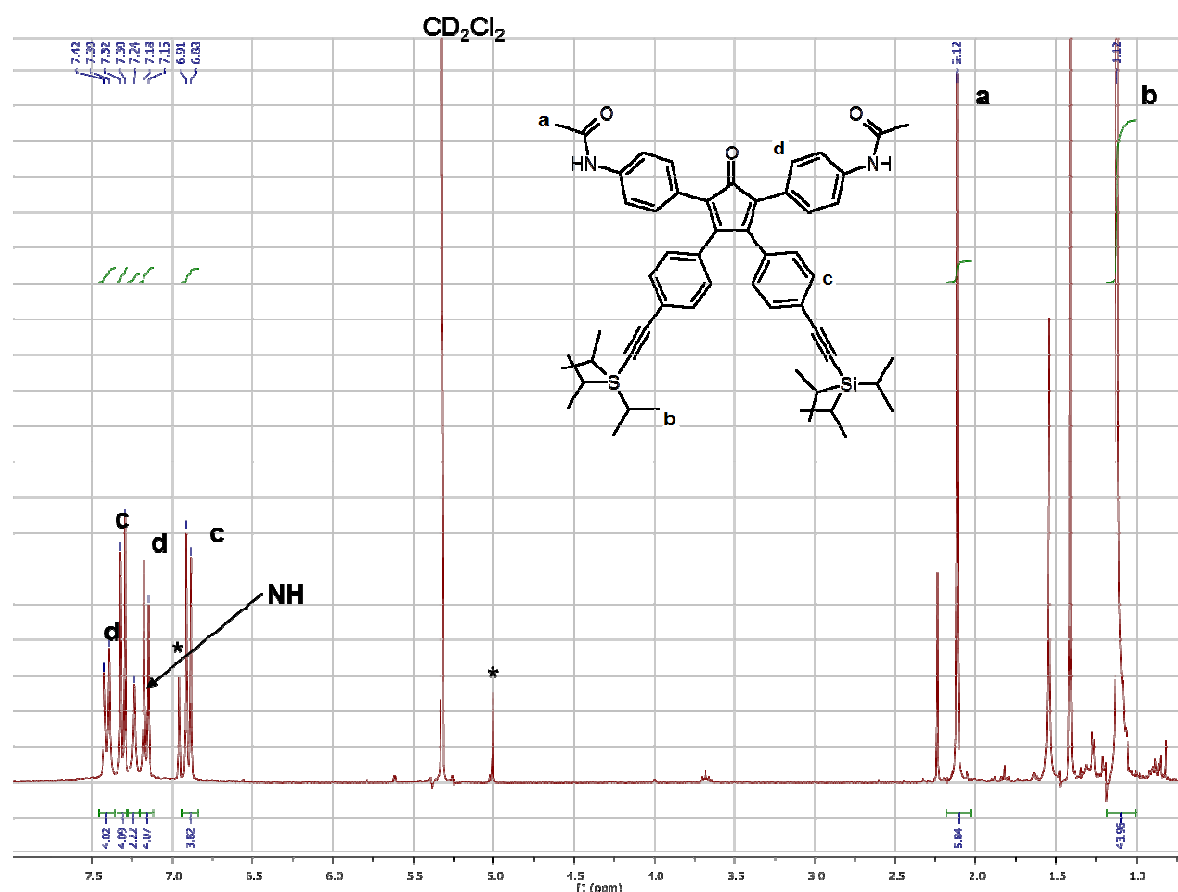


Abbildung 52: Darstellung des Acetamid-Verzweigungsbausteines **61**

Die Zuordnung und Integration der verschiedenen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Cyclopentadienons **61** belegt eindeutig dessen Identität. Es offenbart jedoch auch die Problematik der relativ komplexen Aufreinigung solcher polarer Verbindungen. Daher zeigen sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Signale von Fremdstoffen, die trotz zweimaliger säulenchromatographischer Aufreinigung nicht ganz abgetrennt werden können. Da zur Rückgewinnung des Bausteins

**61** von der Säule nicht unerhebliche Mengen THF nötig sind (bestes Elutionsverhalten bei Verwendung von THF), können nach Separation des Produktes Signale des Stabilisators BHT (2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol) nachgewiesen werden (siehe Spektrum 22). Daher finden sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Cyclopentadienons **61** auch die bekannten Signale dieses Stabilisators.



\* BHT

Spektrum 22:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Cyclopentadienons **61** (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 MHz)

Der Aufbau der dendritischen Systeme **63** / **65** beginnt mit der [4+2]-Cycloaddition des Verzweigungsbausteins **61** an den Tetrakis-(4-ethinylphenyl)methan-Kern. Das Dendrimer der ersten Generation  $\text{TdG}_1(\text{NHCOMe})_8(\text{TiPS})_8$  kann nach vollständiger Reaktion in Petrolether ausgefällt werden (Ausbeute 97 %). Der TiPS-geschützte Dendrimer erster Generation wird mittels TBAF in THF zu Verbindung **62** entschützt. Die Entschützungsreaktion verläuft mit 1 eq TBAF pro TiPS-Gruppe bei RT innerhalb von Minuten nahezu quantitativ (Ausbeute > 95 %). Das  $\text{TdG}_1(\text{NHCOMe})_8(\text{Ethynyl})_8$  (**62**) wird mit Tetracyclopentadienon in einer erneuten *Diels-Alder*-Reaktion zum Dendrimer der zweiten Generation **63** „geschlossen“. Nach mehrmaligen Ausfällen in Methanol kann das  $\text{TdG}_2(\text{NHCOMe})_8(\text{Cp})_8$  (**63**) mit einer Ausbeute von 34 % erhalten werden (siehe Abbildung 58). Ähnlich dem Aufbau des

$\text{TdG}_3(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{Cp})_{16}$  (**56**) wird auch hier eine zweite unfunktionalisierte Außenschale aufgebaut. Ziel dieser Synthese ist die Darstellung eines Dendrimers dritter Generation mit nur einer funktionalisierten Schale (siehe Abbildung 53).

Aufgrund der polar-protischen Natur der Acetamid-Funktion ist die Aufreinigung der entstehenden amphiphatischen Dendrimer-Strukturen mit erheblichen Problemen verbunden, da ein Umfällen bzw. eine säulenchromatographische Aufreinigung erschwert wird. Auf die Darstellung eines Dendrimers mit insgesamt 24 Acetamid-Einheiten bzw. zwei funktionalisierten Innenschalen wird in dieser Arbeit daher verzichtet, da die Zwischenstufen der zweiten funktionalisierten Generation nicht aufgereinigt werden können.



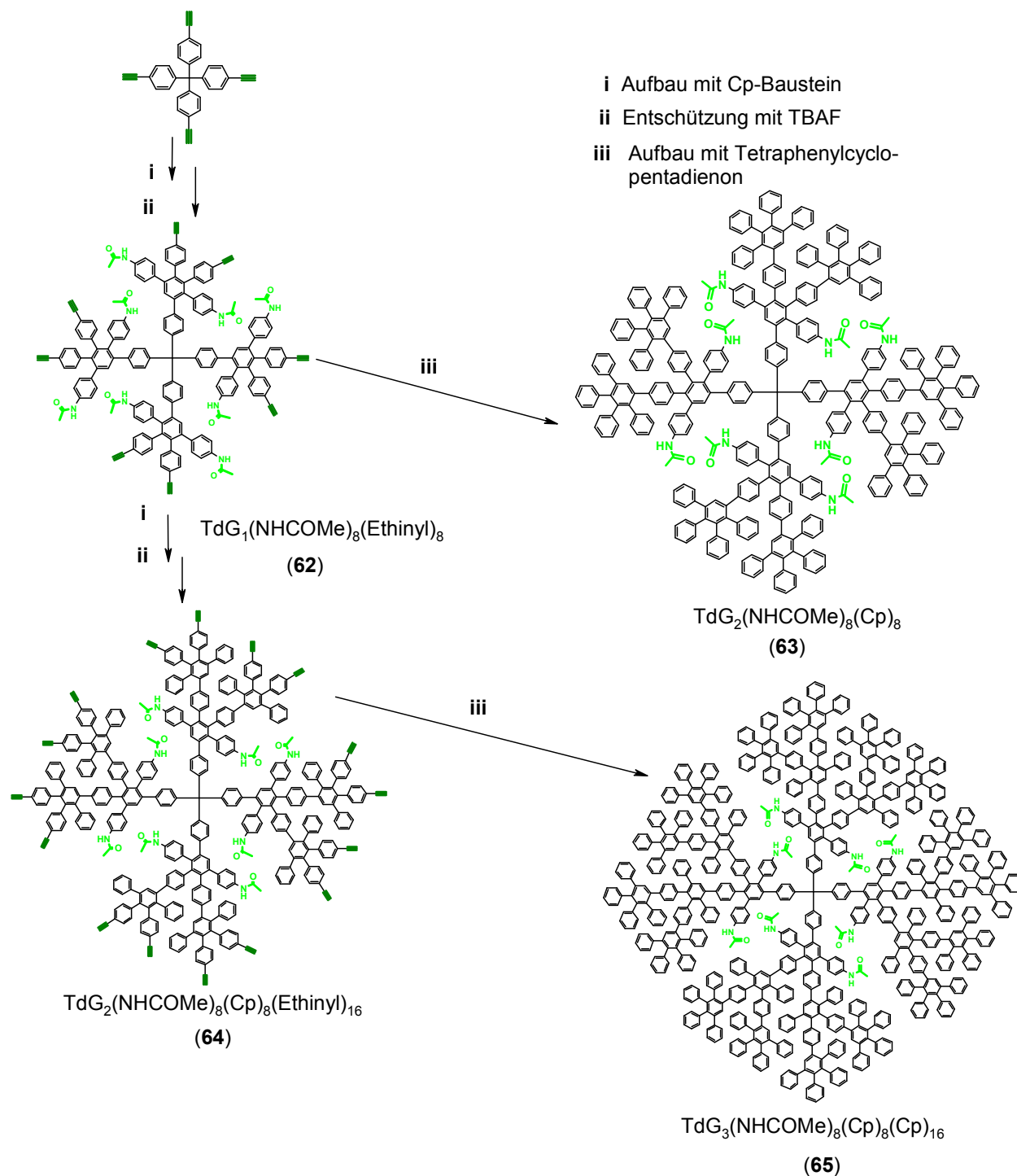
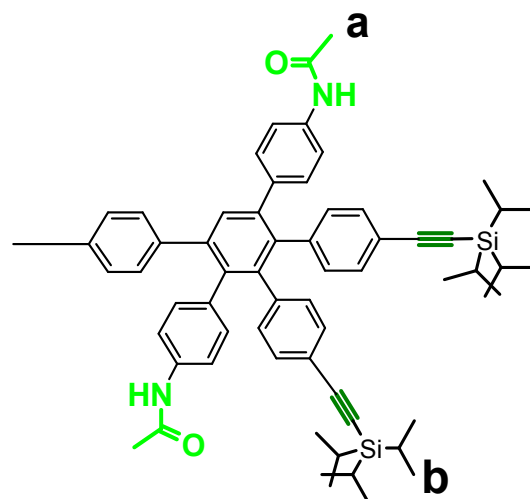
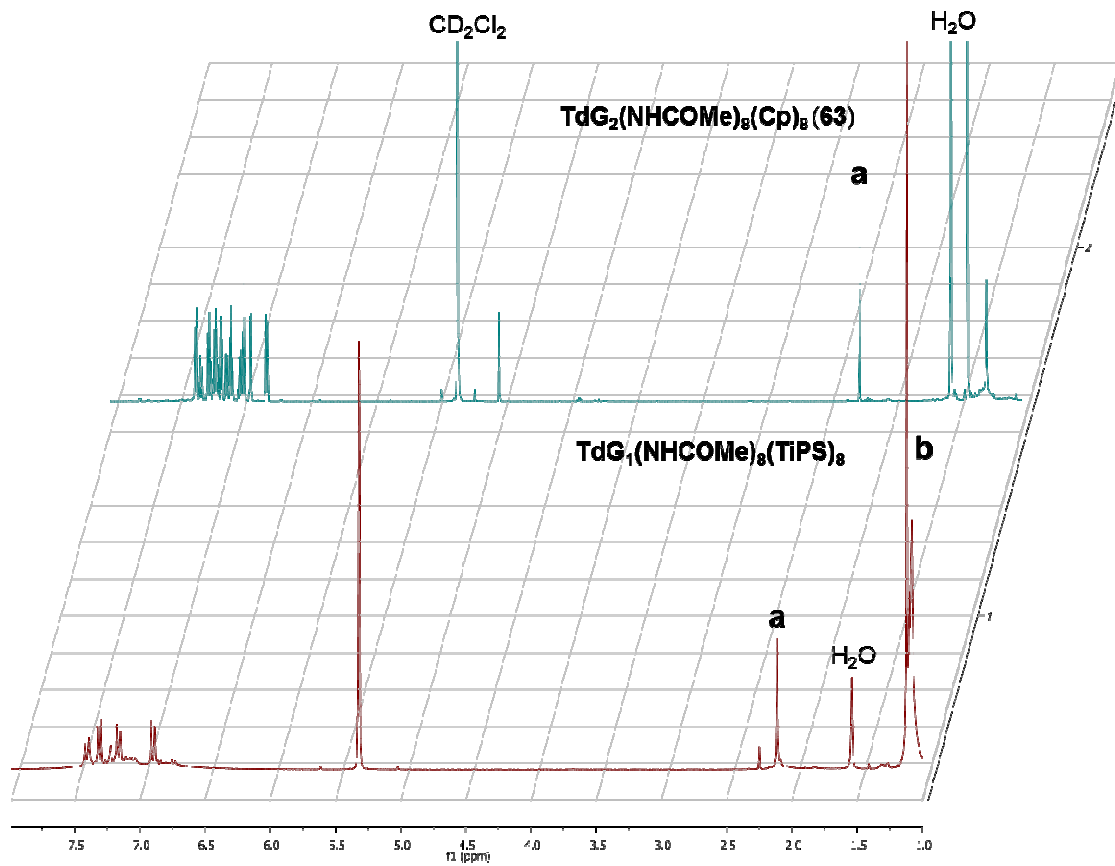


Abbildung 53: Divergente Synthese der Acetamidyl-funktionalisierten Polyphenylendrimere **63** / **65**

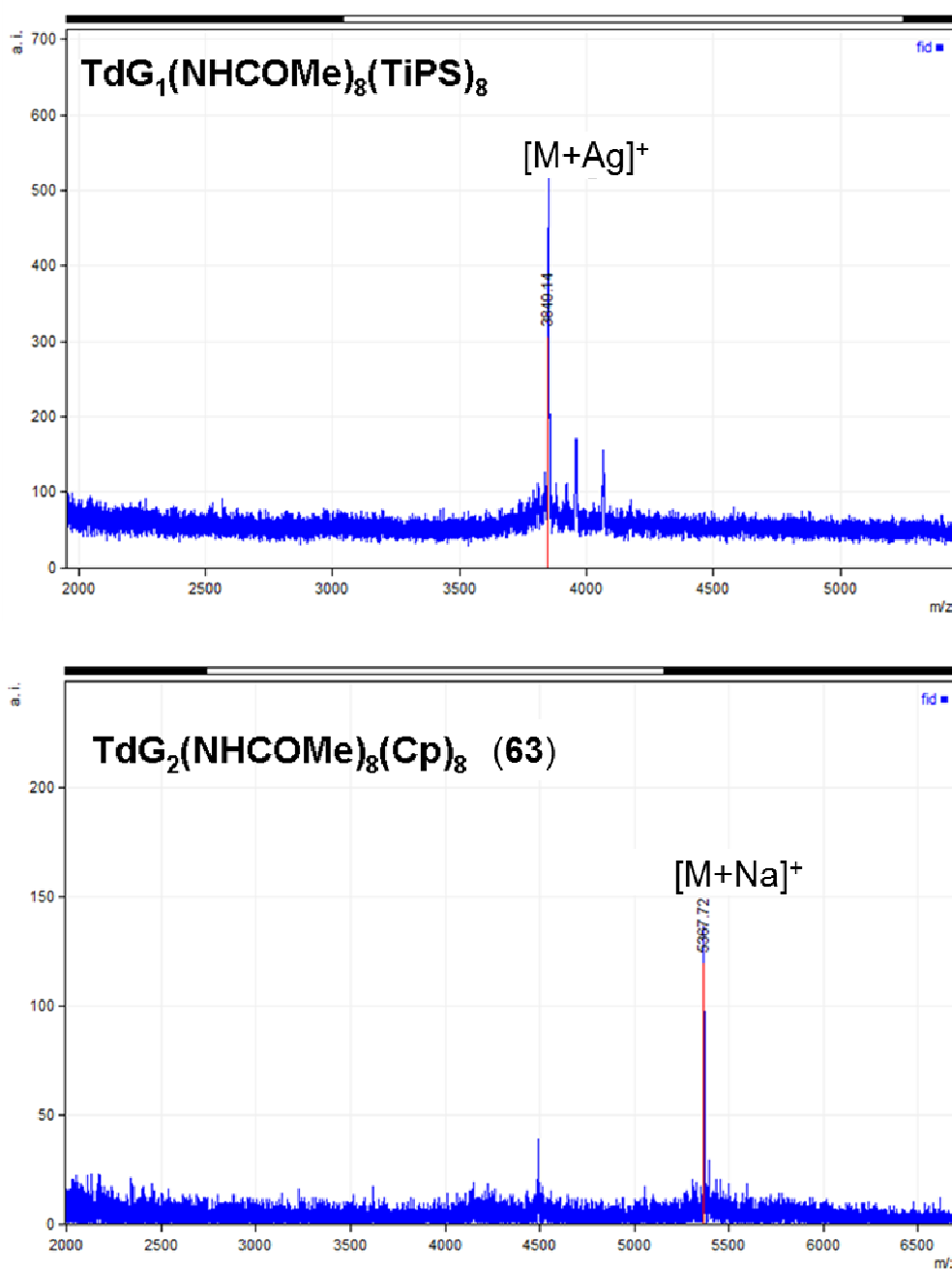
Aus diesem Grunde wird  $\text{TdG}_1(\text{NHCOMe})_8(\text{Ethynyl})_8$  (**62**) mit dem unfunktionalisierten Verzweigungsbausteines  $\text{Ph}_4\text{-Cp-(ethynyl)-TiPS}$  umgesetzt (Ausbeute 43 %) und mit TBAF zur Verbindung **64** entschützt (Ausbeute 30 % nach säulenchromatographischer Aufreinigung). Durch Einsatz von Tetraphenylcyclopentadienon wird in der darauf folgenden *Diels-Alder*-

Reaktion der Aufbau der zweiten unfunktionalisierten Außenschale zum Dendrimer der dritten Generation **63** durchgeführt (Ausbeute 97 %).



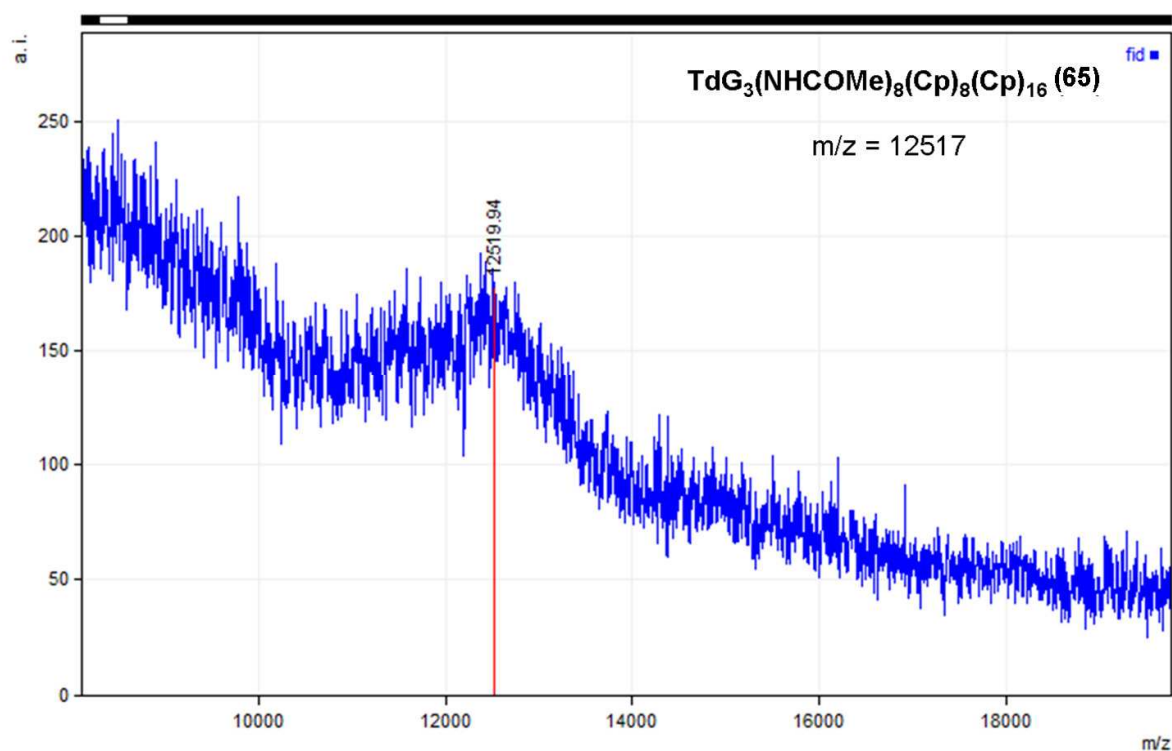
Spektrum 23: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Dendrimere  $TdG_1(NHCOMe)_8(TIPS)_8$  und  $TdG_2(NHCOMe)_8(Cp)_8$  (**63**) (aufgenommen in  $CD_2Cl_2$  bei 300 MHz)

Die Identifikation der gewünschten Produkte  $\text{TdG}_1(\text{NHCOMe})_8(\text{TiPS})_8$  und  $\text{TdG}_2(\text{NHCOMe})_8(\text{Cp})_8$  (**63**) wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gezeigt. Das Singulett **a** der Methylgruppen kann in den Spektren beider Verbindungen gefunden werden und passt auch bezüglich der Signal-Intensität genau zu den gewünschten Dendrimeren (siehe Spektrum 23). Einen weiteren Beweis für die Identität liefern die MALDI-TOF-Spektren beider Substanzen, die unter Zugabe von Natrium- bzw. Silber-Ionen scharfe Signale der zugehörigen Dendrimere  $\text{TdG}_1(\text{NHCOMe})_8(\text{TiPS})_8$  bzw.  $\text{TdG}_2(\text{NHCOMe})_8(\text{Cp})_8$  (**63**) ergeben (siehe Spektrum 24).

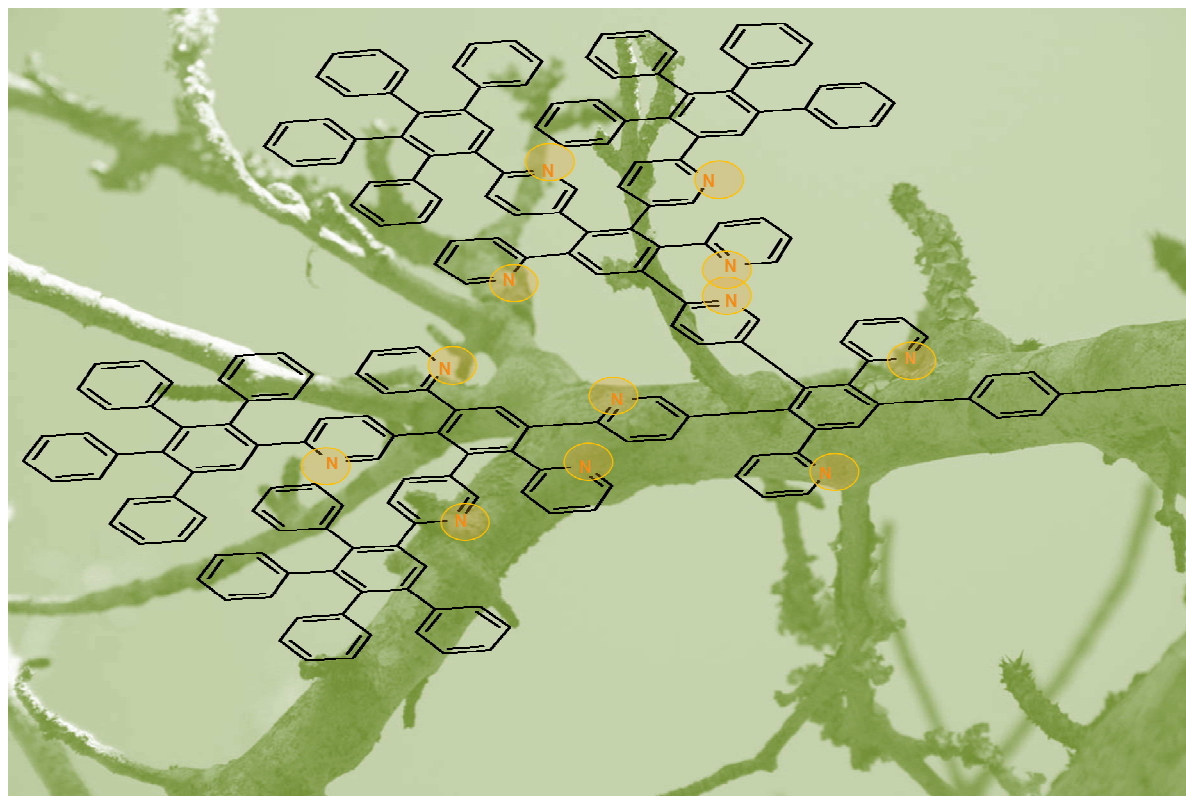


Spektrum 24: MALDI-Spektren der Dendrimere  $\text{TdG}_1(\text{NHCOMe})_8(\text{TiPS})_8$  und  $\text{TdG}_2(\text{NHCOMe})_8(\text{Cp})_8$  (**63**)

Der weitere Aufbau dieses dendritischen Systems zum  $\text{TdG}_3(\text{NHCOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{Cp})_{16}$  (**65**) wird mittels MALDI-TOF-Spektroskopie kontrolliert, jedoch verursacht die oben erwähnte schlechte Isolierbarkeit der Zwischenstufen bzw. der Endstufe (**65**) einen unscharfen Signalbereich, der auf mögliche nicht separierte Verunreinigungen hindeutet (siehe Spektrum 25). Leider führt auch der Versuch, das Produkt (**65**) mittels Gel-Permeations-Chromatographie weiter aufzureinigen, zu keinen schärferen Signalen. Obwohl die Darstellung des  $\text{TdG}_2(\text{NHCOMe})_8(\text{Cp})_8$  (**63**) erfolgreich durchgeführt wird, ist ein unproblematischer weiterer Aufbau zum  $\text{TdG}_3(\text{NHCOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{Cp})_{16}$  (**65**) nicht möglich, da eine Charakterisierung dieser Endstufe (**65**) aufgrund fehlender Reinigungsmethoden nicht zweifelsfrei belegt werden kann (NMR-Analytik).



Spektrum 25: MALDI-Spektrum des Dendrimeres  $\text{TdG}_3(\text{NHCOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{Cp})_{16}$  (**65**)



### 2.4.3 Das Pyridin-inkorporierte Polyphenylendendrimer

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, bieten sich die mit Pyridyl-Einheiten inkorporierten Polyphenylendrimere besonders für die Einlagerung bzw. Detektion von peroxidischen Gefahrstoffen, wie z. B. TATP an. Das in der Arbeitsgruppe um *K. Müllen* synthetisierte  $\text{TdG}_4(\text{Pyridyl})_{56}(\text{Cp})_{32}$  (**1**) konnte dabei soweit überzeugen, dass es als Trägerstoff für die QMB-Analytik den Erfinderpreis „PROvendis 2008“ des Landes Nordrhein-Westfalen erlangte. Sollte das optimierte Einlagerungsverhalten dieses dendritischen Systems auf der hohen Zahl der inkorporierten Pyridyl-Einheiten basieren? Die Klärung dieser Frage ist sowohl für das grundsätzliche Verständnis der supramolekularen Wechselwirkungen als auch für die anwendungsorientierte Materialwissenschaft von großem Interesse. Dabei bildet die Entwicklung hochsensibler TATP-Sensoren einen Prolog für den Zugang zu neuen nanoskopischen Wirt-Systemen mit unterschiedlichen Anforderungsprofilen.

Zu diesem Zweck wird eine Reihe bisher nicht untersuchter bzw. neuer Polyphenylendrimere dargestellt. Als nächstgelegenes Derivat zum Preis-prämierten  $\text{TdG}_4(\text{Pyridyl})_{56}(\text{Cp})_{32}$  (**1**) bietet sich das System  $\text{TdG}_3(\text{Pyridyl})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**70**) an. Es entspricht exakt dem gleichen Aufbau, jedoch bietet es aufgrund der fehlenden vierten Generation einen kleineren Moleküldurchmesser bei gleichzeitig deutlich weniger Pyridyl-Einheiten (siehe Abbildung 54).

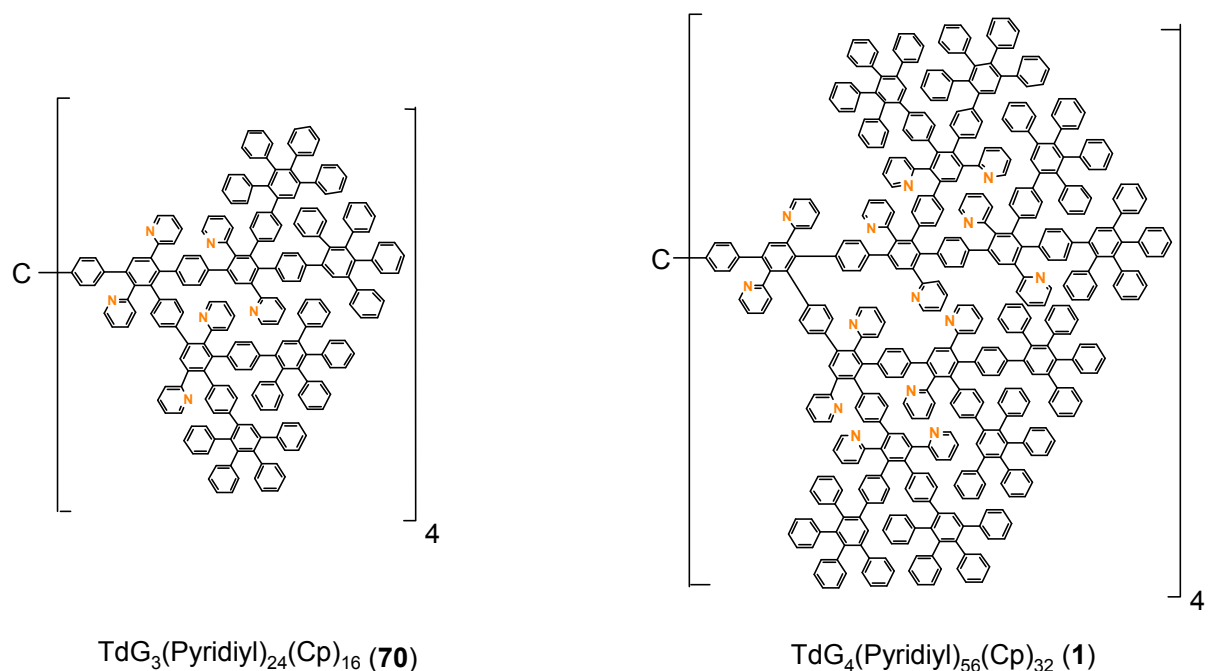


Abbildung 54: Vergleich von  $\text{TdG}_4(\text{Pyridyl})_{56}(\text{Cp})_{32}$  (**1**) und  $\text{TdG}_3(\text{Pyridyl})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**70**)

Die Darstellung des für den Aufbau notwendigen Cyclopentadienons (**67**) wurde erstmals von *Z.B. Shifrina* 2004 publiziert <sup>[56]</sup>. Die Synthese-Vorschrift wird jedoch leicht abgeändert, wodurch in der Praxis höhere Ausbeuten erhalten werden (45 %) als bei Verwendung von Phenyl-Lithium als Base laut *C. Reichardt* <sup>[57, 58]</sup> (siehe Abbildung 55).

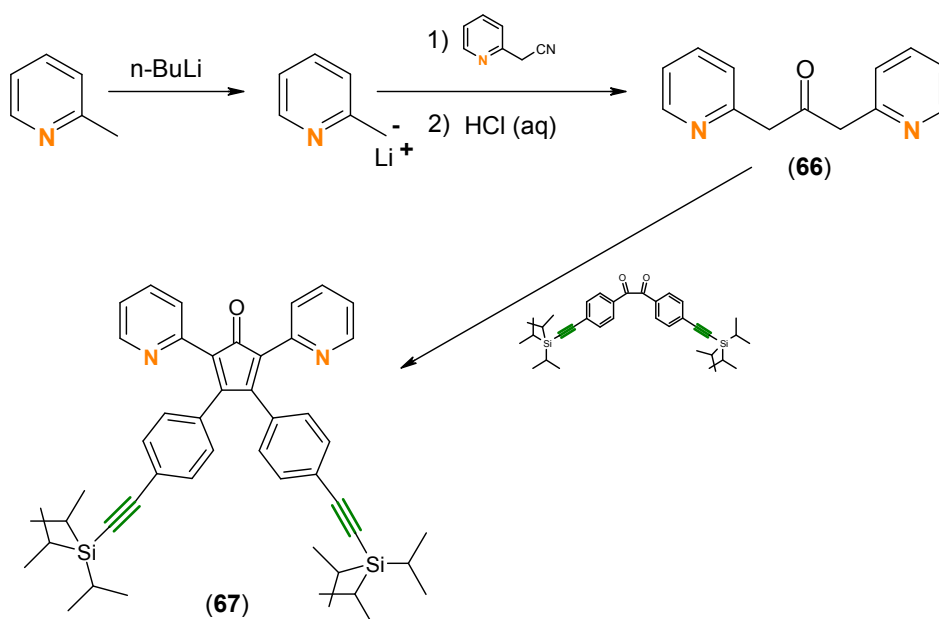


Abbildung 55: Darstellung des 1,3-Bis(pyrid-2-yl)acetons (**66**) und des Di(pyridyl)-Verzweigungsbau-  
steins **67**

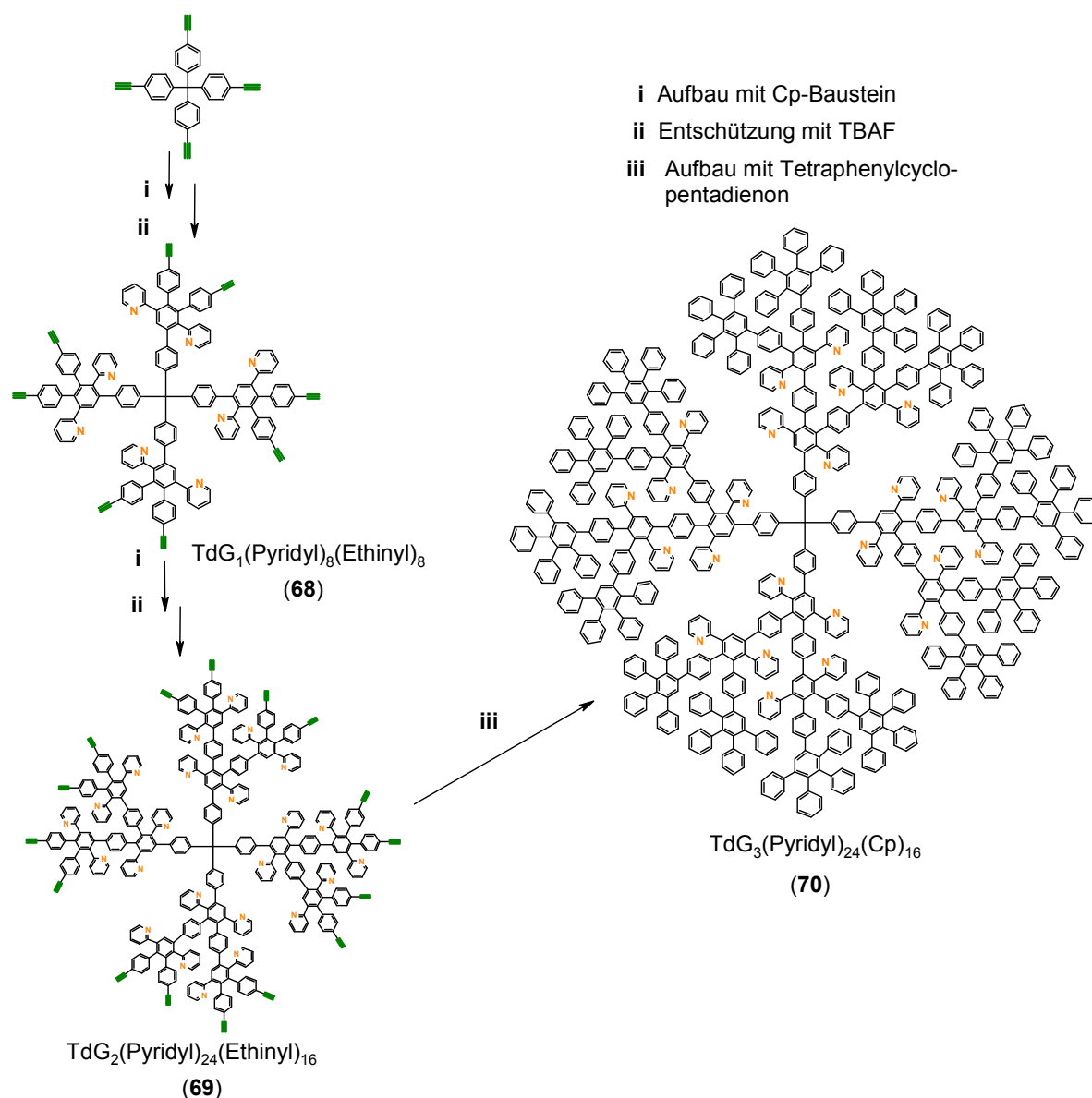
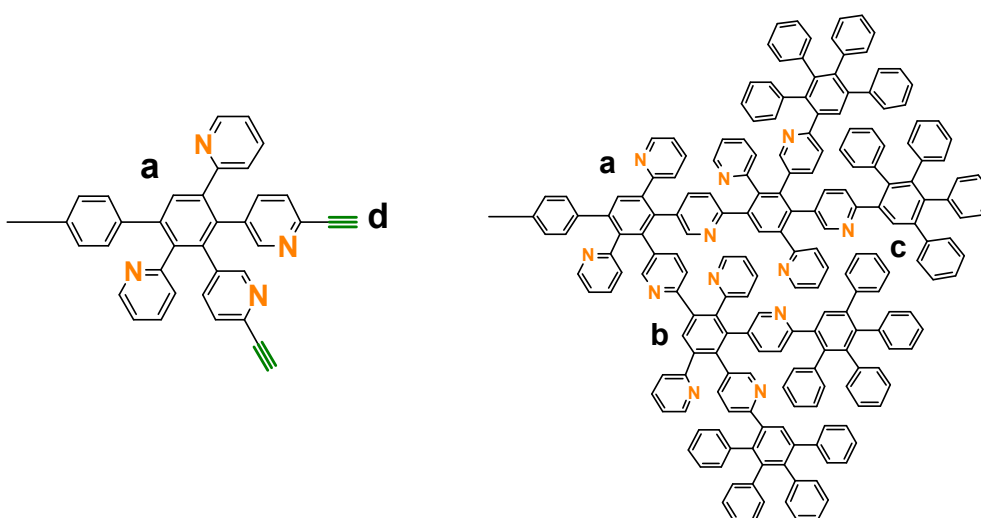
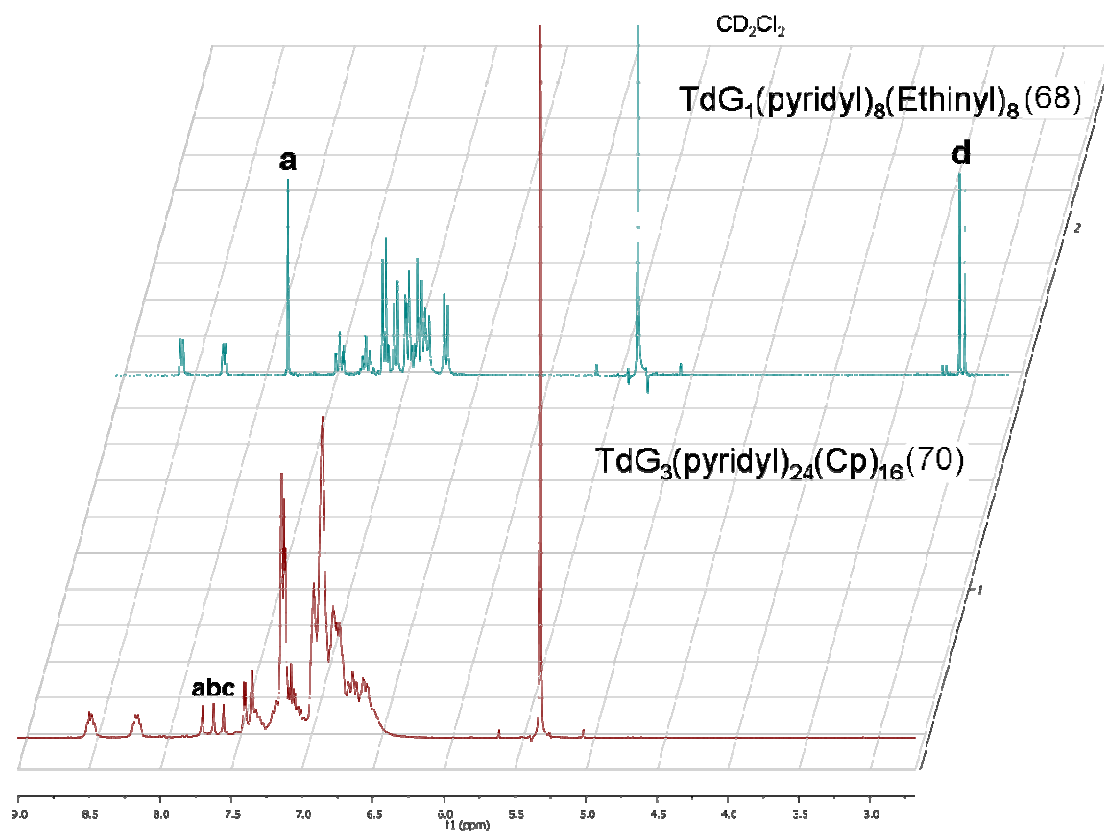


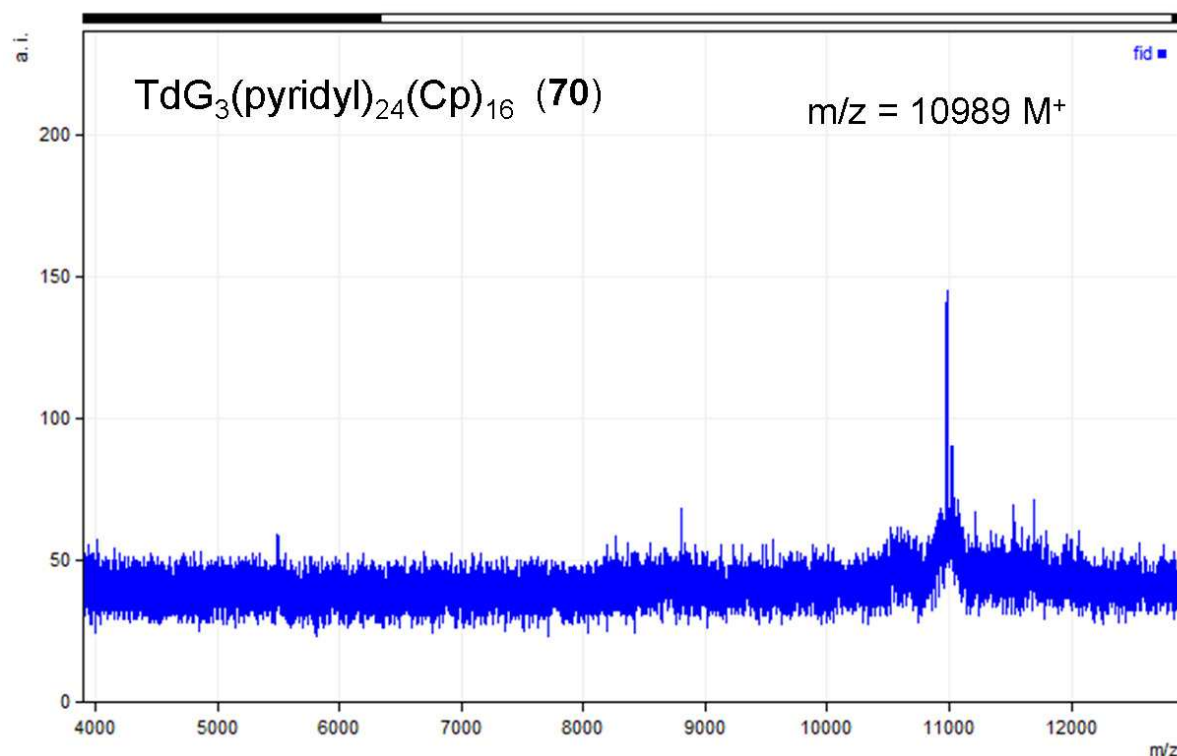
Abbildung 56: Divergenter Aufbau des  $\text{TdG}_3(\text{Pyridyl})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**70**)

Mittels *Knoevenagel*-Kondensation von 4,4'-(Di(Triisopropylsilyl)ethynyl)benzil an das entstandene Dipyridyl-Aceton **66** kann der bekannte Verzweigungsbaustein **67** erhalten werden. Der Aufbau des Dendrimeres **70** verläuft über den bekannten iterativen Prozess bestehend aus *Diels-Alder*-Cycloaddition und Entschützung der TiPS-Schutzgruppen mittels TBAF. Das Dendrimer **70** läßt sich mit dieser divergenten Methode in fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 25 % darstellen (siehe Abbildung 56). Trotz Überlagerung der aromatischen Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man dennoch zweifelsfrei alle Generationsprotonen **a/b/c** des  $\text{TdG}_3(\text{Pyridyl})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**70**) erkennen (siehe Spektrum 26). Das erhaltene Makromolekül weist bei massenspektrometrischer Untersuchung (MALDI) die errechnete Molekülmasse von  $m/z = 10989$  auf.



Spektrum 26:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Dendrimere  $\text{TdG}_1(\text{pyridyl})_8(\text{Ethynyl})_8$  (**68**) und  $\text{TdG}_3(\text{Pyridyl})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**70**) (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 MHz)





Spektrum 27: MALDI-Spektrum des TdG<sub>3</sub>(Pyridyl)<sub>24</sub>(Cp)<sub>16</sub> (**70**)

Eine weitere Möglichkeit, die Frage nach der Signifikanz bzw. dem Anteil der Pyridyl-Einheiten am außergewöhnlichen Wechselwirkungs-Charakter des TdG<sub>4</sub>(Pyridyl)<sub>56</sub>(Cp)<sub>32</sub> (**1**) zu beantworten, besteht darin, die Anzahl der Pyridyl-Einheiten im dendritischen System zu erhöhen. Dazu soll ein neuartiges dendritisches System mittels eines neuen Verzweigungsbausteins, der vier anstelle von zwei Pyridyl-Fragmenten in sich trägt, dargestellt werden. Zur Synthese dieses Verzweigungsbausteins **74** muss folglich auch die Diketon-Komponente des *Knoevenagel*-Produktes bereits zwei Pyridyl-Einheiten enthalten.

Obwohl *Z. B. Shifrina* in ihren Arbeiten darauf hinweist, dass das vom Pyridil abgeleitete 1,2-Bis(6-bromo-3-pyridyl)ethandion (**72**) nicht stabil ist, wird dennoch die Darstellung des benötigten Diketons **72** durchgeführt. Der Syntheseweg wird jedoch gänzlich anders gewählt als von *Z. B. Shifrina* vollzogen. Als Startmaterial dient das kommerziell erhältliche 5-Brom-3-Iod-pyridin, das in einer Palladium-katalysierten „Eintopf-Reaktion“ zum Dipyridyl-Alkin **71** umgesetzt wird (59 %) <sup>[59]</sup>. Die darauffolgende Oxidation des Alkins **71** zum Dibrom-Pyridil **72** stellt den Schlüsselschritt dieser Synthesemethode dar. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine Bromierung des ebenfalls kommerziell erhältlichen Pyridils nicht zum gewünschten Produkt **72** führt. Als beste Oxidationsmethode erweist sich die an das von *S.N. Srinivasan* angelehnte Verfahren mit Kaliumpermanganat <sup>[60]</sup>. In zahlreichen Versuchen mit unterschiedlichsten Oxidationsmitteln konnte vielfach eine Überreaktion des Substrates bis hin zur vollständigen Zersetzung (Glykolspaltung) beobachtet werden <sup>[61, 62, 63]</sup>. Auch wenn die basische

Oxidationsmethode mit Kaliumpermanganat meist zuverlässig zum gewünschten Produkt **72** führt (44 %), bedarf die Reaktion trotzdem ständiger Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie, um die angesprochene Glykolspaltung durch einen gezielten Reaktionsabbruch zu verhindern (siehe Abbildung 57).

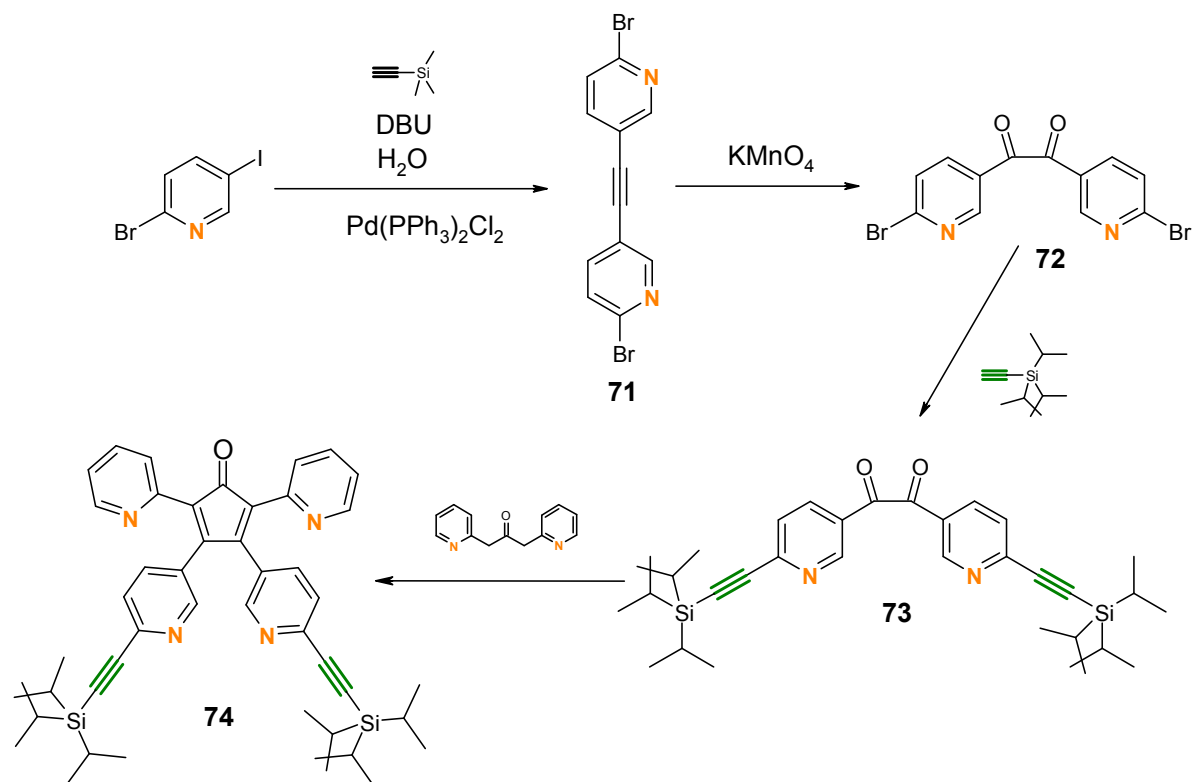
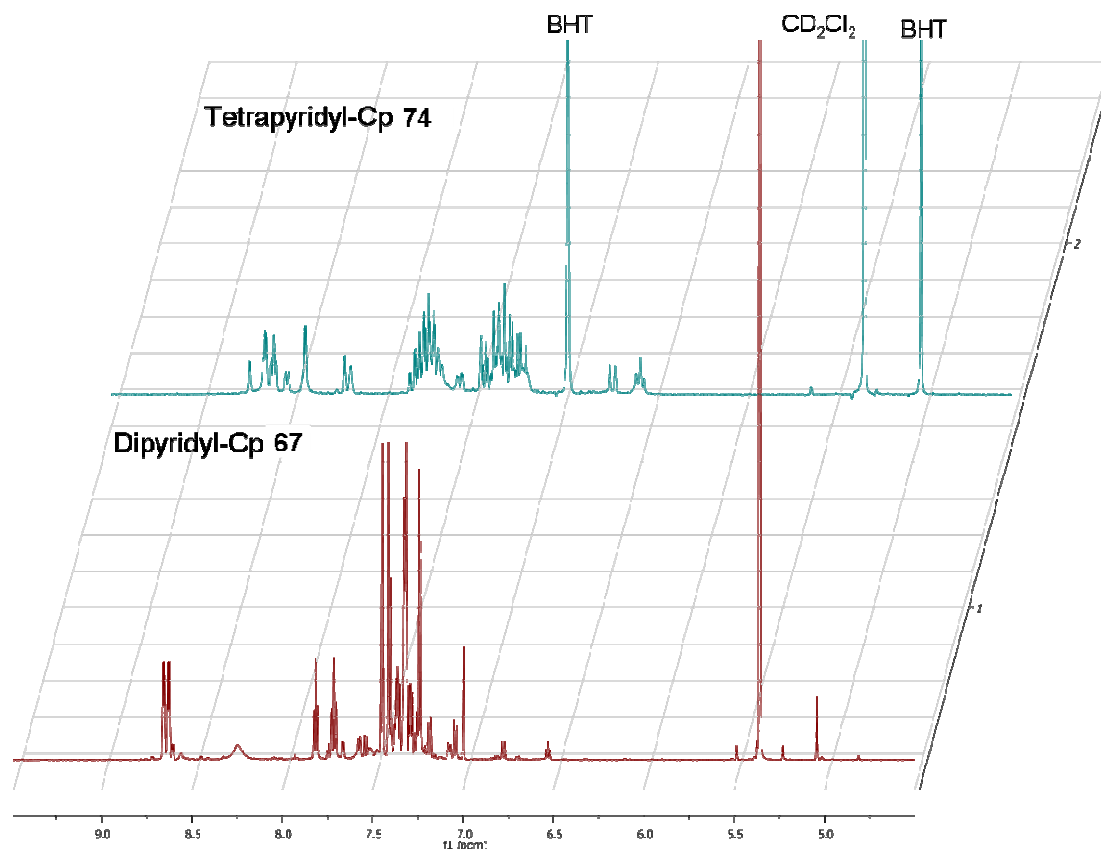


Abbildung 57: Synthese des Pyridils (**72**) mit anschließender Kondensation zum Tetrapyridylcyclopentadienon-Baustein **74**



Spektrum 28: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verzweigungsbausteine **67/ 74** (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 MHz)

Im nächsten Schritt werden die TiPS-geschützten Acetylen-Reste mittels Sonogashira-Kupplung mit dem Pyridil **72** verknüpft (78 %). Durch die *Knoevenagel*-Kondensation mit dem Dipyrityl-Aceton **66** kann das gewünschte Tetrapyridyl-Cyclopentadienon **74** erhalten werden (85 %). Aufgrund des ausgeprägten polaren Charakters dieses Cyclopentadienons **74** ist die säulenchromatographische Aufreinigung erschwert, d. h., das Produkt kann nur mittels eines ähnlich polaren Laufmittelgemisches ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / THF) chromatographiert werden. Dies führt zu einer verringerten Trennleistung der Säule, da das verwendete Laufmittelgemisch eine unkontrollierbare Dispersion des Produktes auf der Säule zur Ursache hat. Der Einsatz größerer Mengen stabilisierten Tetrahydrofurans bei der Isolierung des Verzweigungsbausteins **74** kann im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachvollzogen werden, da hier Signale, die sonst unauffälligen Signale des geringfügig zugesetzten (schwer flüchtigen) Stabilisators Butylhydroxytoluol (BHT) sichtbar werden. Ein direkter Vergleich der Signale der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit dem des Dipyrityl-Cyclopentadienons **67** zeigt ein komplexeres Kopplungsmuster. Dies lässt sich durch die Fernkopplung der Protonen der einzelnen Aromaten untereinander bzw. das Fehlen der unsubstituierten AB-Aromaten-Systeme (im Dipyrityl-CP **67**) erklären (siehe Spektrum 28). Der weitere Aufbau des dendritischen Systems folgt den analogen iterativen Prozess der *Diels-Alder*-Cycloaddition mit nachfolgender Entschützung der

Acetylen-Funktion. Das Dendrimer **76** der zweiten Generation lässt sich mittels dieser divergenten Synthesemethode mit einer Gesamtausbeute von 24 % darstellen (siehe Abbildung 58).

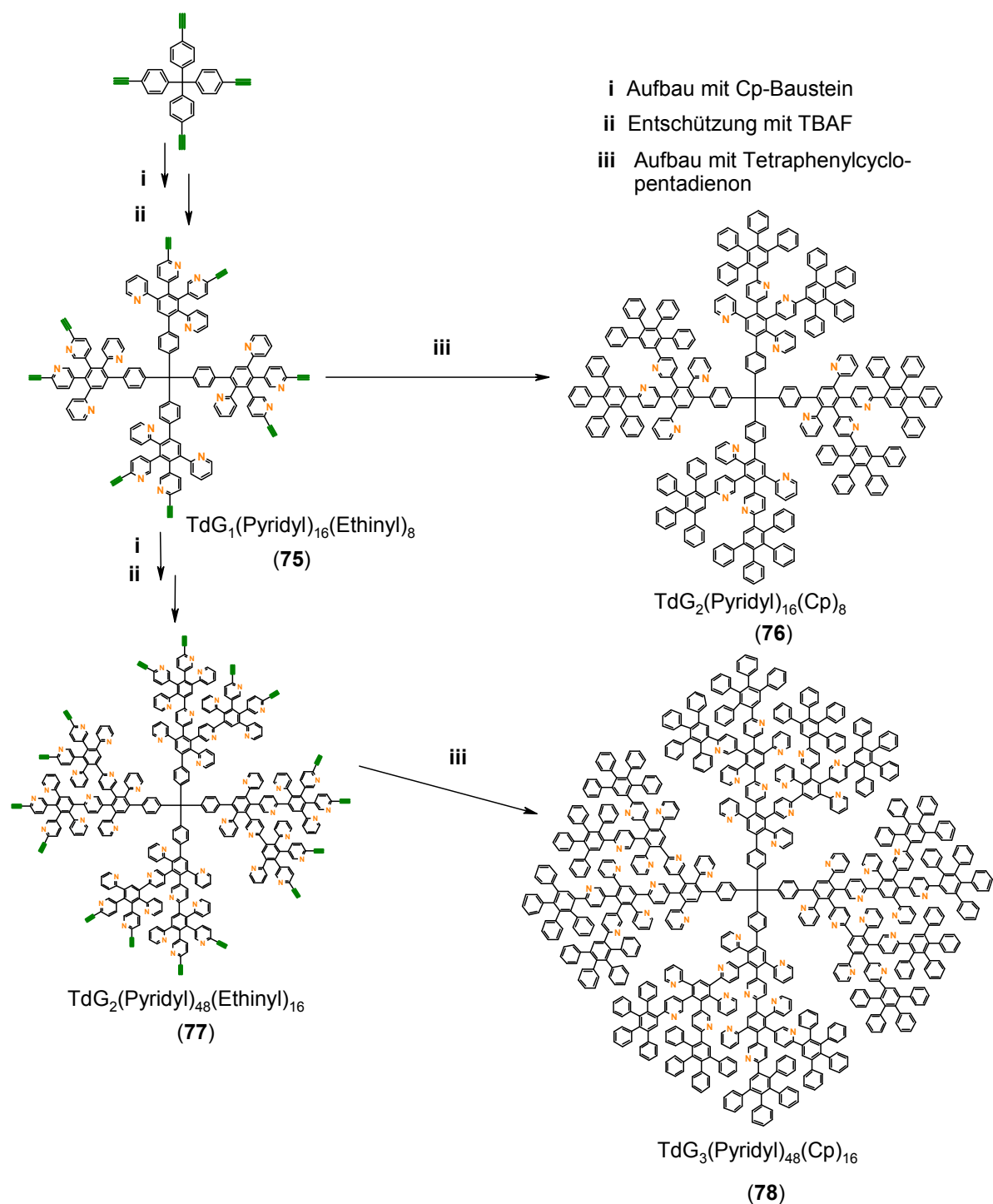
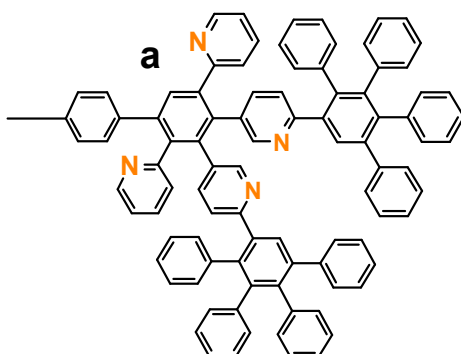
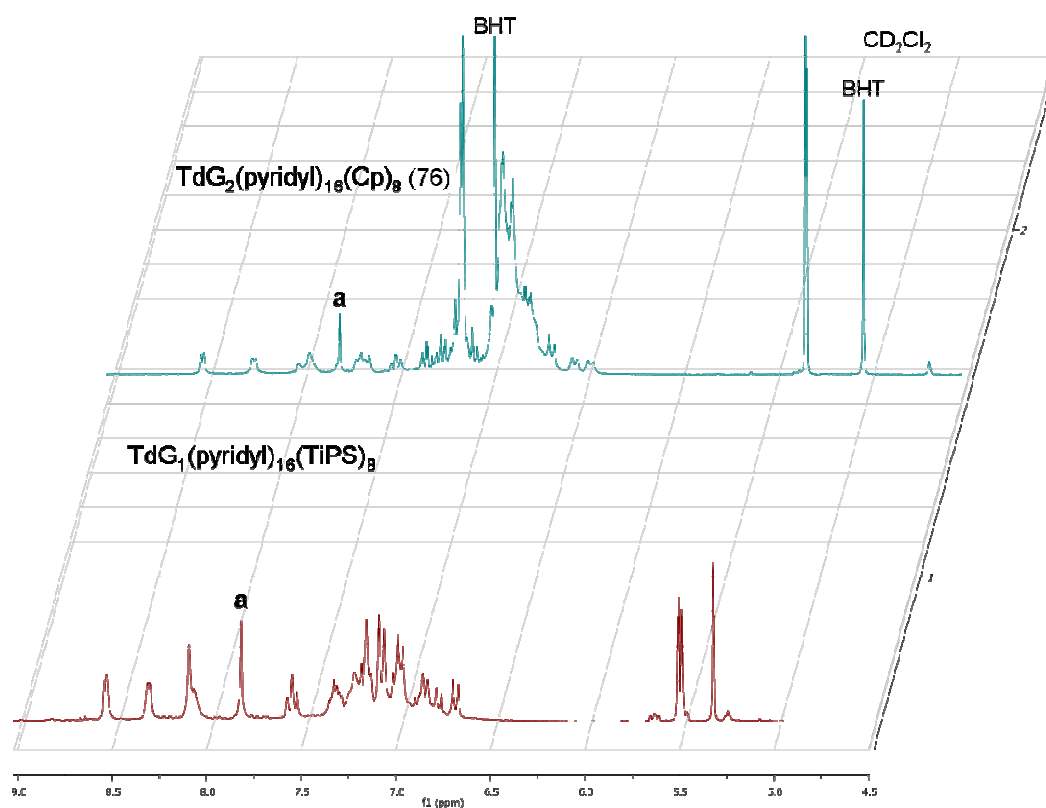
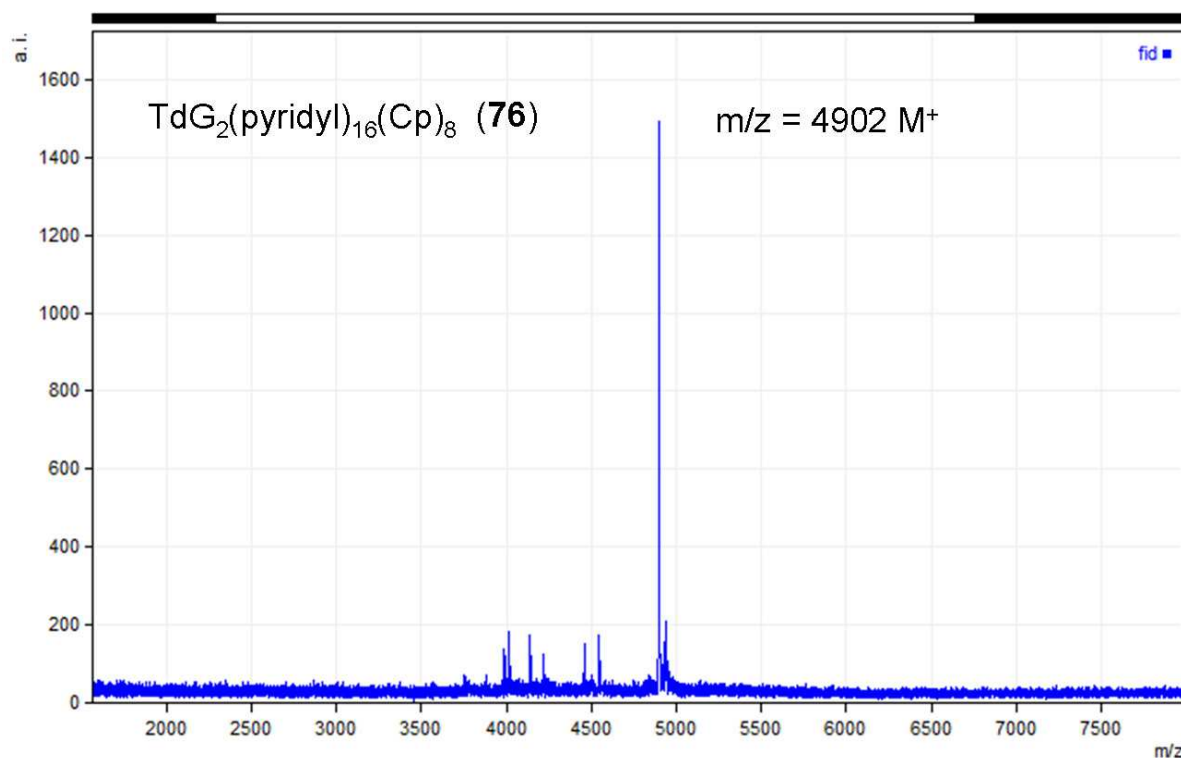


Abbildung 58: Darstellung der Dendrimere  $\text{TdG}_2(\text{Pyridyl})_{16}(\text{Cp})_8$  (**76**) und  $\text{TdG}_3(\text{Pyridyl})_{48}(\text{Cp})_{16}$  (**78**)

Der Aufbau des gewünschten Dendrimers  $\text{TdG}_2(\text{Pyridyl})_{16}(\text{Cp})_8$  (**76**) kann mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bzw. MALDI-TOF-Analytik verfolgt werden: Das Generationsproton der ersten Generation ergibt das Singulett **a**, das trotz größerer Signal-Überlappungen auch im „geschlossenen“ Dendrimer **76** der zweiten Generation immer noch identifiziert werden kann (siehe Spektrum 29). Zusätzlich liefert das MALDI-TOF-Spektrum neben wenigen niedermolekularen Signalen ein scharfes Produkt-Signal ( $m/z = 4902 \text{ M}^+$ ) des gewünschten  $\text{TdG}_2(\text{Pyridyl})_{16}(\text{Cp})_8$  (**76**). Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß es sich bei den niederintensiven Signalen (4000 – 4500 g/mol) um messungsbedingte Artefakte handelt, und nicht um niedermolekulare Dendrimer-Fragmente (siehe Spektrum 30).



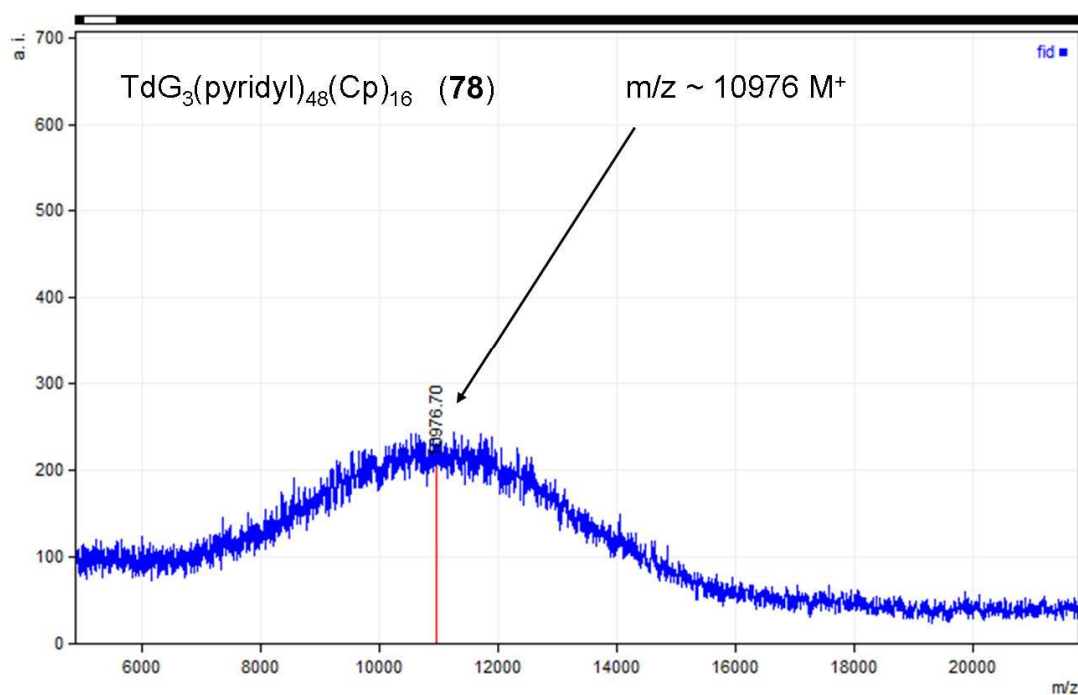
Spektrum 29:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Dendrimere  $\text{TdG}_1(\text{pyridyl})_{16}(\text{TiPS})_8$  und  $\text{TdG}_2(\text{Pyridyl})_{16}(\text{Cp})_8$  (**76**) (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 MHz)



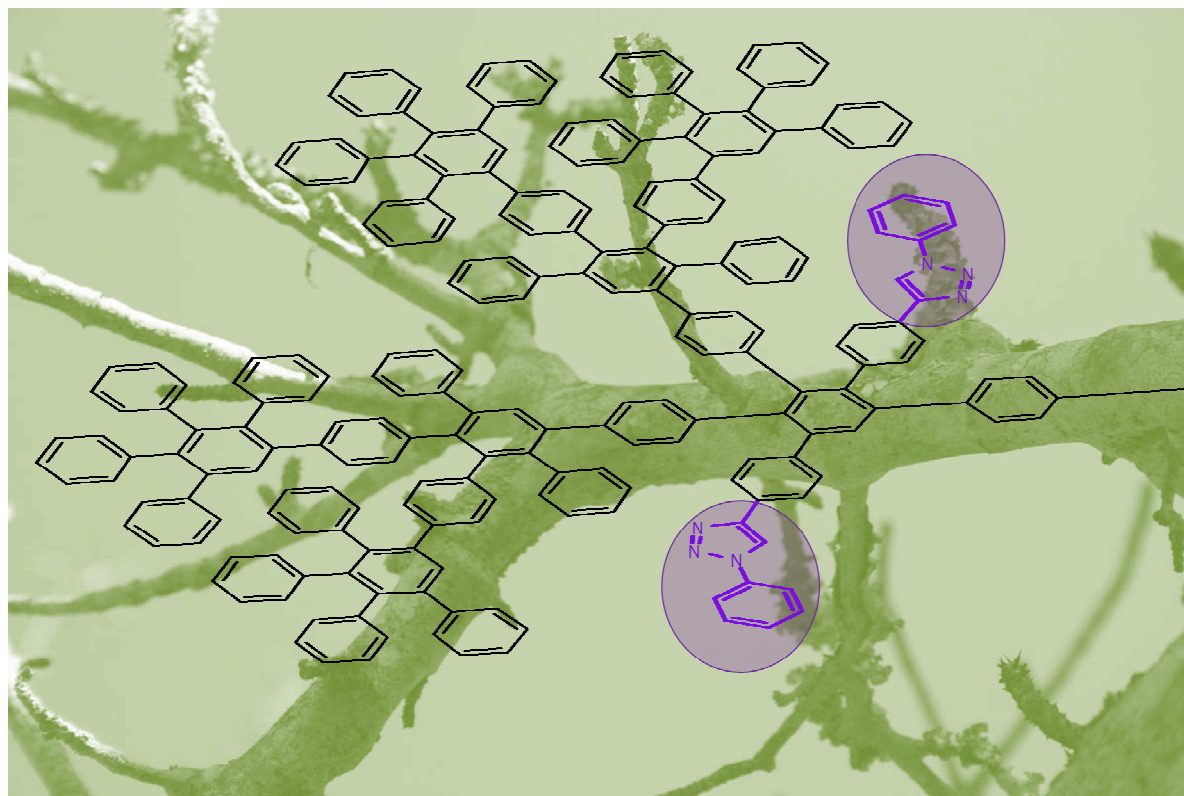
Spektrum 30: MALDI-Spektrum des  $TdG_2(pyridyl)_{16}(Cp)_8$  (**76**)

Der weitere Aufbau des Dendrimers zur zweiten Generation stellt rein präparativ kein Problem dar, dennoch resultiert der zunehmend polare Charakter (aufgrund der ansteigenden Zahl der am System beteiligten Stickstoff-Atome) des Makromoleküls in einer immer schlechteren Aufreinigungsmöglichkeit des entstandenen Produktes. Da eine Isolation des  $TdG_2(Pyridyl)_{48}(TiPS)_{16}$  auf dem konventionellen Weg mittels Säulenchromatographie nicht mehr gewährleistet wird, wird die Reinigung des Produktes mittels Gel-Permeations-Chromatographie versucht. Trotz der besseren Trennleistung des Gesamtsystems (aufgrund mehrfacher Trennzyklen) kann keine zufriedenstellende Reinheit des Dendrimers  $TdG_2(Pyridyl)_{48}(TiPS)_{16}$  erhalten werden. Da die Endstufe der gesamten Synthesestrategie, das  $TdG_3(Pyridyl)_{48}(Cp)_{16}$  (**78**), eine geschlossene apolare Außenschale trägt, sollte sich diese Verbindung aufgrund ihres veränderten chemischen Charakters unproblematischer aufreinigen lassen. Daher wird der divergente Syntheseprozess wie in Abbildung 63 weiter verfolgt. Das erhaltene Endprodukt beweist jedoch einen ähnlich polaren Charakter wie die oben beschriebenen Vorstufen. Daher schlägt eine Aufreinigung durch Präzipitation fehl, da sich das Dendrimer **78** in keinem der verwendeten Lösungsmittel als unlöslich erweist. Eine Aufreinigung wird deshalb mittels Säulenchromatographie versucht. Es lassen sich jedoch auch bei diesem Makromolekül aufgrund der hohen Polarität nur Misch-Fractionen erhalten. Eine eindeutige Charakterisierung wird dadurch erschwert, da das erhaltene  $^1H$ -NMR-

Spektrum aufgrund von Signalüberlagerungen der Vorstufen bzw. des Verzweigungsbausteins nicht interpretierbar ist. Das aufgenommene MALDI-TOF-Spektrum kann, wenn auch nicht als wissenschaftlicher Beweis (aufgrund der Unschärfe des Signals), dennoch als „Anhaltspunkt“ für eine Darstellung des gewünschten  $\text{TdG}_3(\text{Pyridyl})_{48}(\text{Cp})_{16}$  (**78**) gezählt werden (siehe Spektrum 31). Das Maximum des Signal-Bereiches stimmt mit der errechneten Masse des dargestellten Dendrimers **78** überein ( $m/z = 10976$ ). Für die Zukunft bleibt zu klären, aufgrund welcher Effekte (z. B. partieller Aufbau durch sterische Hinderung der Dendronen, intermolekulare „Entanglements“ mehrerer Moleküle) sich die fast schon Polymer-ähnliche Verteilung des Produktes ( $m/z = 7000 - 15000$ ) ergibt.



Spektrum 31: MALDI-Spektrum des  $\text{TdG}_3(\text{pyridyl})_{48}(\text{Cp})_{16}$  (**78**)



#### 2.4.4 Das Triazolyl-substituierte Polyphenylendendrimer

Nachdem sich das System  $\text{TdG}_4(\text{Pyridyl})_{56}(\text{Cp})_{32}$  (**1**) mit seinen zahlreichen Pyridin-Einheiten bereits als äußerst potenter TATP-Sensor bewährt hat (siehe Einleitung), liegt es nahe, die Eigenschaften bzw. Einlagerungsfähigkeiten anderer Heterozyklen zu ergründen. Der typisch divergente und iterative Aufbau der Polyphenylendrimere fordert eine hohe thermische und chemische Stabilität der eingeführten Substituenten. Speziell die harschen Bedingungen während der *Diels-Alder*-Wachstumsreaktion bzw. der Entschützung mit TBAF erfordern eine hohe Inertheit der eingesetzten Substrate. Dies engt die Zahl der verwendbaren stickstoffhaltigen Heterozyklen stark ein. Die Triazol-Einheit hat sich als besonders geeignet herausgestellt, da sie sowohl die materialwissenschaftliche Anforderungen (elektronenarmes aromatisches System mit mehreren Stickstoffen) als auch die synthetische Notwendigkeit der ausreichenden Stabilität erfüllt. Darüber hinaus lässt sich das 1,2,3-Triazol synthetisch relativ einfach aus einem Azid und einem Alkin darstellen. Diese 1,3-dipolare Cycloaddition wurde bereits 1969 von *Huisgen* entdeckt.<sup>[64]</sup> In neuerer Zeit ermöglicht diese Reaktion als Kupferkatalysierte Variante die regioselektive Verknüpfung verschiedenster Moleküle bei Raumtemperatur. Besonders die Anbindung von Biomolekülen, wie z. B. Peptide oder Proteine, kann auf diese Weise besonders elegant durchgeführt werden<sup>[65]</sup>. *Sharpless* und *Hawker* nutzten diese 1,3-Cycloaddition als iterative Wachstumsreaktion zur Aufspannung dendritischer Strukturen.<sup>[66, 67]</sup>



Eine Darstellung des gewünschten Cp-Verzweigungsbausteins **82** kann daher zuverlässig ausgeführt werden. Die Synthese beginnt mit der Kondensation zweier 4-Bromphenylessigsäure-Moleküle zum Dibrom-Keton **57** (Ausbeute 63 %). Palladium-katalysiert werden unter *Sonogashira*-Bedingungen TIPS-Acetylen-Reste an das Keton **79** gebunden und anschließend mittels TBAF zum Diethinyl-Keton **80** entschützt (Gesamtausbeute der zwei Stufen 28 %).

Essentiell bei dieser Synthesestrategie ist die Einführung des Triazol-Ringes auf Stufe des Acetons. Das so gebildete Bis(triazoly)-benzylketon **81** kann somit problemlos in die nachfolgende *Knoevenagel*-Kondensation mit damit verbundener Zugabe von Base eingesetzt werden. Daher wird das Diethinyl-Keton **80** in einer Kupfer-katalysierten Click-Reaktion bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 51 % zum Di(triazoly)-benzylketon **81** umgesetzt (siehe Abbildung 59). Von essentieller Bedeutung für den erfolgreichen Ablauf dieser Reaktion ist die Verwendung des Liganden Tris((1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amins (TBTA) (siehe Abb. 60).

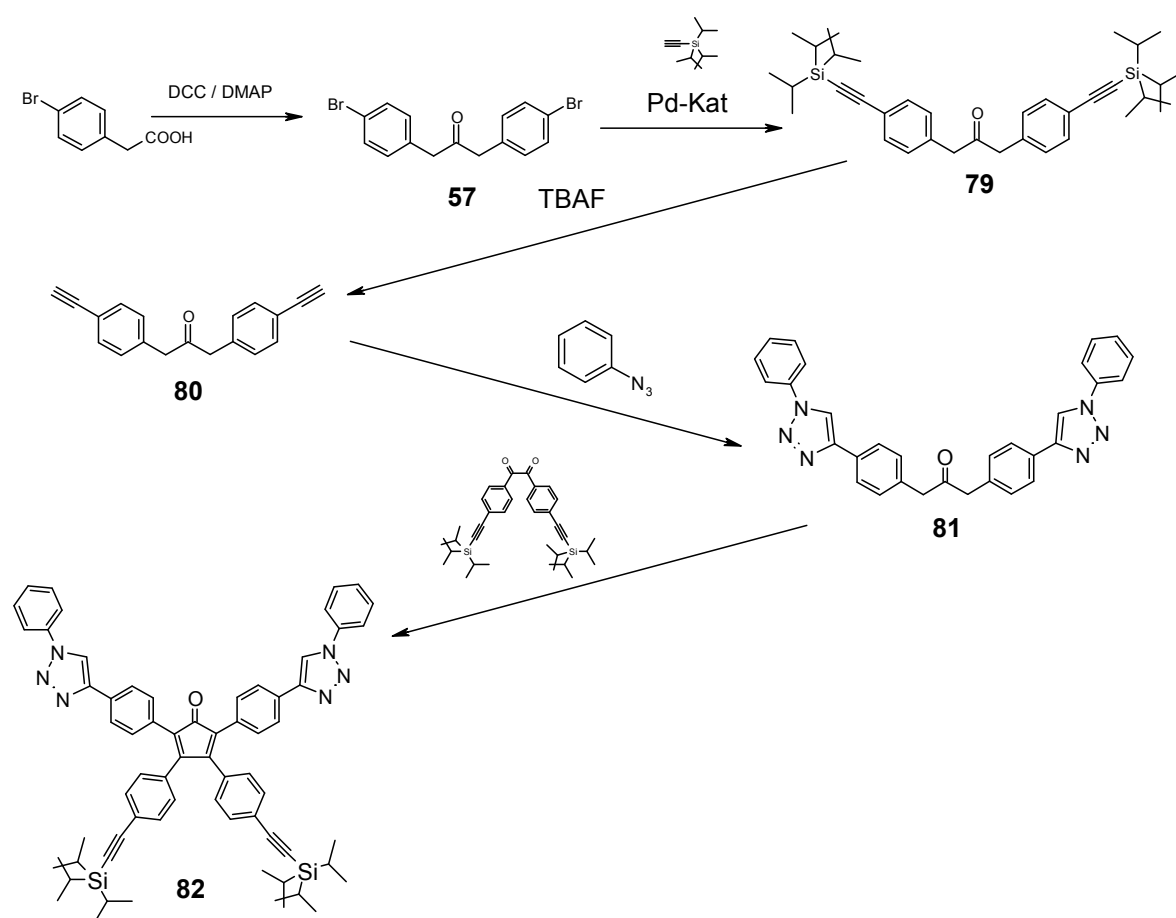
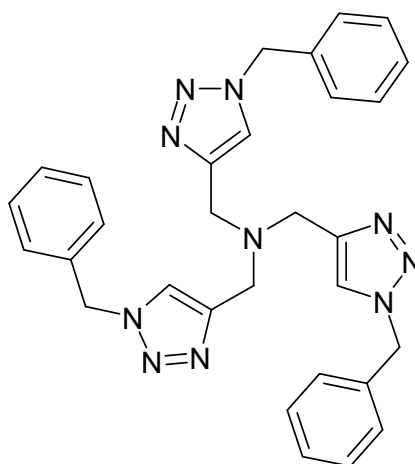


Abbildung 59: Darstellung des Triazol-substituierten Verzweigungsbausteines **82**

TBTA wirkt dabei als stabilisierender Ligand, der die Kupfer(I)-Spezies während der Reaktion vor Oxidation bzw. Disproportionierung in Gegenwart von Luftsauerstoff bewahrt und gleichzeitig die katalytische Aktivität des Metallkatalysators steigert (siehe Abbildung 60). Im Falle der Alkin-Azid-Cycloaddition kann die Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von bis zu 106 beschleunigt werden <sup>[68]</sup>. Die Umsetzung des Phenylazids mit dem Alkin **80** kann nur unter Verwendung dieses Liganden erreicht werden, da sonst die gewünschte Click-Reaktion ausbleibt.

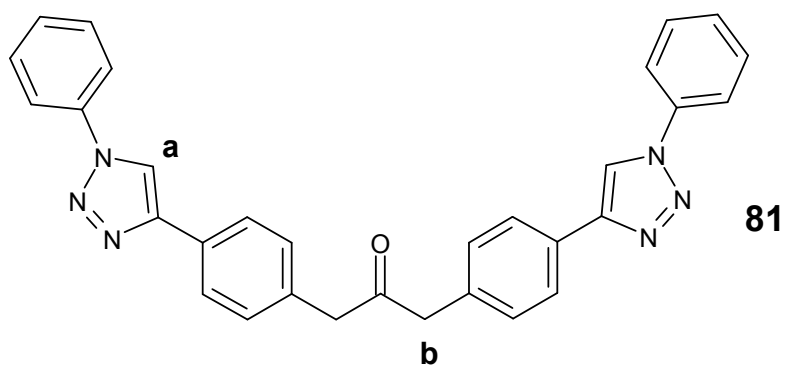
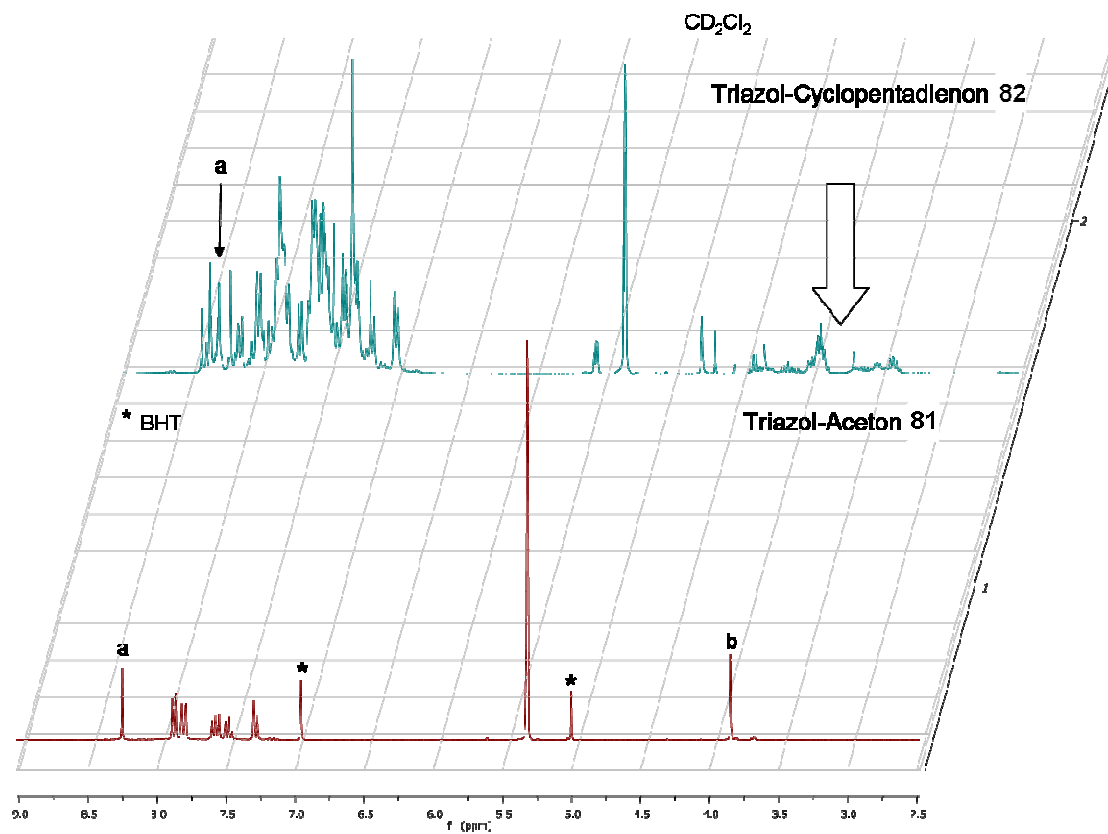


**TBTA**

Tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin

*Abbildung 60:* TBTA-Ligand für die Kupfer-katalysierte Click-Reaktion

Die Umsetzung des Ketons **81** zum Cp-Verzweigungsbaustein **82** kann mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Aufgrund des polaren Charakters der Triazol-Derivate wird eine Isolierung der gewünschten Verbindungen **81** / **82** zunehmend problematischer. Vor allem die Aufreinigung des Verzweigungsbausteines **82** bereitet große Schwierigkeiten. Trotz zweifacher säulenchromatographischer Aufreinigung sind besonders im Aromaten-Bereich Fremdsignale sichtbar. Diese rühren hauptsächlich vom zugesetzten TBTA-Liganden her, der sich aufgrund des ähnlichen Elutionsverhaltens nicht vom strukturähnlichen Produkt **82** quantitativ abtrennen lässt. Dennoch kann die Bildung des Cyclopentadienon-Rings bzw. der Verlust des Singulett **b** der Methylene-Gruppe des Acetons **81** beobachtet werden (siehe Abbildung 31). Desweiteren kann das Singulett **a** der ungesättigten Triazol-Einheiten bei beiden Verbindungen **81** / **82** identifiziert werden. Die FD-Massenspektrometrie gibt zusätzlich Beleg über die Existenz der gewünschten Produkte **81** / **82**.



Spektrum 31:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Triazol-Aceton **81** und des Verzweigungsbausteines **82** (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 MHz)

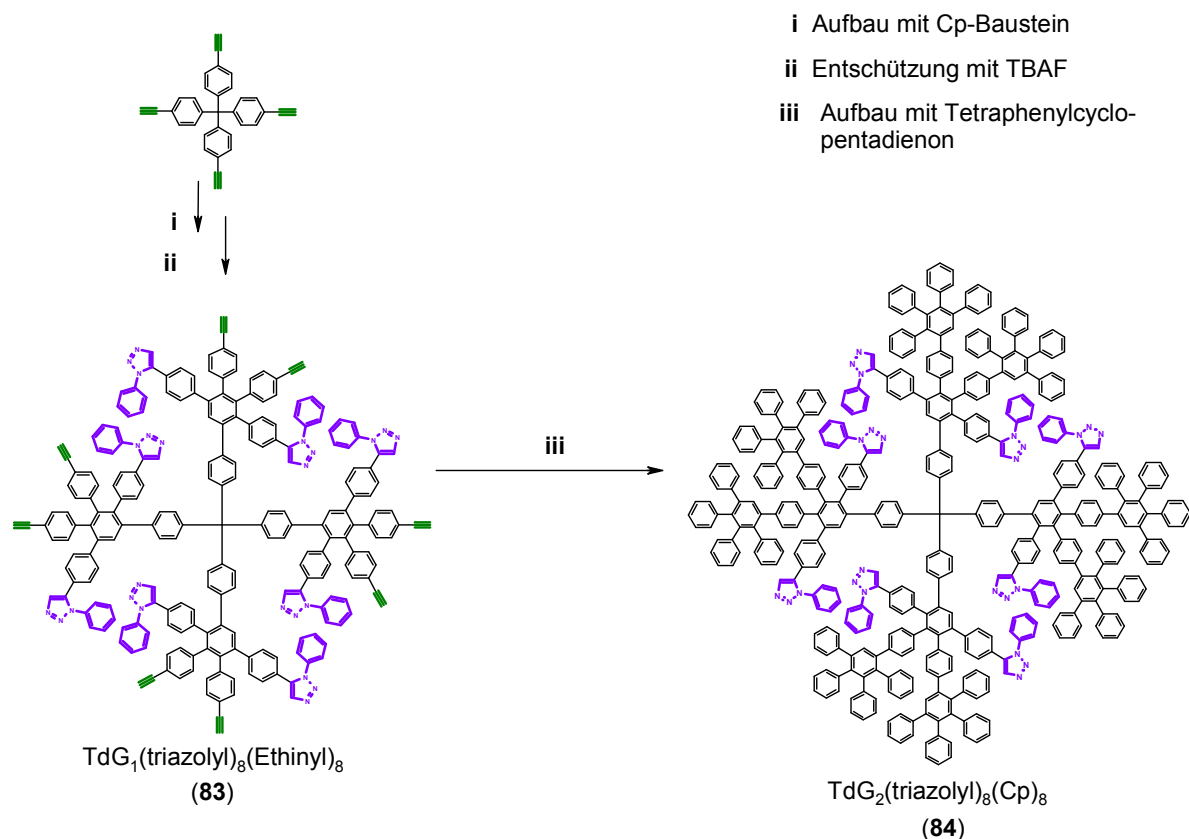
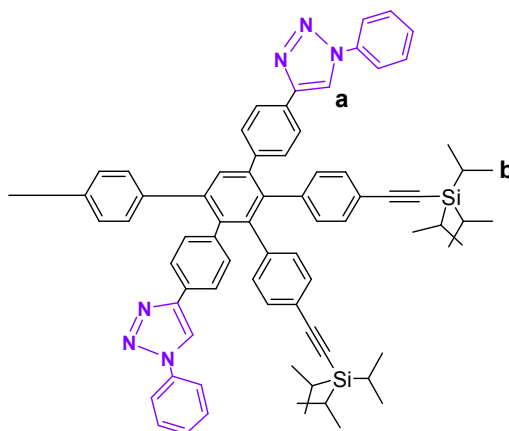
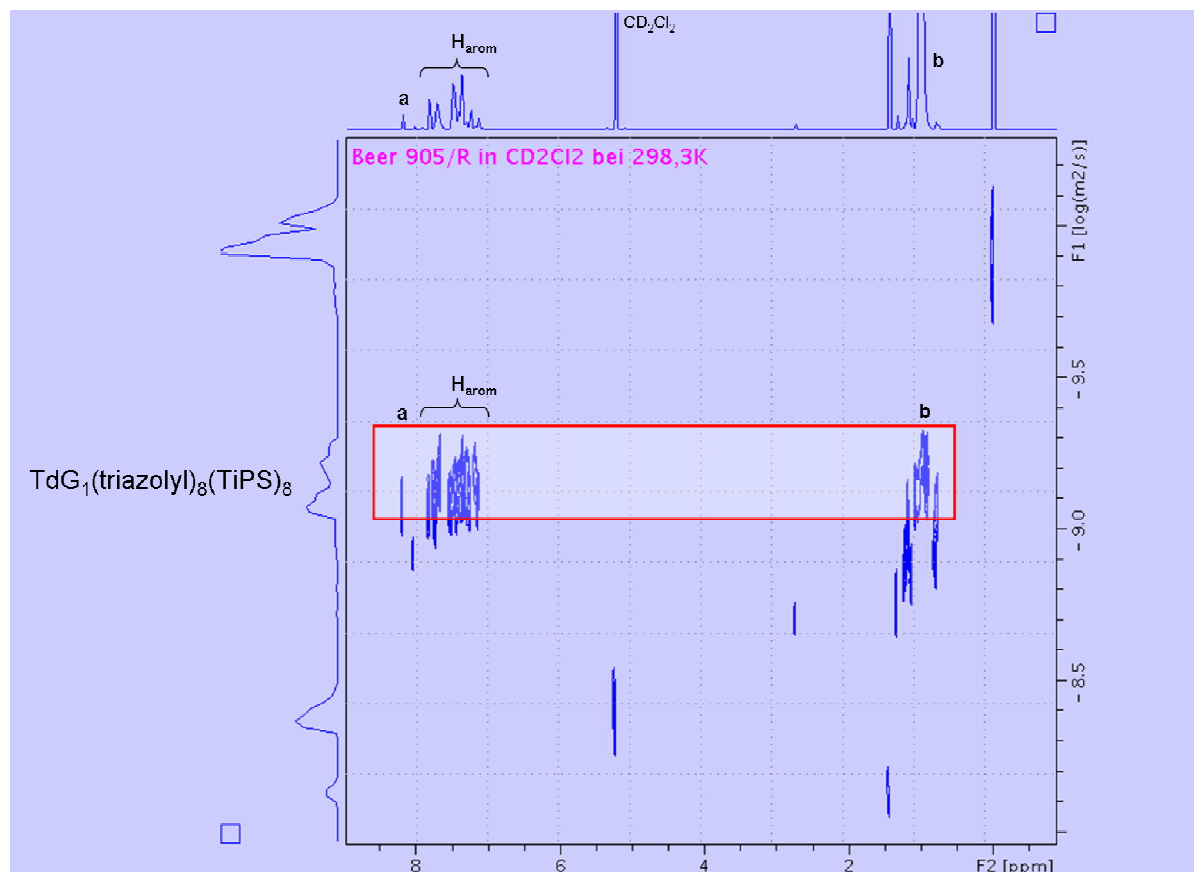


Abbildung 61: Darstellung des  $\text{TdG}_2(\text{triazolyl})_8(\text{Cp})_8$  (**84**)

Der Aufbau der Triazol-substituierten Dendrimere vollzieht sich nach dem gleichen divergenten iterativen Prozess, wie die dendritischen Systeme in den vorherigen Kapiteln (siehe Abbildung 61). Dabei wird der Tetrakis-(4-ethinylphenyl)methan-Kern mit dem Verzweigungsbaustein **82** in einer *Diels-Alder*-Reaktion zum  $\text{TdG}_1(\text{triazolyl})_8(\text{TiPS})_8$  umgesetzt (Ausbeute 99 %). Anschließend werden die TiPS-Schutzgruppen mittels TBAF bei Raumtemperatur abgespalten (Ausbeute 68 %). Die Umsetzung mit Tetraphenylcyclopentadienon liefert dann das Dendrimer **84** (Ausbeute 95 %).

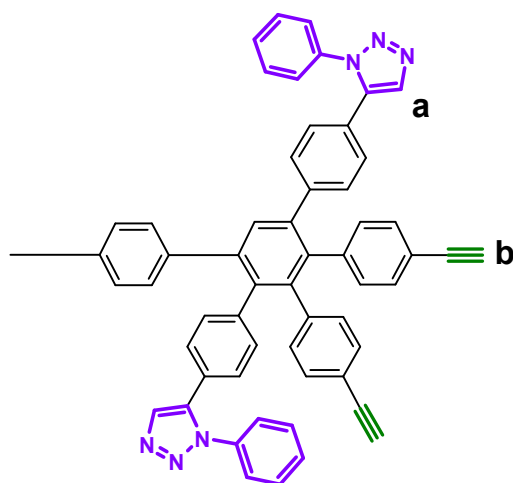
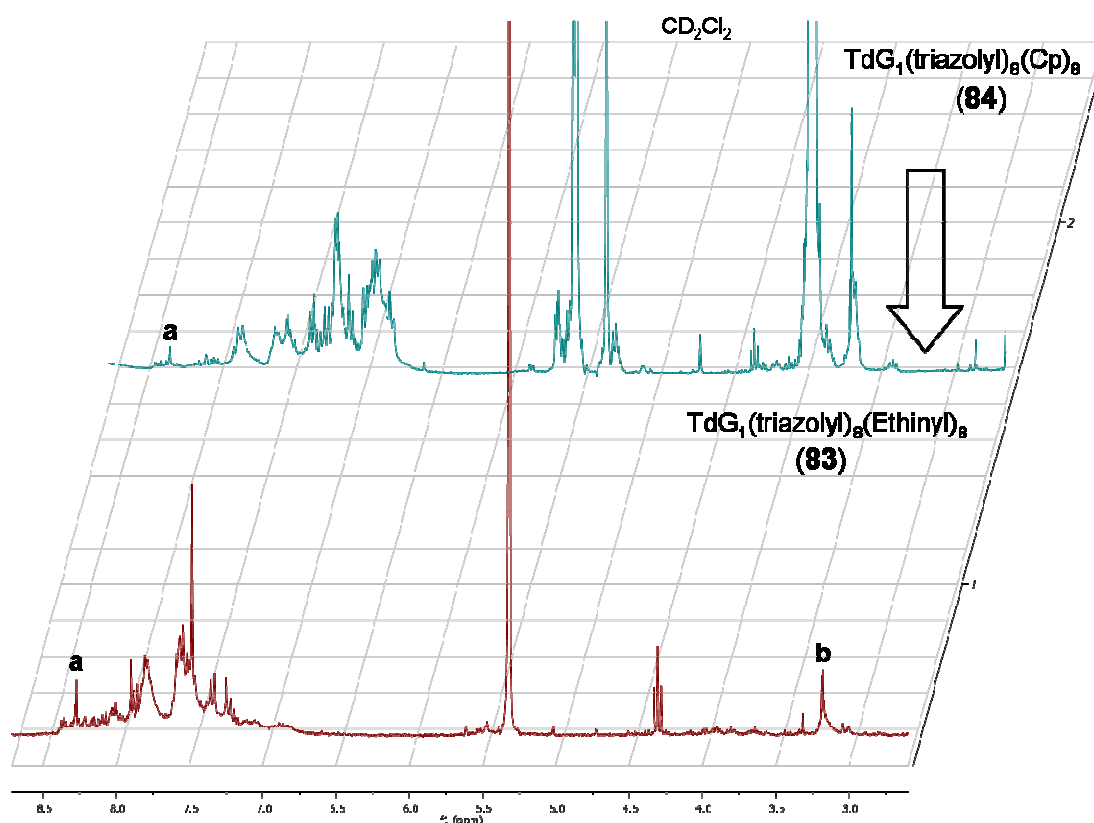
Die Charakterisierung des Triazol-inkorporierten Systems wird durch die Polarität der enthaltenen Triazol-Einheiten erschwert. Da die Präzipitation als Reinigungsvorgang aufgrund der guten Löslichkeit (Methanol, *n*-Pentan) nicht möglich ist, bleibt allein die Säulenchromatographie. Auch bei diesem Reinigungsverfahren erweist sich die Amphiphilie des Dendrimers **84** als problematisch, da das Produkt **84** sich nur mit sehr polaren Elutionsmitteln chromatographieren lässt. Eine gute Trennleistung der präparativen Säulenchromatographie wird dadurch verhindert. Es finden sich daher im Endprodukt **84** noch Fremdsignale, die z. B. vom nicht abgetrennten Cp-Baustein **82** herrühren. Dennoch kann die Bildung des  $\text{TdG}_1(\text{triazolyl})_8(\text{TiPS})_8$  mittels DOSY-NMR-Spektroskopie belegt werden (siehe Spektrum 32).



Spektrum 32: DOSY-NMR-Experiment mit TdG<sub>1</sub>(triazoly)<sub>8</sub>(TiPS)<sub>8</sub>

Bei dieser NMR-Spektroskopie-Methode wird die Korrelation zwischen den Signalen eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums und dem jeweiligen Diffusionskoeffizienten zur Identifizierung von Reinstoffen bzw. Substanzgemischen ausgenutzt. Die Signale **a**, **b** sowie der gesamte aromatische Signalbereich haben denselben Diffusionskoeffizienten und stammen daher von derselben Verbindung. Spektrum 32 belegt daher die Bildung der dendritischen Zwischenstufe TdG<sub>1</sub>(triazoly)<sub>8</sub>(TiPS)<sub>8</sub>. Der weitere Aufbau zum TdG<sub>2</sub>(triazoly)<sub>8</sub>(Cp)<sub>8</sub> (**84**) kann mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachvollzogen werden, da es zum Verlust des Singulett **b** nach Umsetzung des entschützten Dendrimers **83** mit Tetraphenylcyclopentadienon kommt (siehe

Spektrum 33). Trotz zahlreicher Fremdsignale kann das Singulett **a** des ungesättigten Triazol-Ringes in der Endstufe **84** wieder aufgefunden werden. Leider kann man bei der Charakterisierung der erhaltenen Triazol-Systeme nicht auf die MALDI-TOF-Spektrometrie zurückgreifen. Wie auch in den Arbeiten von *Türp D.* bestätigt wird, lassen sich dendritische Systeme mit Triazol-Substituenten trotz Einsatz verschiedener Metall-Kationen und Matrizen nicht detektieren. Die Charakterisierung der erhaltenen Systeme kann sich daher nur auf die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie beziehen.



Spektrum 33:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn der Dendrimere  $\text{TdG}_1(\text{triazolyl})_8(\text{Ethynyl})_8$  (**83**) und  $\text{TdG}_2(\text{triazolyl})_8(\text{Cp})_8$  (**84**) (aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 MHz)

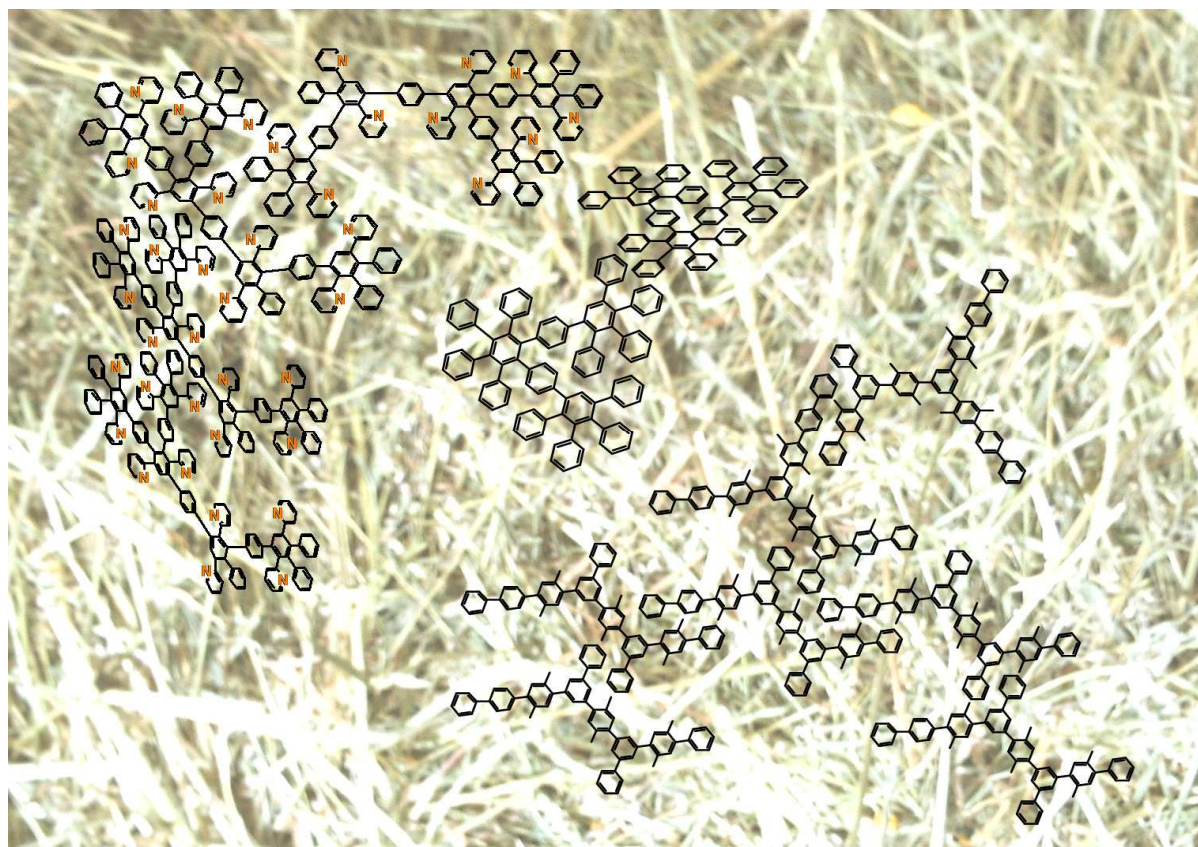
Der weitere Aufbau dieses Systems mit einer zweiten unfunktionalisierten Schale analog zum Acetamid-substituierten Dendrimer **65** (siehe Abbildung 58) wurde versucht, aber die erhaltenen Produkte können leider nicht hinreichend gereinigt werden, so dass eine Charakterisierung eine wenig belastbare Aussage darstellt. Aus diesem Grund findet dieses System in dieser Arbeit keine weitere Erwähnung.

#### 2.4.5 Abschließende Diskussion über die Darstellung der Polyphenylendendrimere

Insgesamt können im Zuge dieser Arbeit zehn verschiedene Funktionen in das Gerüst des Polyphenylendendrimers integriert werden. Der Aufbau dieser Systeme gestaltet sich als synthetische Herausforderung: Durch die Einführung der Substituenten auf Cyclopentadienon-Ebene kommt es in vielen Fällen zu einer verminderten chemischen Stabilität der gewünschten Cp-Bausteine. Der eigentliche Aufbau des dendritischen Systems gestaltet sich zudem schwierig, da das entstehende Dendrimer mit zunehmender Polarität der eingeführten Substituenten einen deutlich amphiphilen Charakter entwickelt. Dies hat zwar für die durchgeführten Aufbaureaktionen nur einen geringen Einfluß, jedoch gestaltet sich die anschließende Aufreinigung als erheblich aufwendiger, da das Produkt in vielen Fällen nicht mehr aus der Lösung fällbar ist. Unter diesen Bedingungen muss das Dendrimer einer säulenchromatographischen Auftrennung (oder auch Gelpermeationschromatographie) unterzogen werden, um nicht umgesetzte Cp-Baustein-Reste zu entfernen. Diese Prozedur ist mit Ausbeuteverlusten verbunden, da sich nicht die gesamte Menge des aufgetragenen Dendrimers wieder von der Säule zurückgewinnen lassen. Insbesondere bei dendritischen Systemen mit Pyridyl-, Acetamidyl- und Triazolyl-Substituenten gestaltet sich diese Aufreinigung als komplex und verlustreich. Aufgrund des amphiphilen Charakters mancher Polyphenylendendrimere ergibt sich ein unscharfes Laufverhalten während der säulenchromatographischen Auftrennung, wodurch eine Isolierung des strukturperfekten Dendrimers verhindert wird. Die Verunreinigung mit geringen Mengen teilreagerter Dendrimer-Systeme (Fehlen eines Dendrons der jeweiligen Generation) kann in diesen Fall nicht ausgeschlossen werden. Als Resultat kann eine verstärkte Signalverbreiterung bei den jeweiligen  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (aromatische Protonensignale) beobachtet werden.

Ein weiteres Problem ergibt sich im Falle der perfluorierten bzw. triazolyl-substituierten Verbindungen aus deren fehlenden Detektierbarkeit in der MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Dadurch kann bei diesen Verbindungsklassen keine massenspektrometrische Charakterisierung erfolgen. Als weiteres Werkzeug zur Charakterisierung solcher schwer detektierbarer Verbindungen bietet sich die NMR-gestützte Diffusionsspektrometrie an (siehe Spektrum 32). Mittels der zweidimensionalen Auftragung der  $^1\text{H}$ -Signale gegen die jeweiligen Diffusionskoeffizienten kann die Existenz des gewünschten  $\text{TdG}_1(\text{triazolyl})_8(\text{TiPS})_8$  belegt werden. Bei allen anderen dendritischen Systemen kann die MALDI-Spektrometrie einen Hinweis über die Masse der gebildeten Produkte liefern. Da die Massenspektrometrie allein für sich gesehen nur als Indiz für die Bildung einer Molekülspezies dienen kann, gilt erst die Kombination aus mehreren Analytik-Methoden, wie z. B. NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie als fundierter Beweis.





### 2.4.6 Hyperverzweigte Polyphenylene

Nach vorangegangener Synthese der unterschiedlichen dendritischen Strukturen der letzten Kapitel ist es nun ein logischer Schritt, sich auch den nächstverwandten polymeren Systemen niedrigerer Ordnung – den hyperverzweigten Polymeren – zu widmen. Im Unterschied zu den struktur-perfekten Polyphenylendrimern bieten die hyperverzweigten Polymere eine chaotische, undefinierte und weniger steuerbare Anordnung von Makromolekülen unterschiedlicher Größe und Form. Im Gegensatz zu der vielstufigen Synthese eines absolut regelmäßig verzweigten Dendrimermoleküls entstehen hyperverzweigte Moleküle in einem einzigen Polymerisationsschritt. Diese erheblich leichtere Verfügbarkeit aufgrund des vereinfachten Darstellungsprozesses unter Beibehaltung ähnlicher Eigenschaftsprofile, verglichen mit den Dendrimern, macht diese Makromolekülklasse vor allem für industrielle Zwecke sehr interessant. Dabei hängt die Ähnlichkeit zu den Dendrimern hauptsächlich vom Verzweigungsgrad des Polymers und somit von der Fähigkeit zur Bildung globularer Konglomerate ab. Eine interessante physikalische Eigenschaft der hyperverzweigten Polymere ist ihre im Vergleich zu den linearen Polymeren niedrige dynamische Viskosität  $[\eta]$  (siehe Abbildung 62). Hier wird die Beziehung zwischen den dendritischen und hyperverzweigten Makromolekülen deutlich: Je höher der Verzweigungsgrad eines Polymers, desto niedriger seine Viskosität.

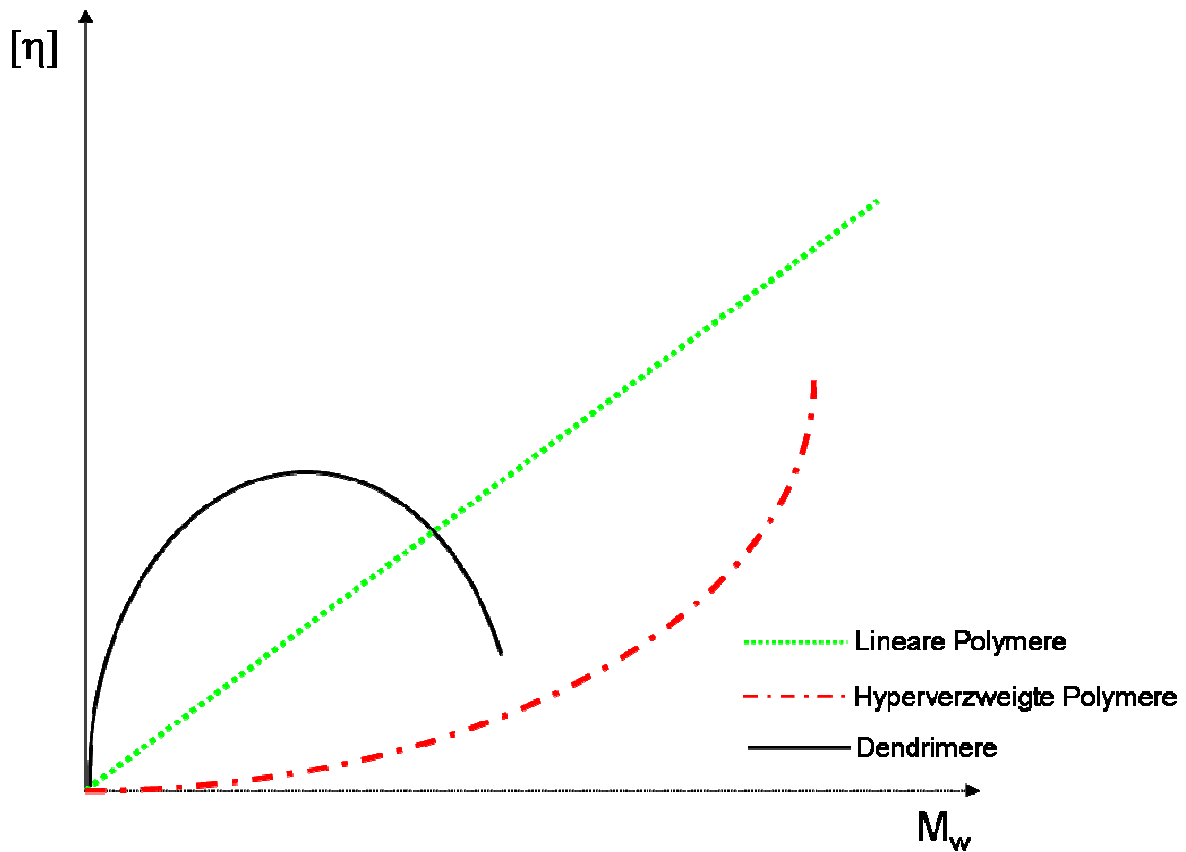


Abbildung 62: Schematische Korrelation zwischen Viskosität  $[\eta]$  und Molekulargewicht der verschiedenen Makromolekülklassen

Das Anwendungsspektrum der hyperverzweigten Polymere beinhaltet zumeist die Modifikation bereits bestehender Polymere als Vernetzungsagentien, Additive oder auch Schmelzmodifikatoren <sup>[69]</sup>. Eines der ersten Anwendungsbeispiele war die von *Kim* und *Webster* vollzogene Beimischung ihrer erstmals dargestellten hyperverzweigten Polyphenylene zu Polystyrol. <sup>[70]</sup> Dies führte zu einer sofortigen Änderung der thermischen Stabilität, der mechanischen Eigenschaften und der oben erwähnten Viskositätsveränderung. <sup>[71]</sup> Die von ihnen erzeugten hyperverzweigten Strukturen zeichnen sich unter anderem durch Verwendung des Verzweigungsbaustein Dibromphenylboronsäure aus, der Palladium-katalysiert zu einem hochverzweigten Polyphenylen führt (siehe Abbildung 63).

Mit dieser Methode konnten Polymere mit einem Molekulargewicht von bis zu 32000 g/mol erhalten werden. <sup>[72]</sup> In Anlehnung an diese Veröffentlichungen und zur differenzierteren Evaluierung der Wirtseigenschaften der dendritischen Polyphenylen-Systeme werden im Zuge dieser Arbeit mehrere neue hyperverzweigte Polymere dargestellt. Dabei handelt es sich um neue Biphenyl- bzw. Terphenyl-Derivate des *Kim-Webster*-Typs, die aufgrund ihres armverlängerten Verzweigungsbausteines einen deutlich ausgeprägten mikroporösen Charakter aufweisen (siehe Abbildung 63).

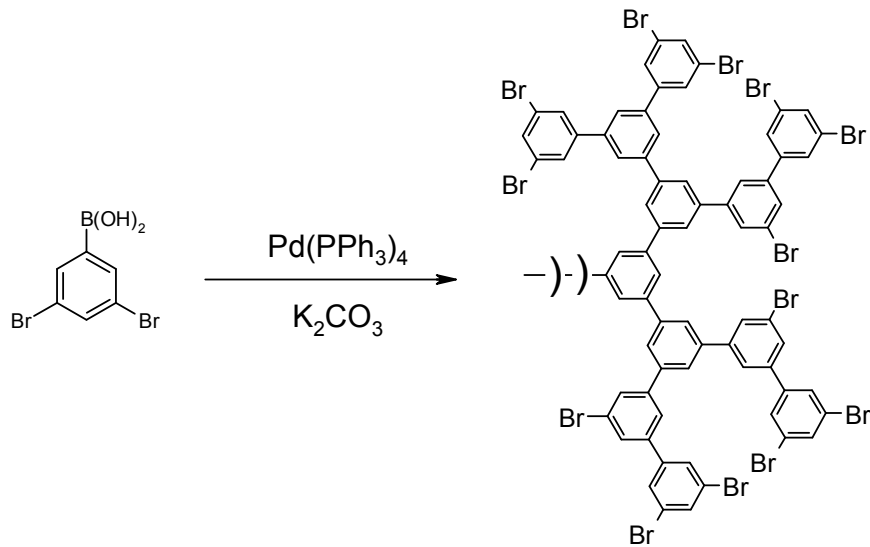


Abbildung 63: Synthese der hypervverzweigten Polymere nach Kim und Webster

Zusätzlich werden als Referenzmaterial die entschützten Cyclopentadienon-Verzweigungsbausteine (Zwischenstufen) in einer *Diels-Alder*-Reaktion polymerisiert (siehe Abbildung 64). Die bei diesen Polymerisations-Prozessen entstehenden Makromoleküle sollten aufgrund ihrer Gerüst-Struktur eine hohe Analogie zu den vorher erwähnten Polyphenylendrimern aufweisen.

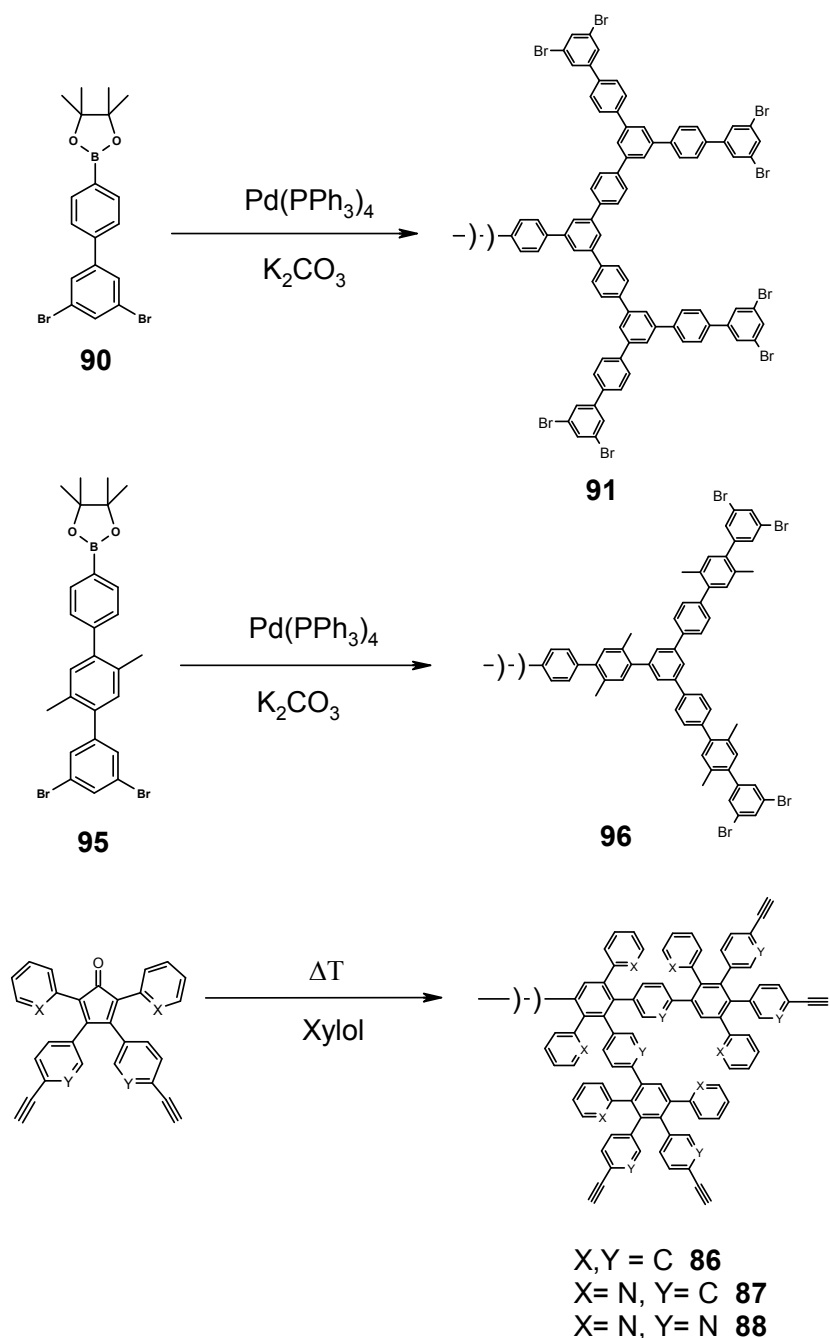


Abbildung 64: Darstellung der verschiedenen synthetisierten Polymer-Systeme (gezeigt sind die idealisierten Polymer-Strukturen)

Anhand der oben dargestellten Polymerauschnitte lässt sich leicht die konstitutionelle Ähnlichkeit der verschiedenen Gerüststrukturen erkennen. Im Falle der Polymere **76** / **81** wird eine „Aufweitung“ des Molekülgitters durch die Einbindung eines bzw. zweier weiterer Phenyl-Einheiten erreicht. Mittels Schwingquarzgravimetrie und Mikrokolorimetrie kann erstmals eine Evaluierung der Kavitätsgrößen sowie eine Differenzierung der dendritischen Systeme anhand der baugleichen hyperververzweigten Polymere in Bezug auf supramolekulare Phänomene vorgenommen werden.

Die Synthese der vom Cyclopentadienon-Baustein abgeleiteten Polymere **86** - **88** beginnt mit der Entschützung der bereits für die Darstellung der Dendrimere verwendeten Cyclopentadienon-Bausteine **85** / **67** / **74** mittels TBAF. Von essentieller Bedeutung für eine erfolgreiche Umsetzung zum hochverzweigten Polymer ist die Einhaltung von maximal 30 °C während und nach der Entschützungreaktion (während der Aufarbeitung), da es sonst bei über 40 °C bereits zur Bildung von Oligomeren kommen kann. Der so entschützte Baustein wird in einer *Diels-Alder*-Cycloaddition bei 160 °C polymerisiert (siehe Abbildung 65).

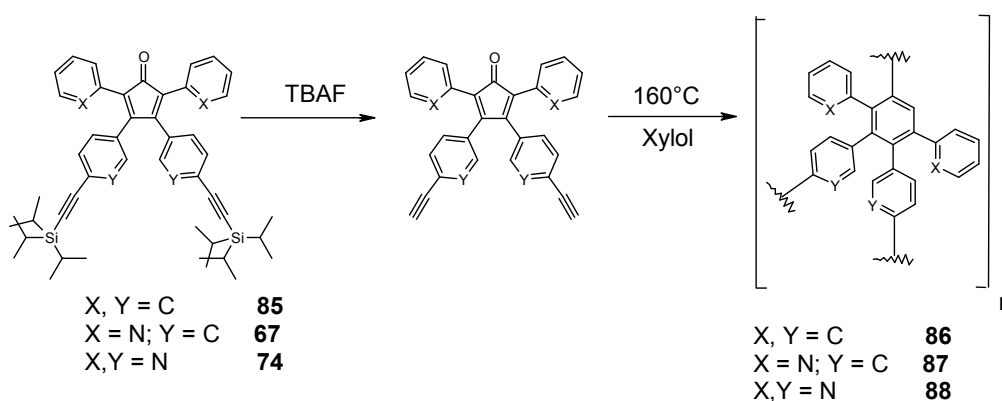


Abbildung 65: Darstellung der Cyclopentadienon-basierten hypervverzweigten Polymere

Die Polymere **86** – **88** werden nach vollständiger *Diels-Alder*-Cycloaddition mehrfach in Methanol bzw. Petrolether umgefällt (Ausbeuten 30 – 40 %) und mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert (siehe Tabelle 2). Dabei können Makromoleküle mit einer Molmasse von über 90000 g/mol detektiert werden (Referenz-Standard: Polyparaphenylen).

Tabelle 2: Makromolekulare Profile der dargestellten Polymere **86** – **88**

	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	D
Tetraphenyl-Polymerisat <b>86</b>	4914	19662	4.0
Dipyridyl-Polymerisat <b>87</b>	2441	22513	9.6
Tetrapyrindyl-Polymerisat <b>88</b>	78116	92316	1.2

Die drei erhaltenen hypervverzweigten Polymere **86** – **88** unterscheiden sich stark in Molmasse und Dispersität. Das Tetrapyrindyl-Polymerisat **88** weist dabei das höchste Molekulargewicht ( $M_n$  /  $M_w$ ) mit der kleinsten Polydispersität auf. In den angefügten GPC-Spektren (vgl. Spektrum 34 – 36) wird die enge molekulare Verteilung des Polymerisates **88** durch den schmalen Graphen sichtbar.

Für die Darstellung der Polymere **91** / **96** müssen eigens zwei unterschiedliche Verzweigungsbausteine **90** / **95** synthetisiert werden.

Die Synthese des Biphenyl-Bausteins **90** beginnt mit der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung des 1,3,5-Tribrombenzols mit 4-Trimethylsilylphenylboronsäure zum substituierten Biphenyl **89** (Ausbeute 93 %). Anschließend wird mittels Bortribromid und Pinacol der fertige Verzweigungsbaustein **75** als Pinacol-boronsäureester dargestellt (Ausbeute 85 %) <sup>[72]</sup>. In der darauffolgenden *Suzuki*-Reaktion wird der Baustein mit sich selbst gekuppelt (Ausbeute 69 %).

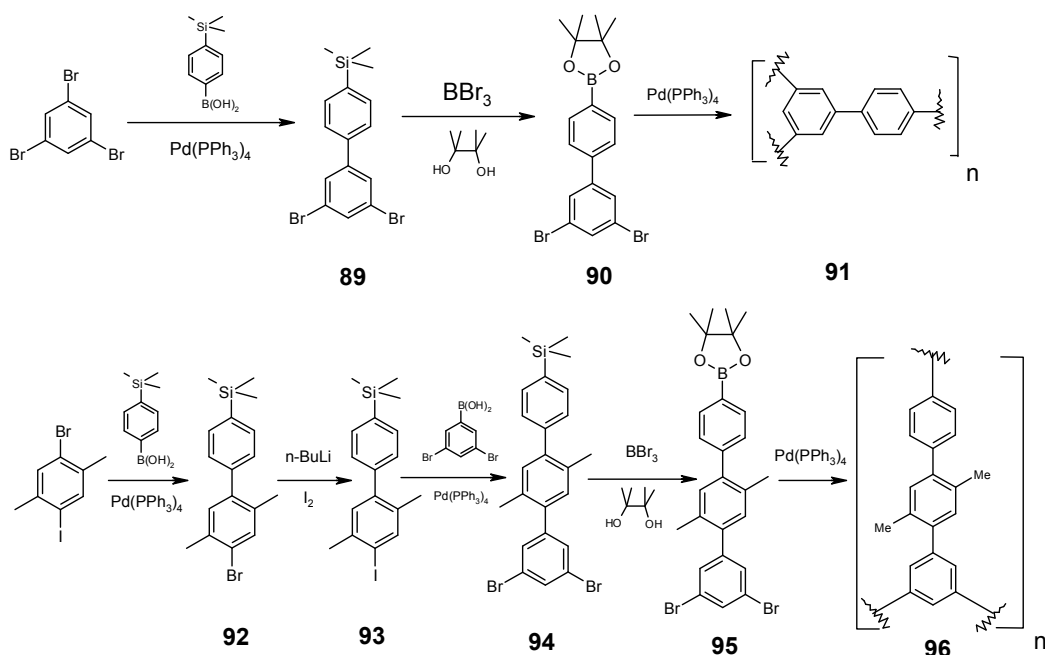


Abbildung 66: Darstellung der Biphenyl- / Terphenyl-basierten hypervernetzten Polymere

Die Synthese des Terphenyl-Verzweigungsbaustein **95** beginnt mit der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung des 4-Brom-1-iod-p-Xylols mit 4-Trimethylsilylphenylboronsäure (Ausbeute 63 %). Das dabei entstandene Brom-substituierte Biphenyl **92** wird mittels Zugabe von n-BuLi / Iod zum iodierten Analogon **93** (Ausbeute 43 %). Eine weitere *Suzuki*-Reaktion mit Dibromphenylboronsäure führt zum Terphenyl **94** (Ausbeute 67 %). Mittels Bortribromid und Pinacol wird der fertige Verzweigungsbaustein **95** als Pinacolboronsäureester dargestellt (Ausbeute 73 %). Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wird der Verzweigungsbaustein **95** unter *Suzuki*-Bedingungen mit einer Ausbeute von 57 % polymerisiert (siehe Abbildung 66).

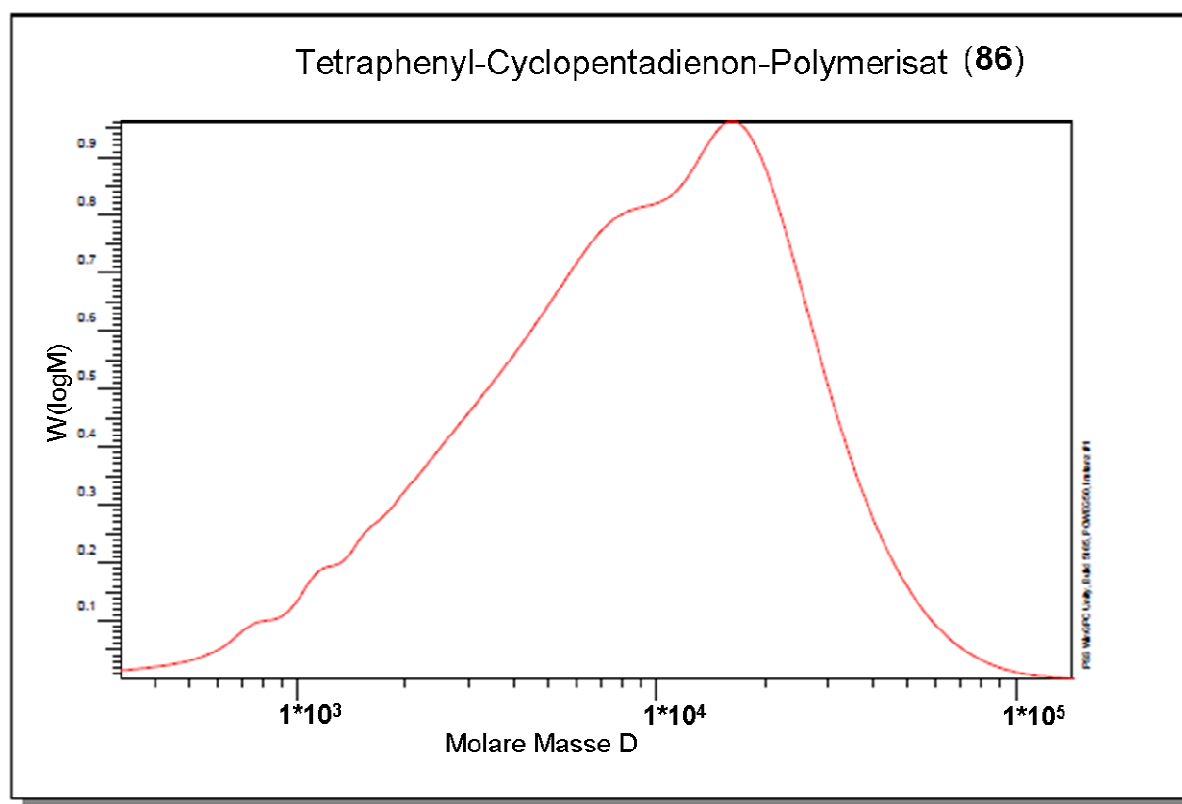
Die Polymere **91** / **96** werden nach vollständiger *Suzuki*-Kupplung in Methanol mehrfach umgefällt und mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert (siehe Tabelle 3). Dabei werden Makromoleküle mit einer Molmasse von über 20000 g/mol detektiert (Referenz-Standard: Polyparaphenylene).

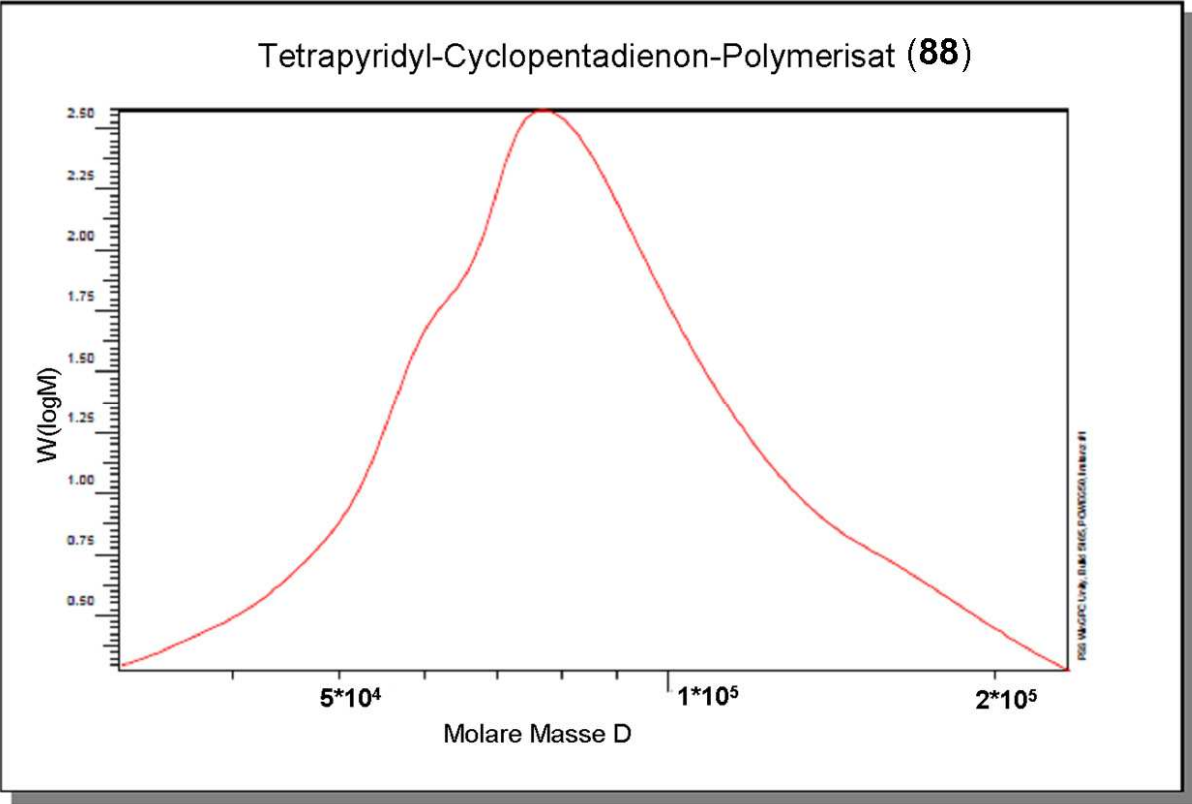
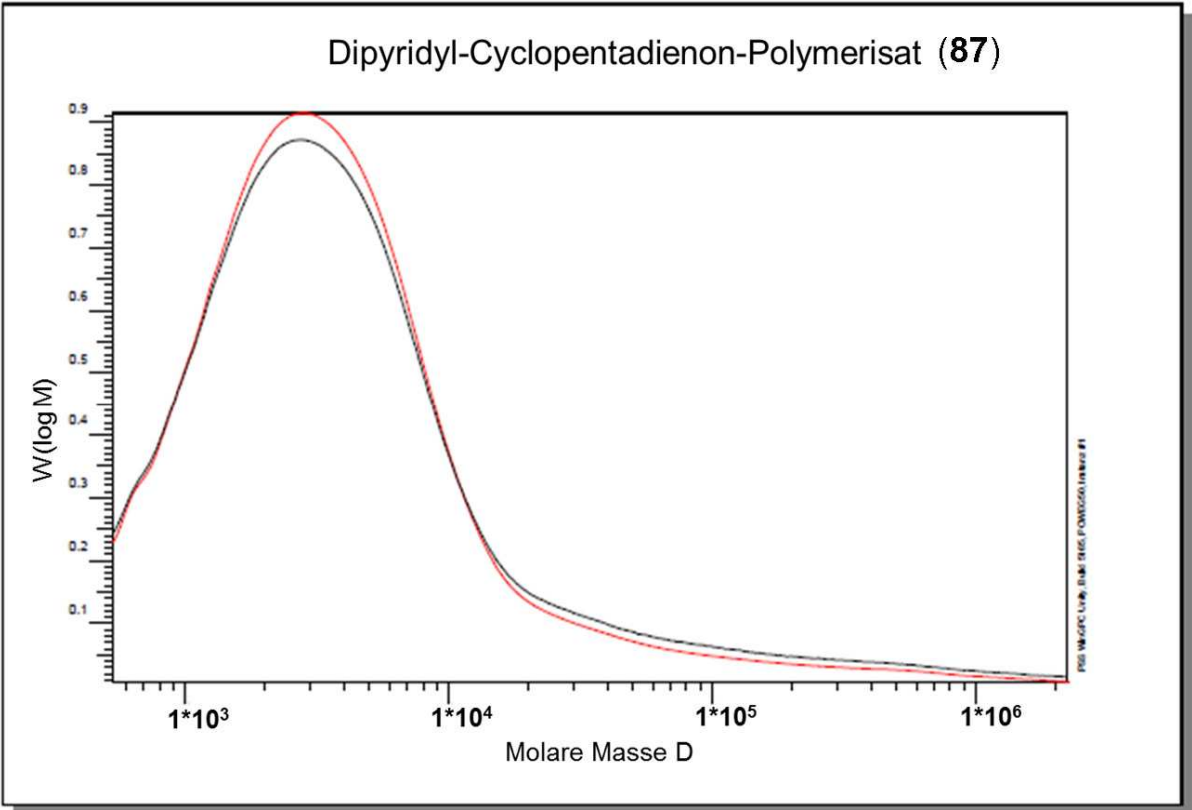
Tabelle 3: Makromolekulare Profile der dargestellten Polymere **91** / **96**

	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	D
Biphenyl-Polymerisat <b>91</b>	5440	7620	1.4
Terphenyl-Polymerisat <b>96</b>	5179	23276	4.5

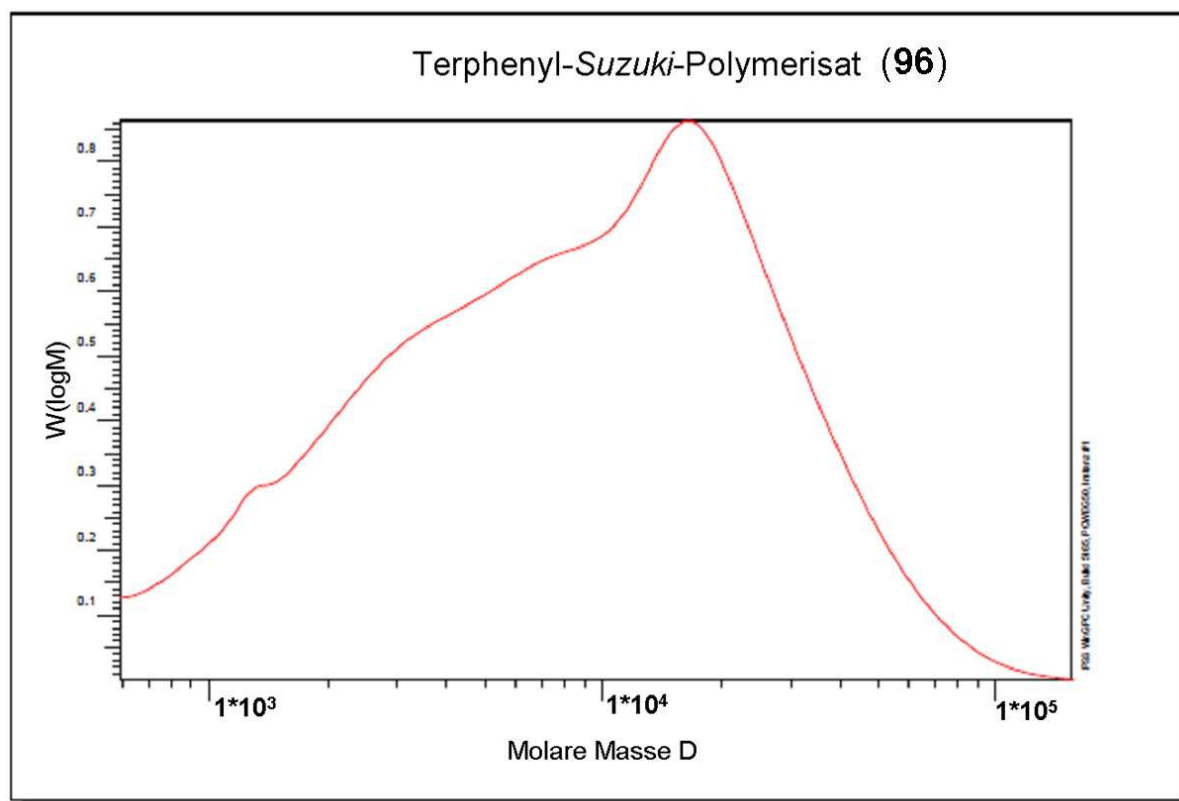
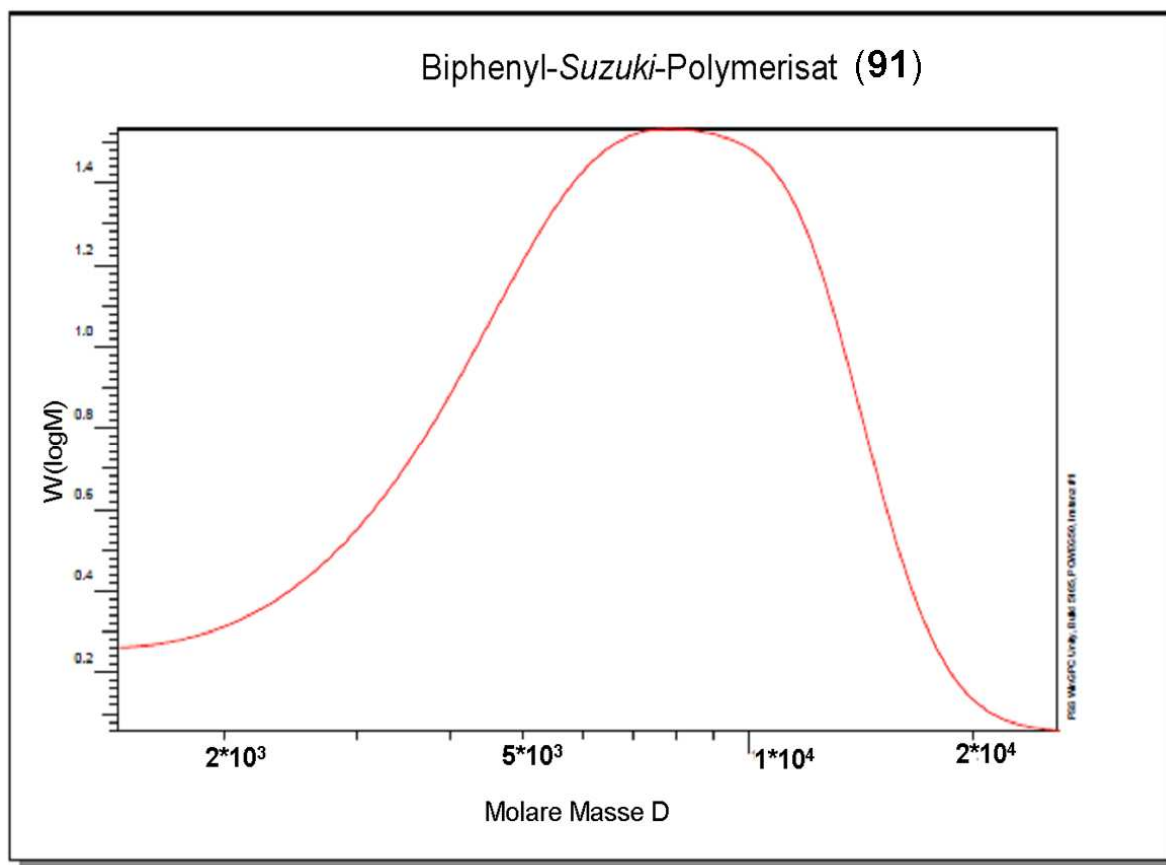
Die *Suzuki*-Polymerisate des Biphenyl- bzw. Terphenyl-Bausteines (**90/95**) liefern Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften: Die mittleren molekularen Massen  $M_w$  unterscheiden sich im direkten Vergleich (Biphenyl-Polymer **91** zu Terphenyl-Polymer **96**) um Faktor 3 (vgl. Tabelle 3).

Das höhere Molekulargewicht des Terphenylpolymerisates **96** ist höchstwahrscheinlich eine Folge der verringerten sterischen Hinderung der Polymeräste (aufgrund des verlängerten Bausteins) während des Aufbaus. Mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von über 20000g/mol entwickelt es dabei eine höhere Polydispersität D von 4.5 (Faktor 3 im Vergleich **91**). In den angefügten GPC-Spektren 36/37 ist die enger molekulare Verteilung D durch den schmaler verlaufenden Graphen ersichtlich.









Spektren 34 - 37: Molekulare Gewichtsvverteilungen aller dargestellten hypervverzweigten Polymeremittels GPC-Analytik (Vergleichs-Standard: Poly(paraphenylen) )

Um den Mehrwert der strukturell-definierten Dendrimersysteme zu bewerten, werden im Verlauf dieser Arbeit fünf verschiedene hyperverzweigte Polymere in guten Ausbeuten dargestellt. Durch Modifikation der im Gerüst enthaltenen Funktionen (Pyridyl- anstatt Phenyl-Einheiten) sowie Variation der Bausteinlängen (Biphenyl- und Terphenyl-Einheiten) werden polymere Systeme von über 90000g/mol und einer Verteilung D von bis zu 1.2 verfügbar gemacht.

Die hohe strukturelle Analogie zu den in den vorigen Kapiteln beschriebenen dendritischen Systemen ermöglicht einen repräsentativen Vergleich.

Im folgenden Kapitel der supramolekularen Analytik werden folglich die dargestellten Dendrimer- und Polymer-Systeme auf ihre Wechselwirkungen mit verschiedenen Substraten mittels der Schwingquarz-Gravimetrie und der Isothermalen Kalorimetrie untersucht.

### 2.4.6.1 Supramolekulare Analytik

Die Auswertung der analytischen Messergebnisse mittels der Schwingquarz-Gravimetrie sowie der isothermalen Titrations-Kalorimetrie liefert keine direkt vergleichbaren Daten bezüglich der Wechselwirkung der Dendrimere mit den gewünschten Analyten. Obwohl bei beiden Methoden die Einlagerung eines Gastes in/an das Gerüst des Dendrimers detektiert wird, handelt es sich um zwei grundsätzlich verschiedene Experimente. Dabei sind die unterschiedlichen Detektionsarten (Gravimetrie / Kalorimetrie), vor allem aber die unterschiedlichen Aggregatzustände (fest / gasförmig und flüssig / flüssig) beider Meßsysteme von entscheidender Bedeutung. Erwartungsgemäß spielt bei der lösungsbasierten Kalorimetrie (ITC) das Lösungsmittel während der Messung eine sehr viel größere Rolle als bei der auf Gas-Austausch beruhenden Quarzmikrowaage (QMB). Ein weiteres Problem beim Vergleich der beiden Verfahren ergibt sich aus dem Einsatz unterschiedlicher Analyten. Während bei den QMB-Messungen hauptsächlich leichtflüchtige Aromaten (gasförmig) als Analytmoleküle Verwendung finden, werden bei den ITC-Experimenten auch schwerer flüchtige aliphatische Substrate untersucht. Daraus ergeben sich relativ wenige Überschneidungspunkte, die zum Vergleich beider Systeme herangezogen werden können.

Um mögliche Trends beider Messverfahren zu vergleichen, können nur Messwerte herangezogen werden, die bei beiden Verfahren aufgrund gleicher Wirt-/Gast-Systeme ermittelt wurden (siehe Tabelle 4/5).

Tabelle 4: *Unterschiedliche Reihenfolge der Wechselwirkungsstärke von Benzol mit verschiedenen dendritischen Wirtssystemen in beiden Meßverfahren*

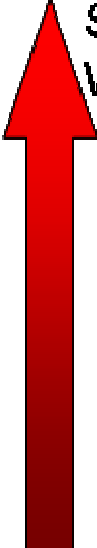
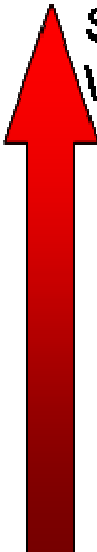
<b>Benzol</b>		 <b>Stärke der Ww.</b>
<b>QMB</b>	<b>ITC</b>	
1. TdG <sub>2</sub> (pyridyl) <sub>16</sub> Cp <sub>8</sub>	1. TdG <sub>2</sub> (CN) <sub>8</sub> Cp <sub>8</sub>	
2. TdG <sub>2</sub> (CN) <sub>8</sub> Cp <sub>8</sub>	2. TdG <sub>3</sub> Phe	
3. TdG <sub>3</sub> Phe	3. TdG <sub>2</sub> (pyridyl) <sub>16</sub> Cp <sub>8</sub>	
4. TdG <sub>3</sub> (COOMe) <sub>8</sub> (capped) <sub>2</sub>	4. TdG <sub>3</sub> (COOMe) <sub>8</sub> (capped) <sub>2</sub>	

Tabelle 5: *Unterschiedliche Reihenfolge der Wechselwirkungsstärke von Toluol mit verschiedenen dendritischen Wirtssystemen in beiden Meßverfahren*

**Toluol**

<b>QMB</b>	<b>ITC</b>
1. TdG <sub>2</sub> (pyridyl) <sub>16</sub> Cp <sub>8</sub>	1. TdG <sub>2</sub> (CN) <sub>8</sub> Cp <sub>8</sub>
2. TdG <sub>2</sub> (CN) <sub>8</sub> Cp <sub>8</sub>	2. TdG <sub>3</sub> Phe
3. TdG <sub>3</sub> (COOMe) <sub>8</sub> (capped) <sub>2</sub>	3. TdG <sub>2</sub> (pyridyl) <sub>16</sub> Cp <sub>8</sub>
4. TdG <sub>3</sub> Phe	4. TdG <sub>3</sub> (COOMe) <sub>8</sub> (capped) <sub>2</sub>



**Stärke der  
Ww.**

Wie in den Tabellen 4 und 5 ersichtlich, ergibt sich sowohl für Benzol als auch für Toluol bei beiden Messverfahren für die Stärke der Wechselwirkung mit dem jeweiligen Dendrimer eine andere Reihenfolge. Ein direkter Vergleich der Meßergebnisse beider Systeme ist daher wenig sinnvoll. Beide Messmethoden mit ihren dazugehörigen Messergebnissen werden daher im Folgenden unabhängig voneinander betrachtet.

### 2.4.6.2 Schwingquarz-Gravimetrie (QMB)

Bei der QMB-Analytik wird die Grund-Frequenz eines mit Polyphenylendendrimern beschichteten Quarzkristalles aufgrund von Oberflächendesorption der Analyten verschieden stark gesenkt (siehe Abbildung 67). Dabei wird dem Schwingquarz mittels Stickstoffgasstrom eine mit dem Analyten gesättigte Atmosphäre zugeführt. Die durch die Einlagerung der Fremdstoffe verursachte Frequenzänderung des Kristalls verhält sich proportional zur Masse der ein- / angelagerten Substanzmenge. Diese Frequenzveränderung wird physikalisch durch die *Sauerbrey*-Gleichung zum Ausdruck gebracht:

$$\Delta F = - (f_0^2 / N \cdot \rho \cdot A) \cdot \Delta m$$

Aus den erhaltenen Frequenzveränderungen des Quarzes können daher computergestützt genaue Messwerte für die dem Analyten eigene Affinität zum Sensormaterial errechnet werden.

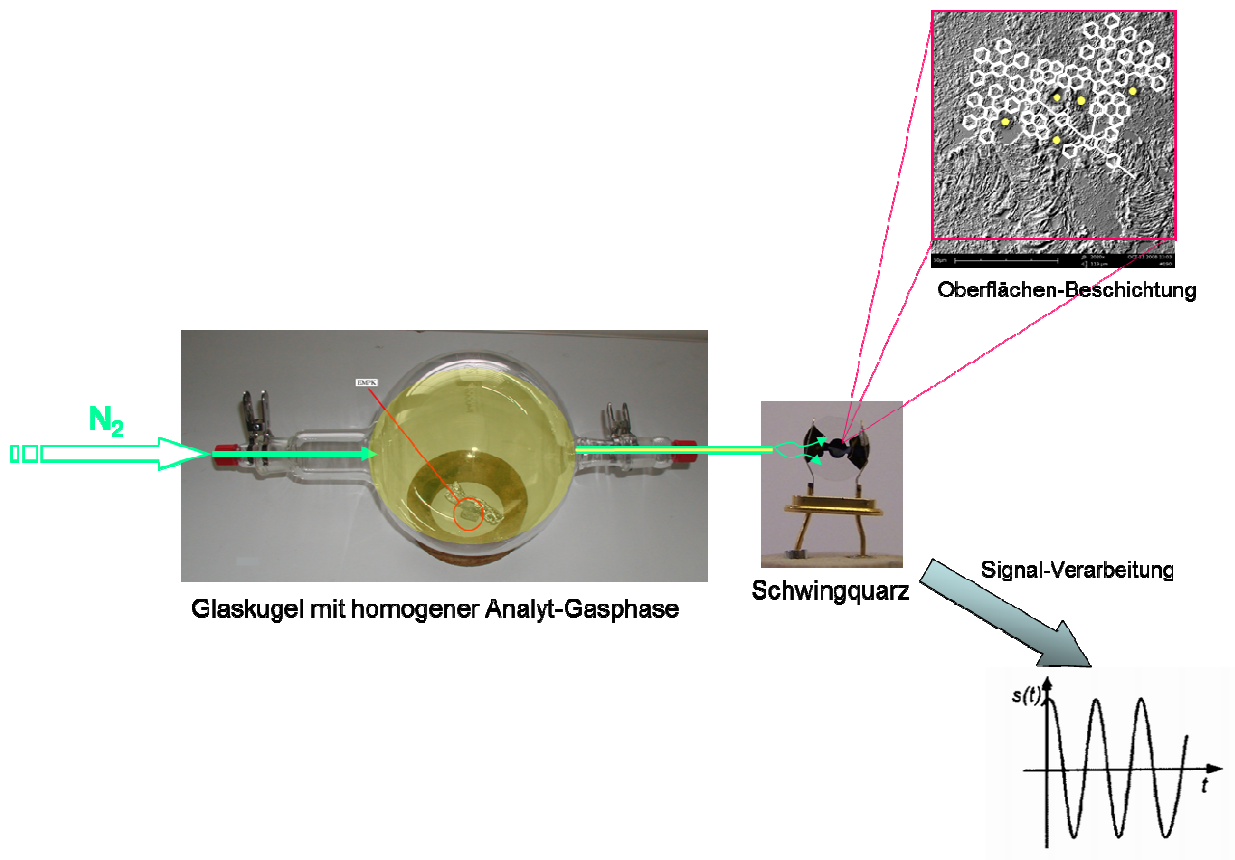
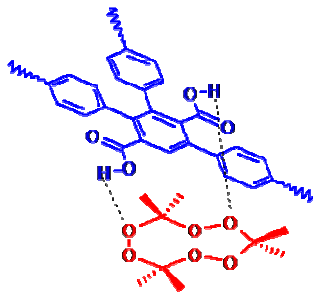


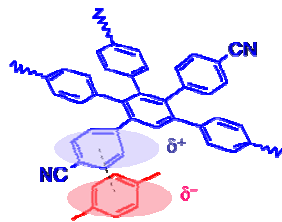
Abbildung 67: Schematischer Mess-Aufbau der QMB-Analytik

Insgesamt kann man die bei den Einlagerungsprozessen auftretenden Wechselwirkungen grob in drei Kategorien einteilen (siehe Abbildung 68):

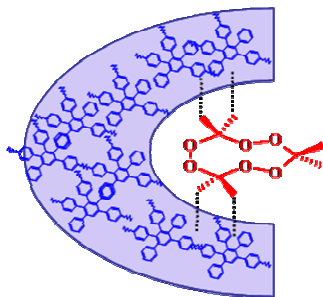
- Elektrostatische Wechselwirkungen, die aufgrund des speziell entwickelten Designs des Dendrimers, genauer aufgrund seiner integrierten Funktionalitäten mit dem Analyten auftreten können (z. B. Dipol-Dipol)
- *Van der Waals*-Wechselwirkungen der im Gerüst eingebetteten Kavitäten des Dendrimers mit dem Substrat
- Intermolekulare Wechselwirkungen mehrerer Makromoleküle mit einem oder mehreren Substrat-Molekülen („bulk“-Wechselwirkungen)



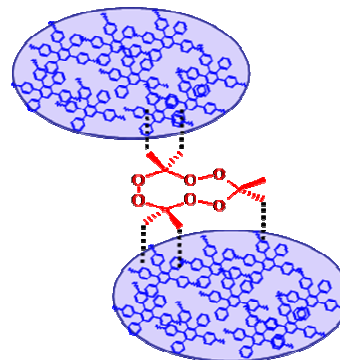
H-Brückenbindungen



Dipol-Dipol-Wechselwirkung (z.B.  $\pi$ -Stapfeffekte)



Kavitäts- vermittelte Wechselwirkungen  
(z.B. *van der Waals*)



Intermakromolekulare Wechselwirkungen

Abbildung 68: Beispiele möglicher Wechselwirkungen des Analyten mit den Polyphenylendrimern bzw. hyperverzweigten Polymeren

Bei der folgenden Auswertung der durch *D. Lubczyk* erhaltenen QMB-Daten werden die während der Messung erhaltenen Werte für die Frequenzveränderung des Schwingkristalls ( $\Delta F$ ) als Maß für die Affinität des Analyten zur jeweiligen Beschichtung des Quarzes (Polyphenylendendrimer) interpretiert (siehe *Sauerbrey*-Gleichung, S. 148). Diese Werte werden in den folgenden Ausführungen sinngemäß als Affinitätswerte des Dendrimers gegenüber den jeweiligen Analyten bezeichnet.

Die homogene Beschichtung der Schwingquarze mit den jeweiligen Makromolekülen stellt dabei eine essentielle Bedingung für diese Messmethodik dar. Leider konnten nicht alle der synthetisierten dendritischen bzw. polymeren Systeme mit den angewendeten Beschichtungsverfahren zu einer homogenen Oberfläche verarbeitet werden (z. B.  $\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_8(\text{Cp})_8$  (**53**),  $\text{TdG}_2(\text{CONMe}_2)_8(\text{Cp})_8$  (**24**), Terphenyl-Polymer (**96**)).

Aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke der getesteten Analyten variieren die empirischen Werte für die Affinität  $\Delta F$  um ein Vielfaches. Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich der Affinitäten nur innerhalb einer Messreihe für den jeweiligen Analyten belastbar (= Affinitätswerte der verschiedenen dendritischen Beschichtungen für einen einzelnen Analyten). Speziell beim Quervergleich der BTX-Stoffe (Benzol, Toluol und Xylol) müssen die um fast zwei Zehnerpotenzen unterschiedlichen Dampfdrücke der Lösungsmittel bei der Auswertung mit einbezogen werden. Die Messungen der ausgewählten Analyten (Benzol, Toluol, Xylol, Wasser, Wasserstoffperoxid, DTBP und TATP) werden wegen ihres exemplarischen Charakters für die Diskussion der in diesen Fällen möglichen Wechselwirkungen herangezogen.

Die Einlagerung von Aromaten wie Benzol, Toluol oder Xylol in das ebenfalls aromatische Gerüst eines Polyphenylendrimers kann durch Beteiligung verschiedener Wechselwirkungen resultieren. Eine spezielle Variante der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die nur zwischen aromatischen Systemen auftreten kann, sind die oben genannten  $\pi$ -Stapeleffekte (siehe Abbildung 68). Dabei ordnet sich ein elektronenreicherer Aromat (z. B. Xylol) um einen elektronenärmeren Aromaten (z. B. Nitrobenzol). Dieses supramolekulare Verhalten findet sich signifikant ausgeprägt bei den QMB-Messungen der aromatischen Lösungsmittel Benzol, Toluol und Xylol mit elektronenarmen dendritischen Strukturen wie  $\text{TdG}_3(\text{NO}_2)_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**26**) und  $\text{TdG}_3(\text{CN})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**30**) wieder (siehe Diagramm 1 - 3). Im direkten Vergleich zu den anderen dendritischen Systemen erreichen die Affinitätswerte der Dendrimersysteme **26** / **30** einen Zuwachs von 25 – 30 %. Dieser auf den ersten Blick geringe Zuwachs kann wie folgt erklärt werden: Vergleicht man die Stärke der  $\pi$ -Stapeleffekte mit anderen bekannten Wechselwirkungen, wird man feststellen, dass es sich dabei um einen relativ schwachen Wechselwirkungstyp handelt (siehe Abbildung 24). Desweiteren verfügen alle der dargestellten Dendrimere über eine unsubstituierte aromatische Außenschale,

die ihrerseits Wechselwirkungen (Dipol-Dipol-Wechselwirkung., *van der Waals*-Wechselwirkung) mit den jeweiligen aromatischen Substraten eingehen kann. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass es sich beim genannten  $\pi$ -Stapeleffekt lediglich um einen Nettoeffekt handelt, der durch die elektronenarmen Innenschalen der Dendrimere **26** / **30** verursacht wird und sich daher lediglich additiv zu den ebenfalls auftretenden Wechselwirkungen der unsubstituierten Außenschale verhält.

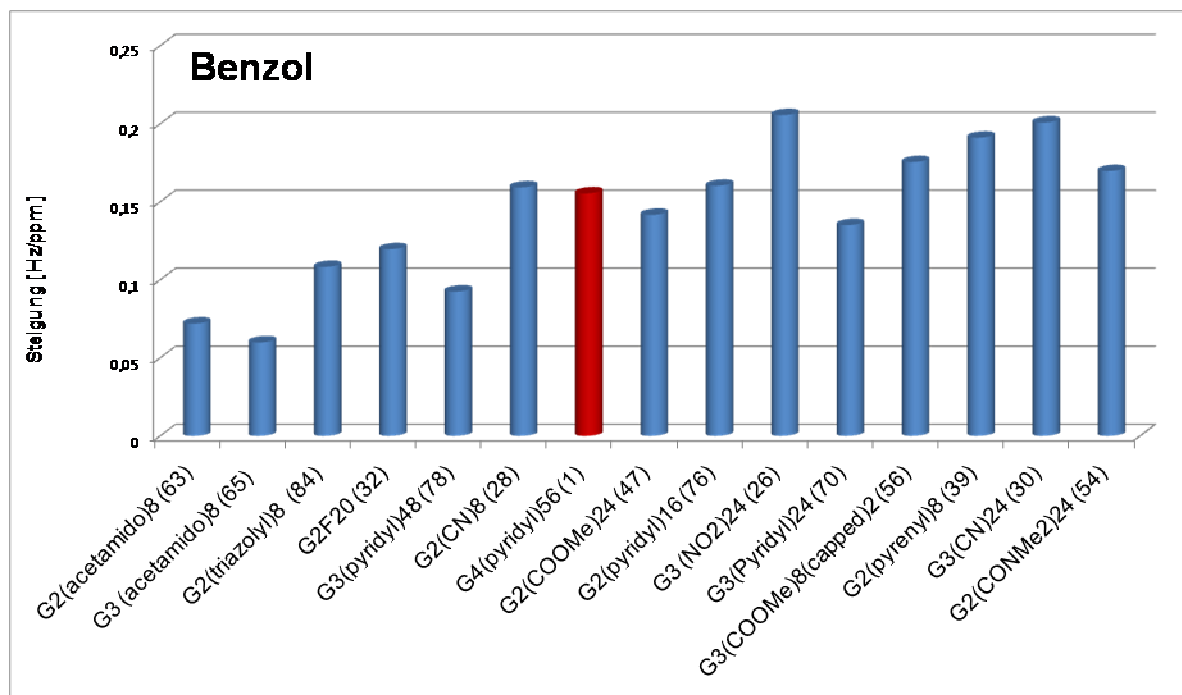


Diagramm 1: Affinität der einzelnen Dendrimere gegenüber Benzol \*



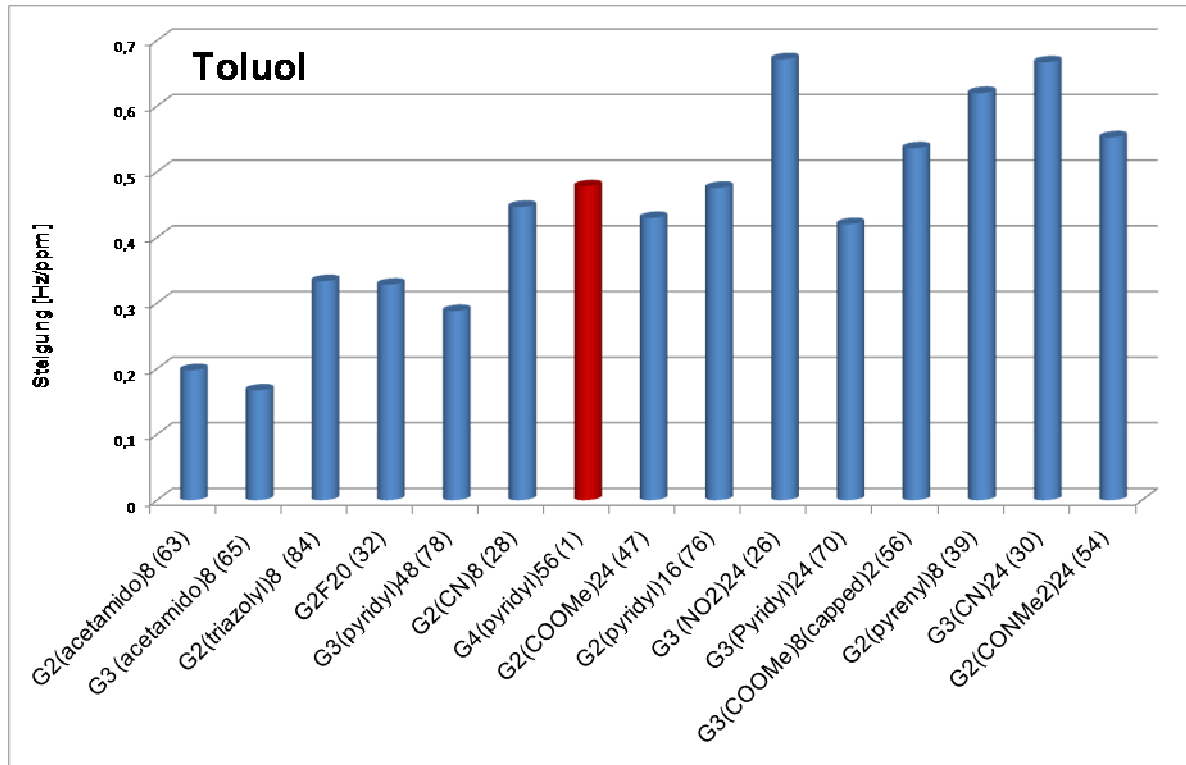


Diagramm 2: Affinität der einzelnen Dendrimere gegenüber Toluol \*

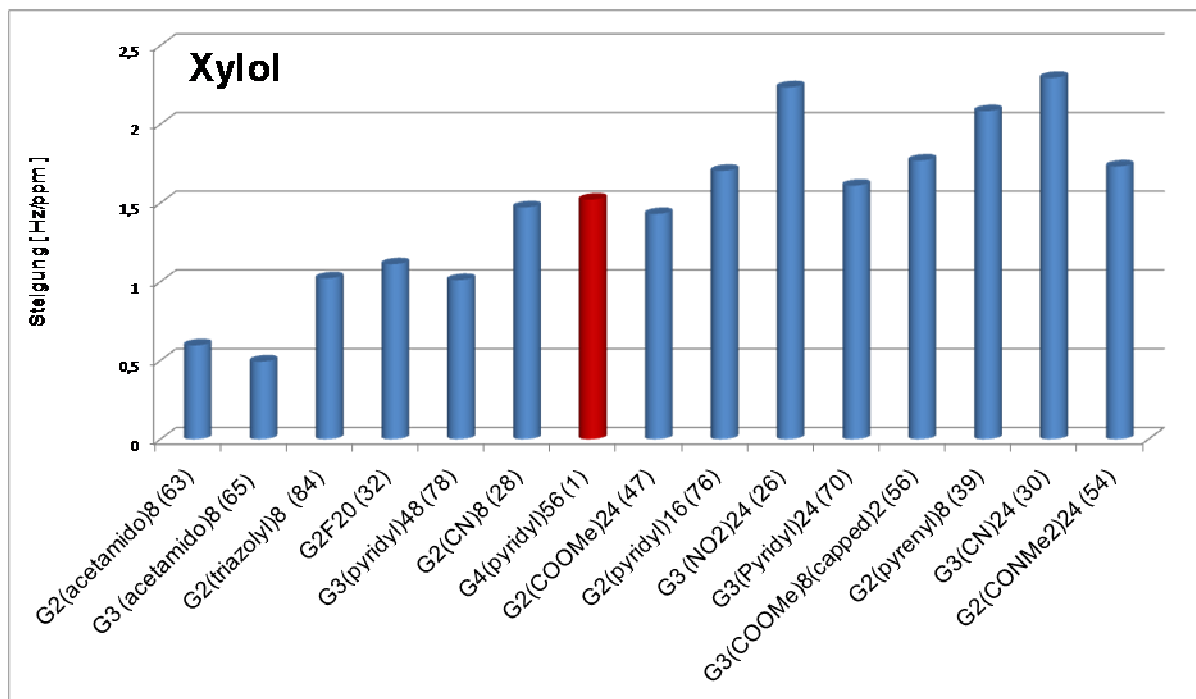


Diagramm 3: Affinität der einzelnen Dendrimere gegenüber Xylol \*

Die auffallend hohen Affinitätswerte der elektronenarmen Dendrimersysteme **26** / **30** gegenüber allen drei aromatischen Analyten (Benzol, Toluol, Xylol) lassen vermuten, dass die in der Theorie denkbare Wechselwirkungssteigerung ( $\pi$ -Stapeleffekte) hier empirisch sichtbar werden. Ein weiteres Indiz für diese Systematik ist die annähernd gleiche Affinitätsverteilung für alle drei BTX-Stoffe.

Speziell im Falle der cyano-funktionalisierten Systeme **28** / **30** lässt sich eine Proportionalität zwischen der Anzahl der im System befindlichen Cyano-Funktionen und der Affinität gegenüber Toluol bzw. Xylol erkennen. Ein direkter Vergleich der Affinitätswerte liefert für beide Analyten das gleiche Verhältnis von **2:3** ( $\text{TdG}_2(\text{CN})_8(\text{Cp})_8$  (**28**) :  $\text{TdG}_3(\text{CN})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**30**)). Bedingt wird dieses Verhältnis durch die Tatsache, dass in beiden Fällen dieselbe molare Menge an dendritischen Molekülen vor der Messung auf den Quarz aufgebracht wurde. Aus der konstanten Beschichtungsmenge ergibt sich im Falle des „leichteren“  $\text{TdG}_2(\text{CN})_8(\text{Cp})_8$  (**28**) eine doppelt so hohe Anzahl an Dendrimer-Molekülen auf der Quarzoberfläche (im Vergleich zum  $\text{TdG}_3(\text{CN})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**30**)). Da die Anzahl der Cyano-Funktionen beider Dendrimere ein Verhältnis von 1:3 aufweist, resultiert ein Gesamtverhältnis der auf den Sensor-befindlichen Cyano-Funktionen von **2:3**.

Diese Übereinstimmung zwischen der nominal errechneten Anzahl der Funktionen und den real gemessenen Affinitätswerten gibt ein Indiz über den Stellenwert der Funktionalisierung bei den vorliegenden supramolekularen Vorgängen.

Ein weiteres Merkmal für eine gesteigerte Affinität der Analyten zu den jeweiligen dendritischen Systemen findet sich im Ausbau der Dendrimere zur dritten Generation. Diese Steigerung ist bei allen drei Substraten zu beobachten. Daher muss eine Korrelation zwischen Dendrimergröße, sprich der Anzahl der Funktionen und Kavitäten (Form / Größe), und dem jeweiligen Einlagerungsverhalten (Affinitätswert) bestehen.

Anhand dieses Beispiels lässt sich die generell gesteigerte Interaktion zwischen elektronenreichen Analyten und elektronenarmen dendritischen Systemen aufzeigen. Als besonders interessant in diesem Zusammenhang kann sich die Anwendung dieser Polyphenylen-dendrimere für den Aufbau neuartiger BTX-Sensoren erweisen.

Die Vermessung des Peroxid-Sprengstoffes TATP mittels der QMB-Methode bereitete Schwierigkeiten, da lange Zeit ein Echtstoff-Mikromengen-Prüfkörper (EMPK) als Quelle für die Testsubstanz diente. Es handelt sich dabei um einen porösen Aluminiumschaum, der mit wenigen Mikrogramm des Sprengstoffes beladen wird. Hauptsächlich findet TATP bei der Ausbildung von Spürhunden Anwendung und ist bis heute mit die einzige Möglichkeit, mit Proben des Sprengstoffes sicher umzugehen. Nachteile des EMPK's sind jedoch, hervorgerufen durch den relativ hohen Dampfdruck des TATP's, die teilweise für die QMB-Analytik ungenaue bzw. unzureichende Abgabemenge des Analyten an das Mess-System (unzureichende Sättigung der Atmosphäre).

Seit Kurzem kann durch die Stabilisierung des TATP's in gelöster Form in „ionischer Lösung“ (eigens für diesen Verwendungszweck im AK Waldvogel hergestellt) eine gefahrenlose Sättigung der Atmosphäre erreicht werden. Demzufolge wurden die in dieser Arbeit dargestellten TATP-Messungen alle unter Verwendung von „ionischer Lösung“ (3-Methyl-1-oktyl-imidazolium-tetrafluoroborat) vorgenommen.

Für die Entwicklung eines Sensorarrays für TATP ist die eindeutige Identifikation des Analyten unerlässlich. Um Dieses zu gewährleisten, wurde auch das strukturell sehr ähnliche Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) untersucht (siehe Abbildung 69).

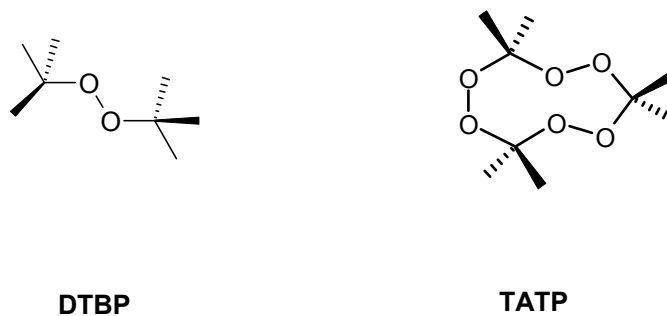


Abbildung 69: Strukturformel der untersuchten Peroxide

Resultierend aus der Strukturanalogie der Peroxide findet sich bei beiden ein nahezu gleicher Affinitätscharakter gegenüber den einzelnen Dendrimeren (siehe Diagramm 4 / 5). Daraus lässt sich folgern, dass beide Analyten gleichen Einlagerungsmechanismen unterworfen sind. Ähnlich wie bei den oben erwähnten Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol), ist auch hier die Tendenz zu vermehrter Einlagerung bei den Generations-größeren Dendrimeren (TdG<sub>3</sub>) ersichtlich. Ursachen für dieses Phänomen können zum einen die Umstrukturierung der inneren Kavitäten (Veränderung der Form / Größe) wie auch eine grundlegende Vervielfachung der Hohlräume aufgrund der erweiterten Ausmaße des Makromoleküls sein.

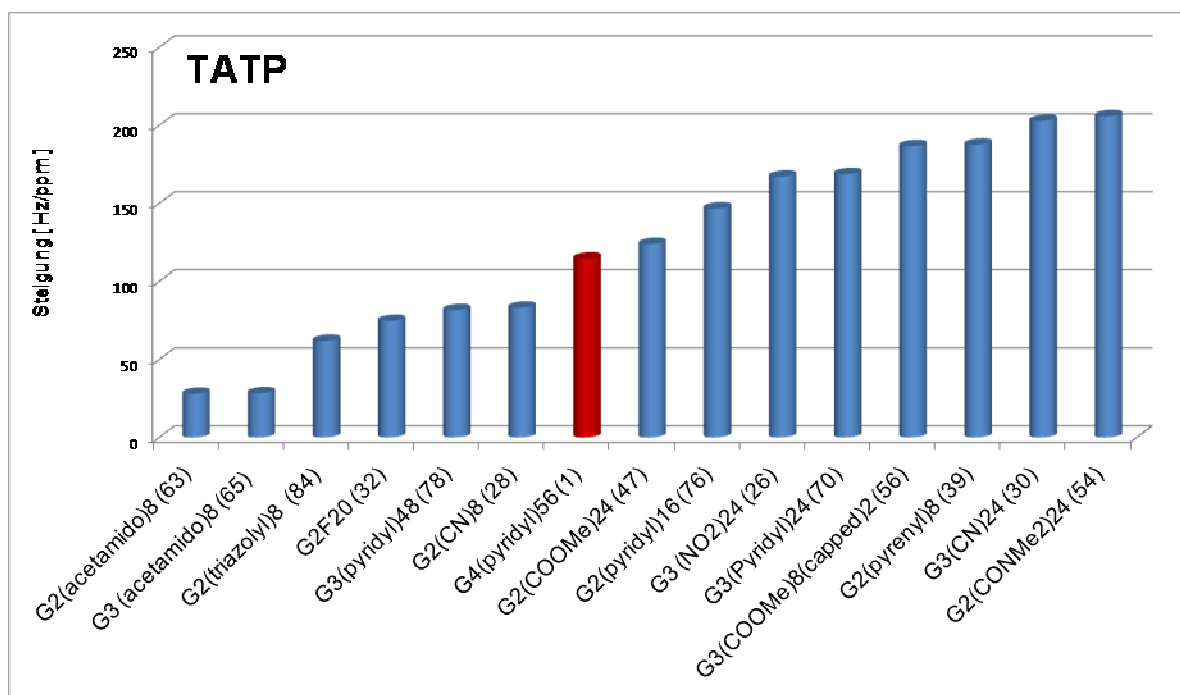


Diagramm 4: Affinität der einzelnen Dendrimere gegenüber TATP\*

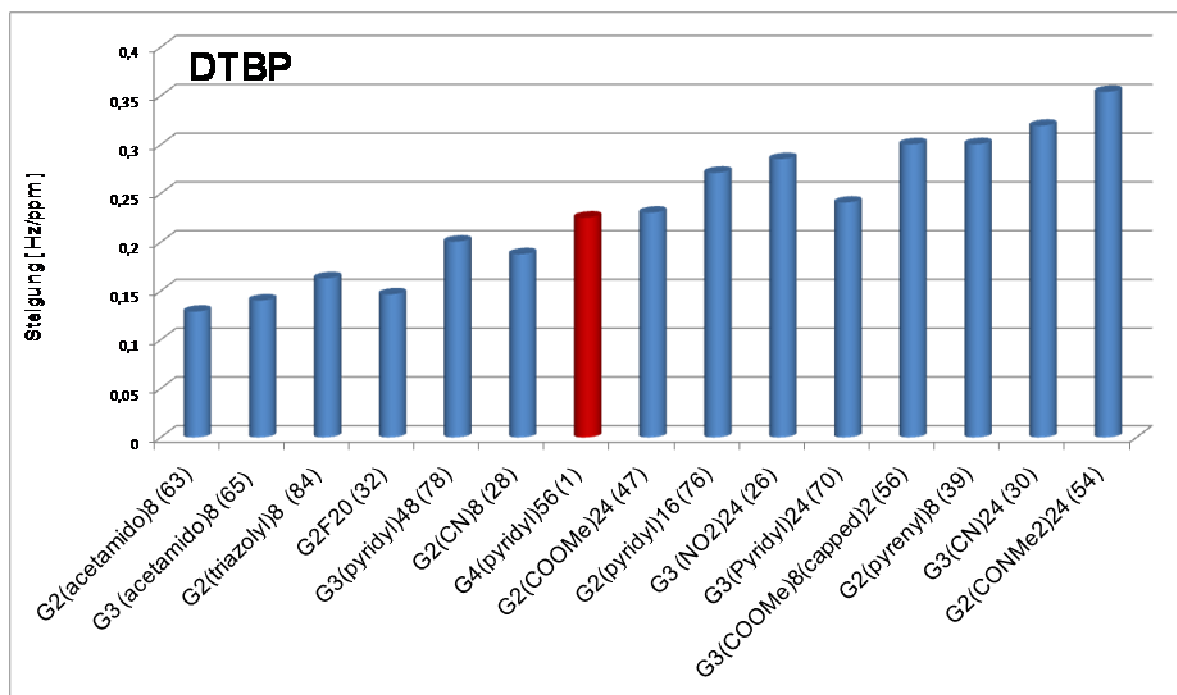


Diagramm 5: Affinität der einzelnen Dendrimere gegenüber DTBP \*

Grundsätzlich wird gegenüber dem Referenzmaterial  $\text{TdG}_4(\text{pyridyl})_{56}(\text{Cp})_{32}$  (**1**) (in den Diagrammen rot gekennzeichnet) durch die Synthese neuartiger Dendrimer-Systeme die Affinität zum Sprengstoff TATP um fast 100 % gesteigert (siehe Diagramm 4). Der Wert des Referenzmaterials **1** (ca. 100 Hz/ppm) wird auf über 200 Hz/ppm gesteigert. Die Daten der QMB-Analytik zeigen eine signifikante Korrelation zwischen polaren Strukturelementen (z. B. Nitro- und Cyano-Substituenten) im dendritischen Gerüst und überdurchschnittliche TATP-Affinität: Die Einführung polarer Substituenten vergrößert die Zahl und Qualität der Wechselwirkungen, die der Dendrimer mit den Analyten (TATP) eingehen kann. Substituenten wie Cyano- oder Carbonyl-Gruppen polarisieren die aromatischen Systeme im Dendrimer und sorgen so für zusätzliche Interaktionen mit den Substrat-Molekülen. Diese Netto-Effekte bewirken in ihrer Gesamtheit eine Verbesserung der Einlagerung von TATP.

Einen weiteren schwer zu messenden Anteil bei der Einlagerung der Substrate spielen die durch die Substituenten in Form und Größe beeinflussten Kavitäten. Dies wird im Falle des  $\text{TdG}_4(\text{pyrenyl})_8(\text{Cp})_8$  (**39**) sichtbar. Obwohl dieses dendritische System offensichtlich nicht durch Heteroatom-Substituenten polarisiert wird, ergeben die QMB-Messungen eine überdurchschnittliche TATP-Affinität. Aufgrund des hohen sterischen Platzanspruches der Pyren-Reste kann es zur Verformung des dendritischen Gerüsts bzw. der Kavitäten kommen, die so vermutlich für die verbesserte Einlagerung des Analyten verantwortlich sind. Eine genaue Bewertung bzw. Diskriminierung der durch die vielfältigen Heteroatom-Substituenten verursachte „Verformung“ der Kavitäten kann nicht erfolgen, daher müssen die in den Diagrammen gemessenen Affinitätswerte als Gesamtsumme aller partizipierten Netto-Effekte gesehen werden.

Anhand der QMB-Messungen ist ersichtlich, dass sich über die Einführung bestimmter Gruppen in das dendritische System relativ wenige Vorhersagen über eine mögliche Affinität zu z. B. TATP abgeben lassen. Im Falle der Acetamid-substituierten Dendrimere **63** / **65** lässt sich eine nur unterdurchschnittliche Affinität feststellen, während das strukturähnliche *N,N*-Dimethylcarboxamid-funktionalisierte Dendrimer **54** ein Vielfaches dieser Affinitätswerte erzielt. Da beide dendritischen Systeme analoge Wechselwirkungen zum TATP ausbilden, kann auch hier der grundlegend verschiedene Affinitätscharakter nur über die Ausbildung unterschiedlich gearteter Hohlräume erklärt werden.

Ein weiteres Problem der praxisnahen Detektion von TATP mit den ersten Prototypen der „elektronischen Nase“ war die Unterscheidung von ubiquitär vorhandenem Wasser bzw. von strukturähnlichem Wasserstoffperoxid. Bei der Erprobung der QMB-Analytik zur selektiven Erkennung des Peroxid-Sprengstoffes mittels unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien des Quarzes bedeutete diese notwendige Bedingung das Ausschlußkriterium für meisten Wirtsstrukturen und gleichzeitig den Anfang der Versuche, ein dendritisches Polyphenylen bezüglich seiner Eignung zu untersuchen.

Die beiden Ester-funktionalisierten Dendrimere **47** / **56** zeigen gegenüber Wasser bzw. Wasserstoffperoxid die höchste Affinität (siehe Diagramm 6 / 7). Eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Ester-Funktionen und diesen beiden Substraten ist sehr wahrscheinlich, so dass eine hohe Affinität erreicht werden kann. Aufgrund der ähnlichen Struktur beider Substrate ergibt sich eine ähnliche Affinitätsverteilung der verschiedenen Dendrimer-Systeme zu den Analyten.

Auffallend ist die um fast 100 % höhere Affinität des  $\text{TdG}_3(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{Cp})_{16}$  (**56**) zu sowohl Wasser als auch Wasserstoffperoxid im Vergleich zum  $\text{TdG}_3(\text{COOMe})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**47**). Trotz dreifacher Anzahl an Ester-Funktionen wird im Dendrimer **47** keine bessere Einlagerung ermöglicht. Die höhere Affinität wird demzufolge nicht hauptsächlich über die polaren Substituenten vermittelt. Abermals scheint die Form / Größe der internen Hohlräume einen nicht unerheblichen Anteil an der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen Analyt und Makromolekül zu leisten.

Infolge der hohen Affinität zu Wasser bzw. Wasserstoffperoxid eignen sich die beiden dendritischen Systeme **47** / **56** trotz überdurchschnittlicher Affinität zu TATP nicht zur selektiven Erkennung des Peroxid-Sprengstoffes, da aufgrund der ubiquitären Wasserdampfkonzentration in der Luft eine differenzierte Messung des TATP technisch nicht machbar ist.

Dendritische Systeme wie das  $\text{TdG}_3(\text{CN})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**30**) haben eine geringe Tendenz, Wasserstoffbrücken auszubilden und besitzen daher eine erheblich geringere Affinität zu Wasser und Wasserstoffperoxid. Jedoch scheinen beim Einlagerungsverhalten der verschiedenen Dendrimere nicht nur die elektronischen Eigenschaften des Gerüsts einen Beitrag zu liefern, sondern auch die Form der Kavitäten bzw. die durch die Substituenten beeinflusste Ausrichtung der einzelnen Dendrimeräste zueinander.

Das Dendrimer (**30**) zeigt gegenüber TATP eine überdurchschnittlich hohe Wechselwirkungseigenschaft und kommt deshalb als dendritisches Wirtmolekül für eine selektive Erkennung des Sprengstoffes in Frage.

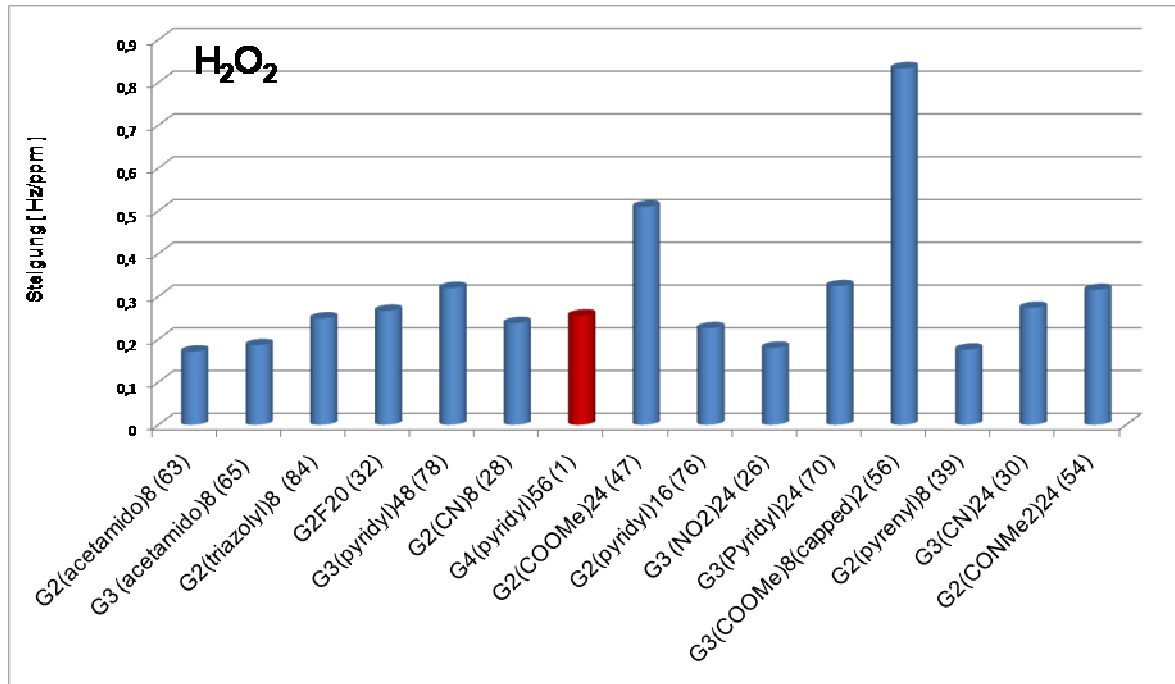


Diagramm 6: Affinität der einzelnen Dendrimere gegenüber Wasserstoff peroxid \*

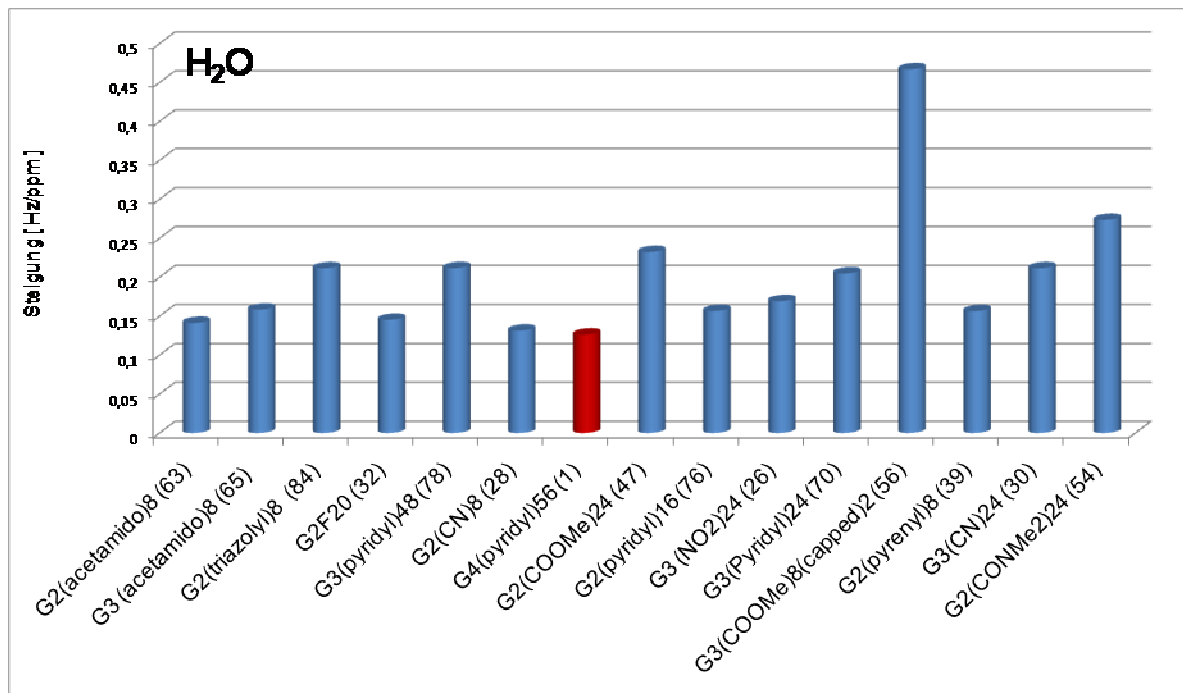


Diagramm 7: Affinität der einzelnen Dendrimere gegenüber Wasser \*

\* Quelle: QMB-Messdaten von D. Lubczyk, AK WALDVOGEL  
Die Affinitätswerte des TdG<sub>4</sub>(Pyridyl)<sub>56</sub>(Cp)<sub>32</sub> (1) werden als Referenz rot gekennzeichnet

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist der direkte Vergleich der Dendrimere zu strukturähnlichen Makromolekülen, wie z. B. den hyperverzweigten Polymeren. Diese relativ neue Strukturklasse vereint die Merkmale polymerer Moleküle mit den Eigenschaften ihrer dendritischen Verwandten. Allein ihr ökonomischer Vorteil, eine um ein Vielfaches leichtere Darstellung bzw. Verfügbarkeit, macht diese Strukturen vor allem für die chemische Industrie zu potenten und daher gewinnträchtigen Verbindungen. Die Zeit- und Materialersparnis bei der Synthese der hyperverzweigten Polymere gegenüber den dendritischen Analoga reicht aus, um jeglichen weiteren Einsatz der Dendrimere in Frage zu stellen. Es gilt daher, das volle Potential der strukturperfekten Polyphenylendendrimere im Vergleich zu den in dieser Arbeit analog synthetisierten hyperverzweigten Polymeren näher zu beleuchten.

Beim Aufbau der Polymere kommen Bausteine zur Anwendung, die den dendritischen Systemen synthetisch so nahe wie möglich nachempfunden werden, um eine direkte Vergleichbarkeit zwischen beiden Systemen zu gewährleisten. Zu diesem Zweck werden die für die Dendrimersynthese bereits bestehenden Cyclopentadienon-Verzweigungsbausteine 85 / 67 / 74 entschützt und in einer darauffolgenden Diels-Alder-Reaktion mit sich selbst addiert (Polymerisation). Angelehnt an die Arbeiten von Kim und Webster [63] werden desweiteren zwei verlängerte Suzuki-Verzweigungsbausteine 90 / 95 (Biphenyl-, Terphenyl-) mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplung polymerisiert. Leider konnte keine homogene Beschichtung des Terphenyl-Polymers 95 erreicht werden, wodurch keine Affinitätswerte für dieses Polymer mittels QMB-Analytik bestimmt werden konnten.

Zur besseren Vergleichbarkeit der dendritischen Systeme mit den jeweiligen Polymeren werden die unterschiedlichen Strukturen (unfunktionalisiert, mit zwei Pyridin-Einheiten und mit vier Pyridin-Einheiten) in drei Gruppen zusammengefasst, wobei innerhalb jeder Gruppe die Wechselwirkungsintensität des Polymers auf Null normiert wird (siehe Diagramm 8). Im direkten Vergleich wird deutlich, dass sich in jeder der Gruppen eine größere Wechselwirkung der Sensorbeschichtung gegenüber den Analyten, besonders gegenüber den Sprengstoffen TATP und TNT in Kombination mit einer dendritischen Beschichtung, erzielen lässt. Generell lässt sich mit dendritischer Beschichtung ein durchwegs höherer Grad an Differenzierung zwischen den einzelnen Analyten erreichen, d. h., dass mit einer dendritischen Beschichtung eine deutlich ausgeprägtere Schwankung gegenüber den einzelnen Analyten erreicht wird. Die polymeren Beschichtungen hingegen liefern eine einheitlich geringere Werteverteilung, wodurch eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Lösungsmitteln erschwert wird (vgl. Biphenyl-Polymer 91).

Als Ursache für diese unterschiedliche Wechselwirkung der Substrate mit der Wirtbeschichtung muss die dreidimensionale Strukturperfektion der Polyphenylendendrimere gesehen werden. Ihr formpersistentes Gerüst sowie die je nach Substitutionsmuster individuell-ausgeformten Kavitäten bilden maßgeblich den Grund für die Unterschiede der beteiligten Wechselwirkungen. Ersichtlich wird die Korrelation zwischen Wechselwirkung zum Substrat und dreidimensionaler



Hohlraum-Struktur bei detaillierter Beobachtung des Einlagerungsverhaltens innerhalb einer Strukturfamilie. So weist im Falle der unsubstituierten Polyphenylendrimere (TdG2(Phenyl), TdG3(Phenyl) und TdG4(Phenyl)) das Dendrimere der dritten Generation TdG3(Phenyl) das ausgeprägteste Einlagerungsverhalten für TNT / TATP auf. Demzufolge handelt es sich im Falle der dritten Generation um eine räumliche Optimierung der internen Hohlräume, die sich anhand der charakteristischen Wechselwirkungen zu beiden Substraten zeigt.

Da es sich bei den hyperverzweigten Polymersystemen um polydisperse Makromoleküle handelt, ist die Synthese einer strukturperfekten dreidimensionalen Struktur nicht möglich. Die daraus resultierende „Wirts“-Beschichtung muss daher als inhomogene Agglomeration unterschiedlicher Moleküle (Ausdehnung / Form) gesehen werden. Die damit verbundenen Wechselwirkungen besitzen folglich einen sehr hohen intermakromolekularen Charakter, d. h., die Einlagerung eines Analyt-Moleküles zwischen zwei oder mehr Polymer-Molekülen. Logischerweise können diese Interaktionsereignisse nicht den Grad an Selektivität aufweisen, der sich aus der Einlagerung eines Substrates in das dendritische Gerüst ergibt (intramolekulare Wechselwirkung zum Dendrimere). Die Strukturklasse der Polyphenylendrimere ist infolge ihres monodispersen dreidimensionalen Aufbaus zur selektiveren Wechselwirkung fähig, was ihre Überlegenheit zur differenzierteren Interaktion (~ Detektion) mit den gemessenen Substraten belegt.

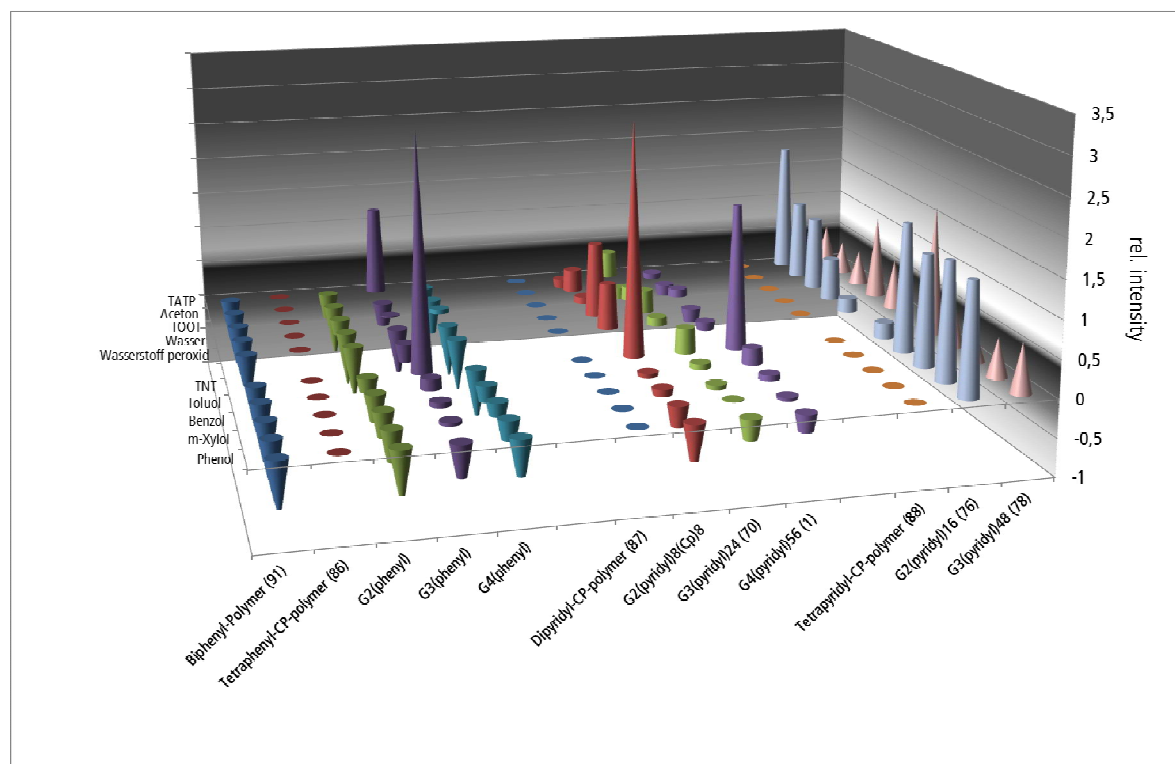


Diagramm 8: Vergleich der Affinitäten zwischen dendritischen und hyperverzweigten polymeren Systemen. *Diels-Alder-Polymer in jeder Untergruppe auf Null normiert \**

\* Quelle: QMB-Messdaten von D. Lubczyk, AK WALDVOGEL  
Die Affinitätswerte des TdG<sub>4</sub>(Pyridyl)<sub>56</sub>(Cp)<sub>32</sub> (1) werden als Referenz rot gekennzeichnet

### 2.4.6.3 Isothermale Kalorimetrie (ITC)

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, handelt es sich bei der isothermalen Titrationskalorimetrie um ein Lösungs-Messverfahren, bei dem über die Änderung der Wärmemenge  $\Delta Q$  der Probenzelle physikalische Zustandsgrößen wie Bindungsenthalpie  $\Delta H$ , Entropie  $\Delta S$ , Gibbsche Energie  $\Delta G$  und die Bindungsaffinität  $K_a$  ermittelt werden (siehe Seite 22).

Im Vergleich zur QMB ermittelt die ITC während einer Messung deutlich mehr Informationen, da über die Bestimmung der Affinität hinaus (Summe aller auftretenden Netto-Effekte) eine genaue „Aufschlüsselung“ der beteiligten Effekte (Entropie, Enthalpie) sowie eine Quantifizierung des Verhältnisses der an den supramolekularen Vorgängen beteiligten Moleküle ermöglicht wird.

Ein weiterer Vorteil dieser Messmethodik liegt in dem breiter gestreuten Spektrum an verwendbaren Substraten, d. h., es können auch Gastmoleküle mit hohem Siedepunkt und niedrigem Dampfdruck untersucht werden. Dadurch wird unter anderem die Messung von aliphatischen Molekülen wie Diethylamin, Methylisobutylketon und Acetonitril ermöglicht.

Bei der folgenden Auswertung der durch *K. J. Chiad* erhaltenen ITC-Daten werden die negativen Gibbs-Enthalpie-Werte zur Quantifizierung der Wechselwirkungen zwischen Analyt und Dendrimer herangezogen. Alle Messungen wurden standardmäßig in THF als Lösungsmittel für die verschiedenen Dendrimere durchgeführt. Um eventuelle THF-eigene Lösungsmittelfekte bei der darauffolgenden Wechselwirkung mit den Substraten ausschließen zu können, wurde vergleichsweise mit Chloroform als Lösungsmittel gearbeitet. Die daraus erhaltenen Messdaten entsprechen den gleichen supramolekularen Wechselwirkungs-Effekten (Enthalpie-gesteuert vs. Entropie-gesteuert) wie bei den vorangegangenen Versuchen. Daher kann ein maßgebender Einfluß des Lösungsmittels während der ITC-Messungen ausgeschlossen werden.

Die Messungen der ausgewählten Analyten (Benzol, Toluol, Benzaldehyd, Nitrobenzol, Diethylamin und TATP) werden wegen ihres exemplarischen Charakters für die Diskussion der in diesen Fällen möglichen Wechselwirkungen herangezogen.

Im Falle der Wechselwirkung der organischen Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Benzaldehyd, Nitrobenzol und Diethylamin) mit den vermessenen Dendrimeren handelt es sich um Enthalpie-gesteuerte Prozesse (exergonisch), daher werden zur Beurteilung der supramolekularen Effekte lediglich die abgebildeten Reaktionsenthalpien (Diagramme 9-13) herangezogen.

Die Base Diethylamin kann aufgrund ihres polaren-protischen Charakters auch Wasserstoffbrücken ausbilden. Dieser Effekt kann in Verbindung mit den Ester- bzw. Säurefunktionalisierten Dendrimeren **52** / **56** beobachtet werden (siehe Diagramm 9). Die Enthalpiewerte  $\Delta H$  sind im Vergleich zu den anderen Dendrimeren um den Faktor 2 - 3 erhöht. Im Besonderen gilt dies für die Messung des Dendrimers **52**, bei dem es zu einer Säure-Base-

Reaktion kommt, woraus ein erhöhter Enthalpiewert resultiert. Ein anschauliches Beispiel für die Reaktion bzw. Anlagerung einer stickstoffhaltigen Farbstoff-Base wurde bereits in der Einleitung gezeigt (siehe Abbildung 16). Dabei sind analoge Wechselwirkungsmechanismen zu erwarten wie in Verbindung mit Diethylamin.

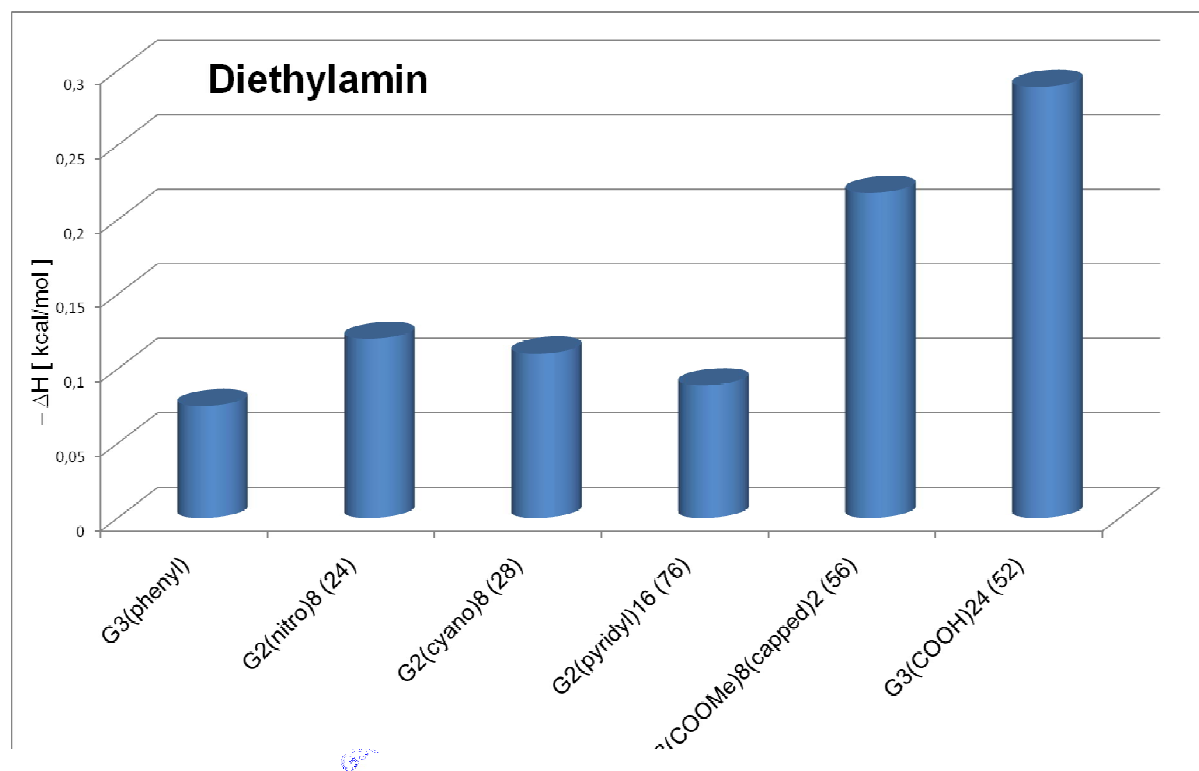


Diagramm 9: Enthalpiewerte  $\Delta H$  der einzelnen Dendrimere gegenüber Diethylamin \*

Die Lösungsmittel Benzol und Toluol sollten aufgrund ihrer aromatischen Struktur befähigt sein, zusätzlich  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ausbilden zu können. Vor allem zu elektronenarmen aromatischen Systemen ist mit diesen Substraten eine ausgeprägte Interaktion zu erwarten. Tatsächlich spiegelt sich dieses ausgeprägte Verhalten in den signifikant erhöhten Enthalpiewerten der elektronenarmen Dendrimersysteme **24** / **28** wieder (siehe Diagramme 10 / 11). Die relativ hohen Enthalpiewerte des TdG<sub>3</sub>(COOH)<sub>24</sub>(Cp)<sub>16</sub> (**52**) gegenüber Toluol müssen Folge des ebenfalls polaren Charakters (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) dieses dendritischen Systems sein.

Im Falle des Benzaldehyds als zugesetzter Analyt ist eine ausgeprägte Wechselwirkung mit dem nitrierten und säurehaltigen dendritischen System **24** und **52** ersichtlich (siehe Diagramm 12). Die Carbonyl-Funktion als stark polare Gruppe kann dabei eine Zunahme der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bedingen. In Verbindung mit dem Carboxy-funktionalisierten Dendrimer **52** ist auch eine Wasserstoffbrücken-Interaktion zwischen der Carbonyl-Funktion und den Säuregruppen des Dendrimers denkbar.

Das ebenfalls elektronenarme Nitrobenzol zeigt die größten Enthalpiewerte für den Carboxy-funktionalisierten Dendrimer **52** (siehe Diagramm 13). Gleichfalls können hier additiv zu den vorhandenen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen, wie z. B. der Wechselwirkung mit dem unfunktionalisierten Dendrimer TdG<sub>3</sub>(phenyl) ( $\pi$ -Stapeleffekte), Wasserstoffbrücken zum Tragen kommen.

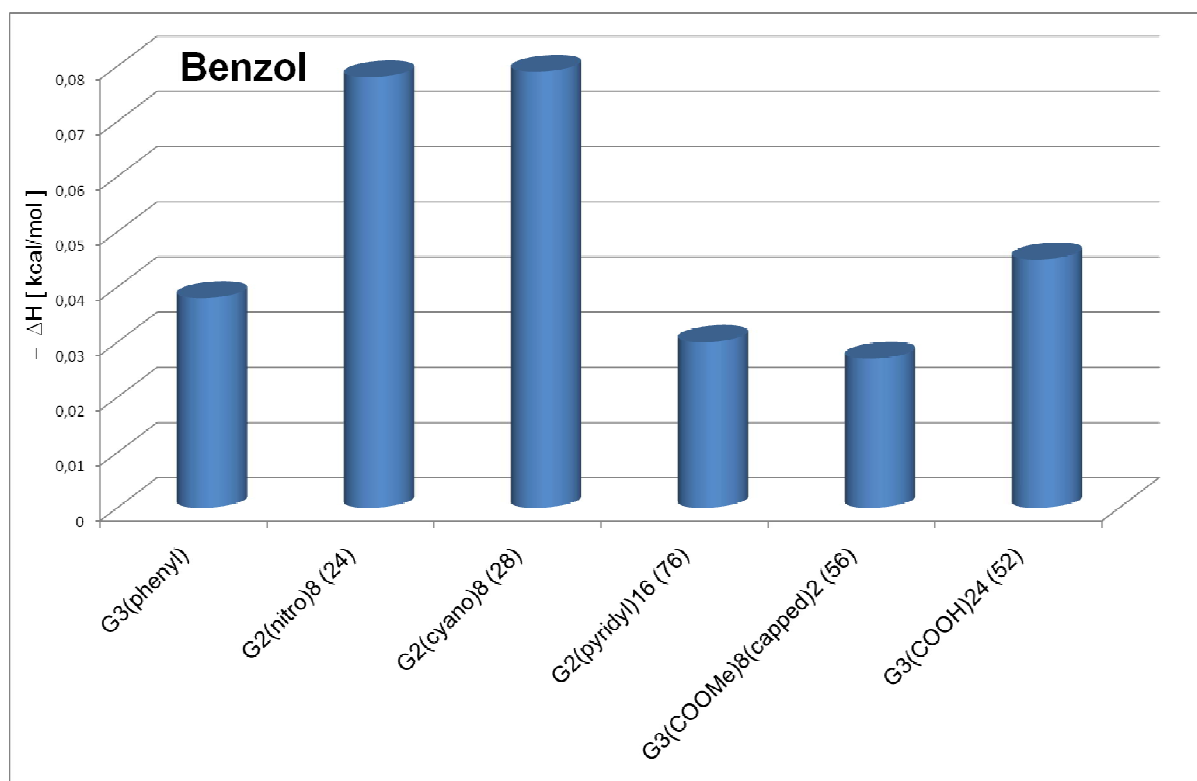


Diagramm 10: Enthalpiewerte  $\Delta H$  der einzelnen Dendrimere gegenüber Benzol \*

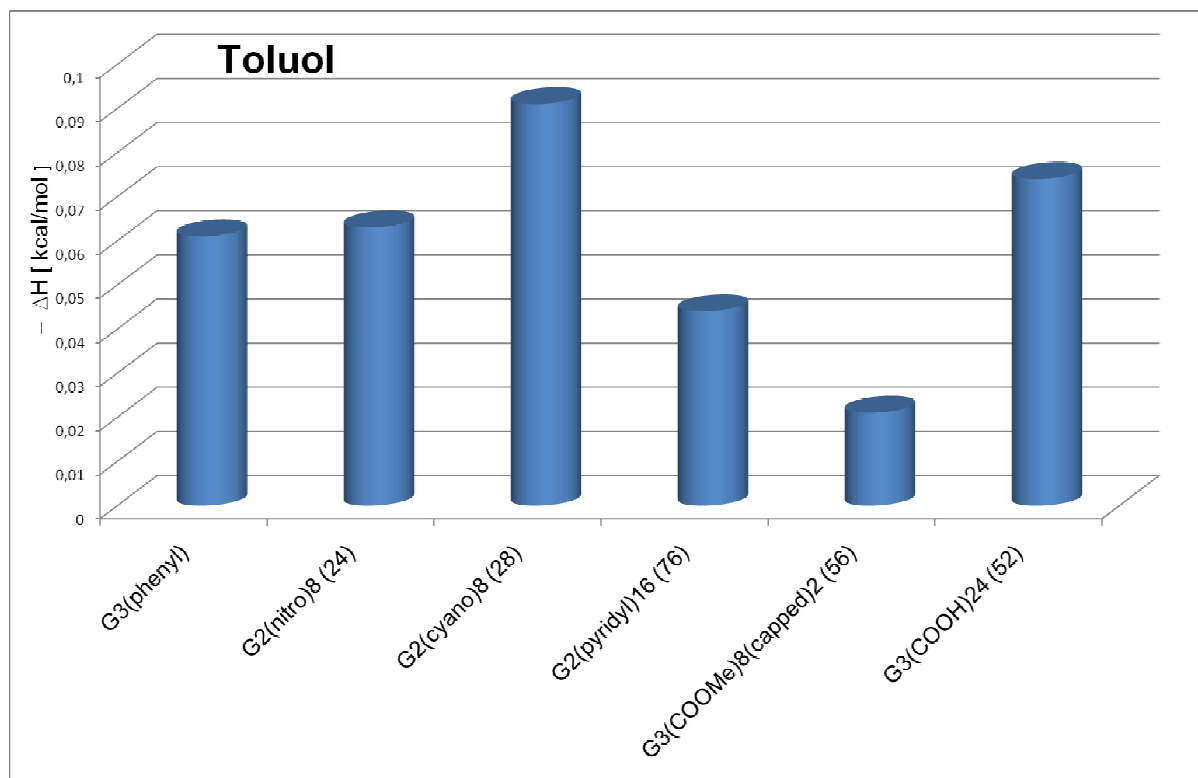


Diagramm 11: Enthalpiewerte  $\Delta H$  der einzelnen Dendrimere gegenüber Toluol \*

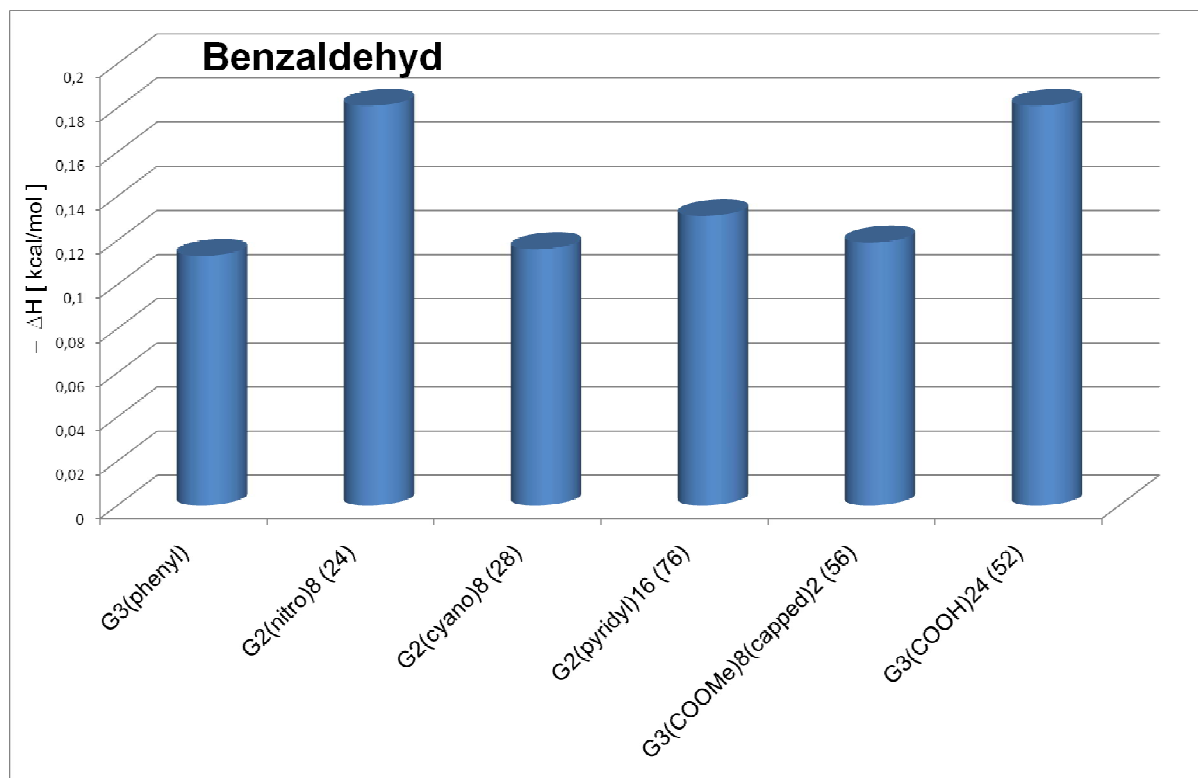


Diagramm 12: Enthalpiewerte  $\Delta H$  der einzelnen Dendrimere gegenüber Benzaldehyd \*

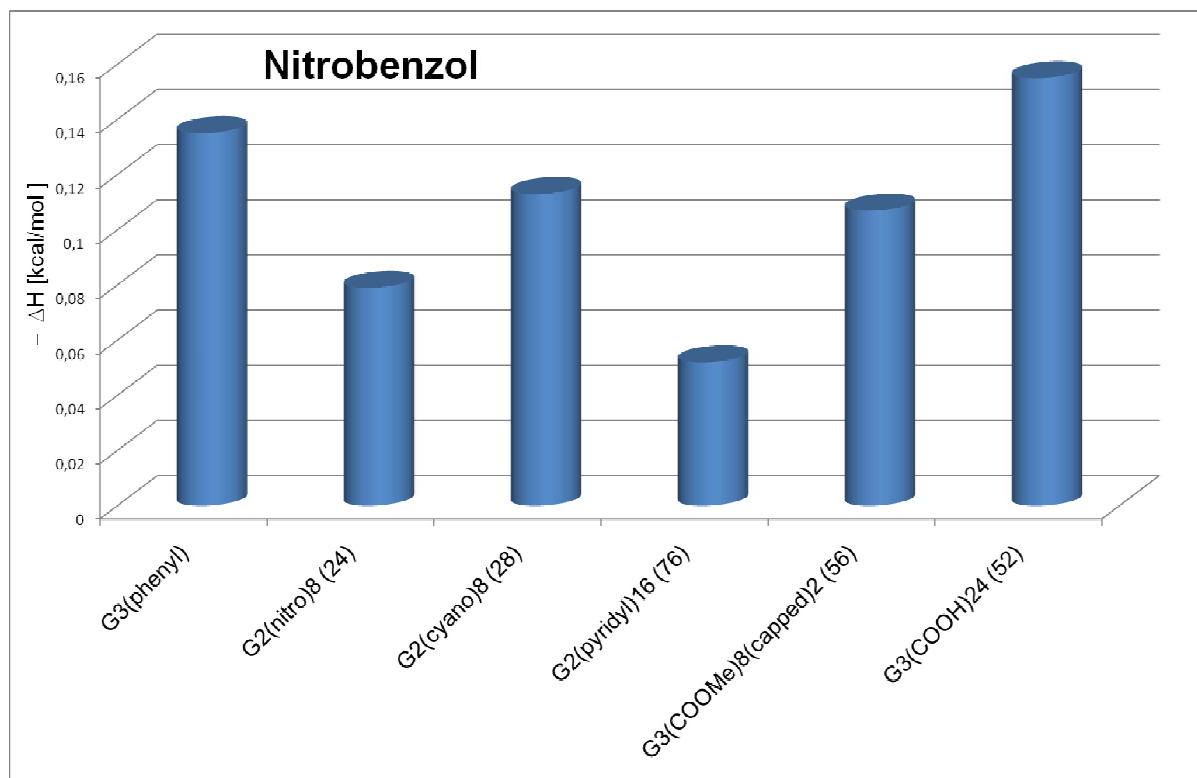


Diagramm 13: Enthalpiewerte  $\Delta H$  der einzelnen Dendrimere gegenüber Nitrobenzol \*

Bei der Vermessung des Peroxid-Sprengstoffes TATP kommt eine chloroformhaltige Lösung des AK Waldvogel zum Einsatz. Da sich bei den Messungen des Sprengstoffes mit den verschiedenen Dendrimern sowohl Enthalpie-gesteuerte als auch Entropie-gesteuerte Reaktionsmechanismen ergeben, wird eine Aufschlüsselung der dabei beteiligten Effekte (Enthalpie, Entropie und Freie Enthalpie) vorgenommen (siehe Diagramm 14).

Generell handelt es sich bei der Einlagerung von TATP an die getesteten Dendrimere um zwei verschiedene Prozesse: Im Falle des Methylester-Dendrimers **56** kommt es zu einer Enthalpie-gesteuerten Einlagerung des Analyten, d. h., der Betrag der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  überwiegt über den Betrag der Entropie  $\Delta S$ . Die Wechselwirkung ist damit gekennzeichnet durch die Interaktion der beiden polaren Strukturen (Methylester-Gruppen / Peroxid) miteinander und die daraus resultierenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

Die Wechselwirkung des TATP mit unfunktionalisierten TdG<sub>3</sub>(phenyl) sowie dem pyridyl-funktionalisierten Dendrimer **76** verläuft jedoch Entropie-gesteuert, da der Anteil der Entropie  $\Delta S$  an der Freien Energie  $\Delta G$  gegenüber dem Anteil der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  übertrifft. Für die Einlagerung des Analyten spielen also „hydrophobe Effekte“, wie z. B. die Verdrängung anderer Lösungsmittel aus der Wirtstruktur des Dendrimers, eine essentielle Rolle. Die Wechselwirkung zwischen TATP und den dendritischen Strukturen als selektiver Prozess, der über die funktionellen Gruppen bzw. speziellen Kavitäten des Makromoleküls vermittelt

wird, gesehen werden. Anschaulich wird dies beim direkten Vergleich der thermodynamischen Größen der Dendrimere  $\text{TdG}_3(\text{phenyl})$  und  $\text{TdG}_2(\text{pyridyl})_{16}(\text{Cp})_8$  (**76**). Dabei weist Dendrimer **76** um Faktor 2 höhere Werte für Enthalpie und Entropie auf. Ähnlich der enthalpiegesteuerten Einlagerung des TATP an den Methylester-Dendrimer **56** scheint auch die entropiegesteuerte Einlagerung im Dendrimer **76** durch die Existenz der Pyridyl-Einheiten eine Verstärkung der bestehenden Wechselwirkungs-Prozesse zu erfahren (vgl.  $\text{G}_3\text{Phe}$  /  $\text{G}_2(\text{pyridyl})_{16}$  in Diagramm 14). Eine Quantifizierung dieser selektiven Wechselwirkungen gibt die mittels der ITC-Analytik gemessene Bindungsaffinität  $K_B$  wieder (siehe Diagramm 15). Die Werte der Bindungsaffinität  $K_B$  variieren um über Faktor 10 bei Vergleich der funktionalisierten mit dem unfunktionalisierten System  $\text{TdG}_3(\text{phenyl})$ . Unabhängig von der Art des thermodynamischen Prozesses (Entropiesteuerung vs. Enthalpiesteuerung) ist die Präsenz von funktionellen Gruppen im dendritischen Gerüst für die Einlagerungsfähigkeit von TATP entscheidend. Auch wenn die Einlagerung des Analyten von Form / Größe der internen Kavitäten sowie von hydrophoben Effekten mitbestimmt wird, leisten die Heteroatome der funktionellen Gruppen einen großen Beitrag zur Wechselwirkung, da die daraus resultierenden Wechselwirkungen im Vergleich zu anderen Effekten die wahrscheinlich höchsten Energiebeiträge liefern. Die dendritischen Systeme **56** / **76** besitzen daher im Vergleich zum unfunktionalisierten  $\text{TdG}_3(\text{phenyl})$  eine deutlich gesteigerte Affinität gegenüber TATP.

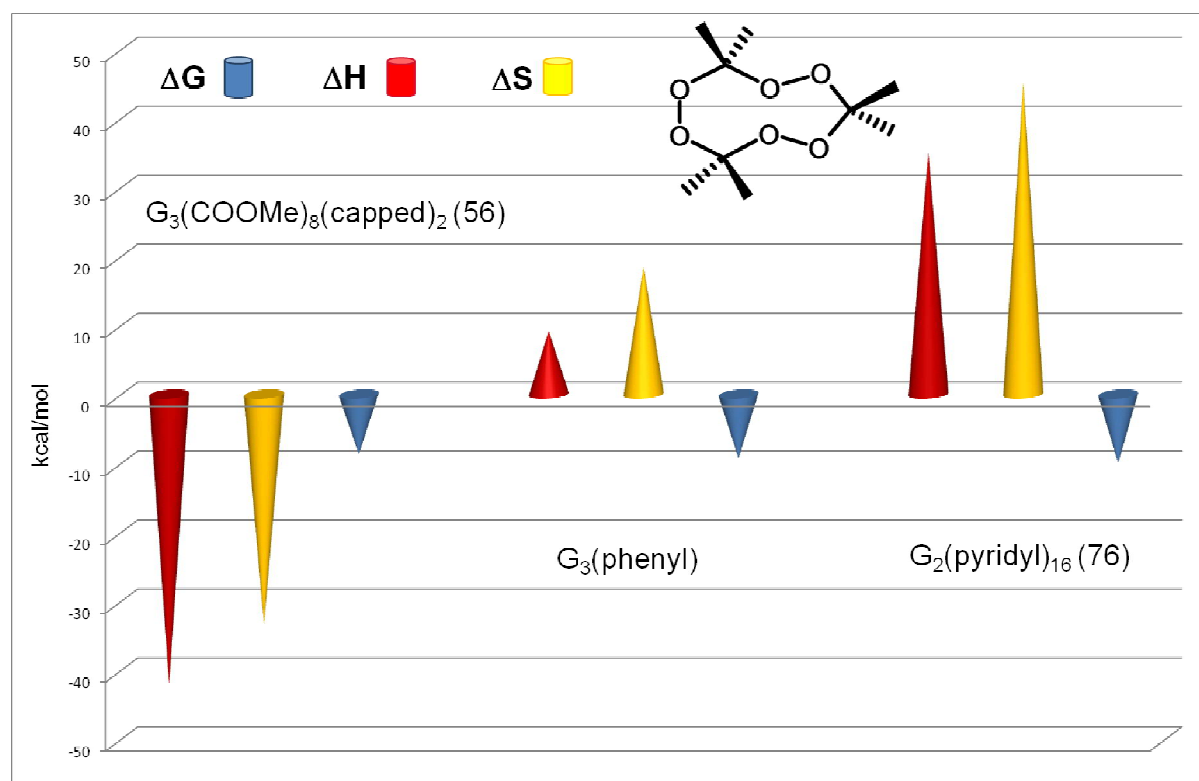


Diagramm 14: Thermodynamische Parameter bei Interaktion der einzelnen Dendrimere gegenüber TATP \*

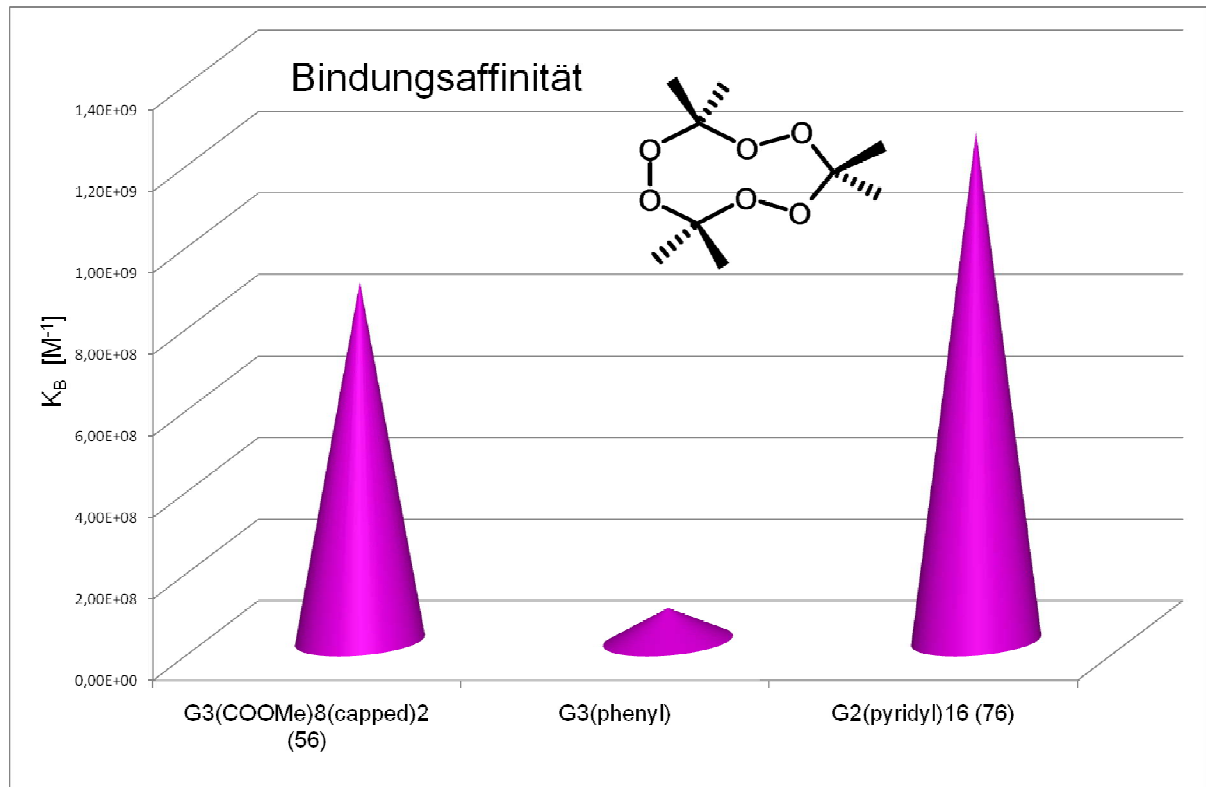


Diagramm 15: Bindungsaffinität  $K_B$  der einzelnen Dendrimere gegenüber TATP \*

\* Quelle: ITC-Messdaten von K.J. Chiad, AK MÜLLEN



## 2.5 Zusammenfassung

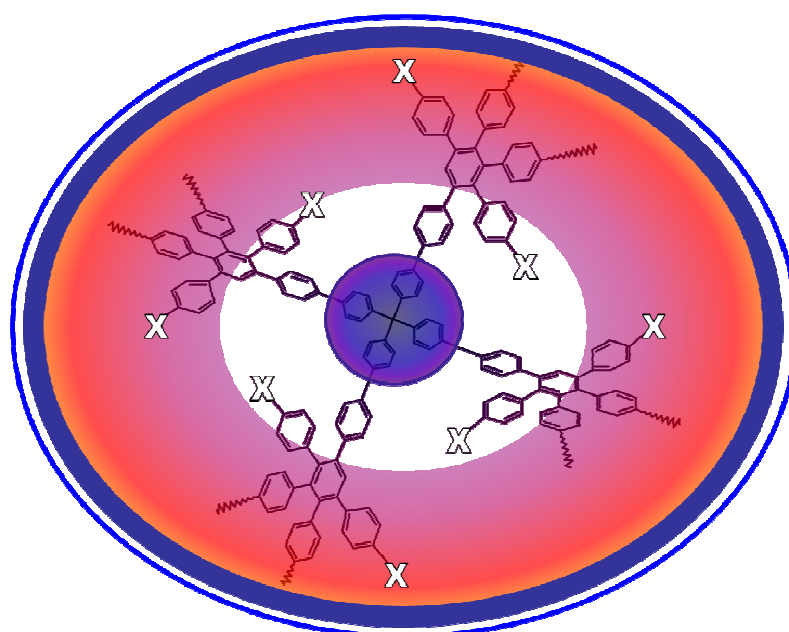
Der Kernpunkt der vorliegenden Arbeit war es, das bereits existierende Strukturmotiv der Polyphenylendendrimere als monodisperse, definierte Makromoleküle durch die gezielte, ortsdefinierte Einführung neuartiger Substituenten in das innere Gerüst als maßgeschneiderte Wirts-Strukturen für die Detektion von Gefahrstoffen zu evaluieren.

Die dafür notwendige Synthese umfasst die Darstellung elf unterschiedlicher Dendrimersysteme. Dabei werden sowohl elektronenarme aprotische Systeme wie auch protische Strukturen synthetisiert. Obwohl die Aufreinigung der protisch polaren Dendrimere, speziell der höheren Generationen, sich vielfach problematisch und aufwendig darstellt, kann der Aufbau bis zur dritten Generation, und in einem Fall sogar bis zur vierten Generation (Methylester-Polyphenylendendrimere), hin gewährleistet werden.

Desweiteren wird versucht, die durch sterische Hinderung und elektronische Aspekte begrenzte Durchführbarkeit der Synthese auszuloten und zu erweitern:

Im Zuge der Darstellung der Pyren-substituierten Dendrimere konnte bewiesen werden, dass durch den räumlichen Platzanspruch der Pyren-Einheiten ein synthetischer Aufbau auf die erste Generation limitiert ist.

Literaturbekannte Problemstellungen wie die Darstellung eines Tetrapirydylcyclopentadienon-Bausteines für den Aufbau eines neuartigen Polyphenylendrimers konnten gelöst und der daraus hervorgehende Dendrimer erfolgreich bis zur dritten Generation dargestellt werden.



**X** = ins dendritische Gerüst eingeführte Substituenten

Abbildung 69: Schematische Darstellung der elf unterschiedlichen Gerüst-funktionalisierten Polyphenylendrimern

Die weiterführenden Untersuchungen der dargestellten dendritischen Systeme mittels ITC- und QMB-Messungen ergeben Aufschluss über die tatsächlich auftretenden Wechselwirkungen gegenüber den getesteten Analyten und schätzen die potentielle Eignung dieser neuartigen Polyphenylendendrimere für den Einsatz als Quarzbeschichtung ab. Wie vorher prognostiziert, führt die Funktionalisierung der Polyphenylendendrimere zu verstärkter Wechselwirkung mit den getesteten Substraten. Infolge dessen wird gegenüber Analyten wie TATP eine entsprechend hohe Einlagerung an zweckgemäß gestalteten Dendrimern beobachtet (siehe Bindungsaffinität  $K_B$  in Diagramm 15).

Desweiteren konnten mittels der durchgeführten Messungen auch die essentielle Bedeutung der internen Kavitäten näher beleuchtet werden. Die Hohlräume scheinen in vielen Fällen (Pyren-funktionalisiertes Dendrimer **39**) bezüglich der Wechselwirkung mit den jeweiligen Substraten eine maßgebliche Rolle zu spielen (siehe Dendrimer **39** in Diagramm 4). Bemerkenswert dabei ist die Tatsache, dass sich die Affinität der dendritischen Strukturen anscheinend nicht nur aus der Interaktion der funktionellen Gruppen mit dem Substrat ergibt, sondern vielmehr durch geänderte räumliche Anordnung des dendritischen Gerüsts (aufgrund der unterschiedlichen Substituenten) eigens ausgebildete Hohlräume geschaffen werden. Die daraus resultierende Einlagerung von Analyt-Molekülen sollte sich dann ähnlich dem „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ biologischer Rezeptoren vollziehen.

Bei der weiterführenden ITC-Analytik wurde eine Aufschlüsselung der während des Einlagerungsvorganges ablaufenden thermodynamischen Effekte erhalten. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Beiträge der Enthalpie bzw. Entropie zur Gesamtenergie  $\Delta G$  des Systems je nach Substrat und Art der Funktionalisierung des Dendrimers variieren. Hydrophobe Effekte wie im Falle der Wechselwirkung von TATP mit dem Dendrimer **76**, können hierbei derart ausgeprägt auftreten, dass der Einlagerungsprozess aufgrund der Zunahme der Gesamtentropie verläuft. Somit konnte erstmals die entscheidende Rolle der Entropie an Einlagerungsprozessen von Substraten in das Gerüst der Polyphenylendendrimere beschrieben werden.

Von vor allem wirtschaftlicher Bedeutung ist die Frage nach der Notwendigkeit der kostspieligen und langwierigen Synthese der hier vorgestellten dendritischen Systeme zu Anwendung als Sensormaterial. Als die strukturell am ähnlichsten Alternativen kommen hierfür analoge hyperverzweigte Polymere in Frage. Zur Evaluierung der speziellen Eigenschaften der dargestellten Polyphenylendendrimere wurden fünf unterschiedliche hyperverzweigte Polymere erfolgreich dargestellt. Im direkten Vergleich zu den analogen dendritischen Systemen zeigten sich die Polymere aufgrund ihrer Polydispersität als die deutlich unselektivere und unsensiblere „Wirt-Beschichtung“ des QMB-Sensors. Die Existenz, der durch die dendritische Struktur vorgegebenen dreidimensional-definierten Hohlräume führt dabei zur unübertroffenen Eignung dieser Verbindungsklasse als QMB-Sensormaterial. Erstmals kann die

Korrelation der im Gerüst entstehenden Kavitäten als maßgebender Faktor für die selektive Einlagerung und damit Sensitivität der entsprechenden dendritischen Sensorbeschichtung beobachtet werden (siehe Affinität Dendrimer **39** in Diagramm 4). Im Falle der Untersuchungen mit den unsubstituierten Polyphenylendrimern ( $TdG_2(\text{Phenyl})$ ,  $TdG_3(\text{Phenyl})$  und  $TdG_4(\text{Phenyl})$ ) weist das Dendrimer der dritten Generation  $TdG_3(\text{Phenyl})$  die höchste Affinität gegenüber TATP / TNT auf. Daraus ist ersichtlich, dass die internen Hohlräume während des Aufbaus zur nächsthöheren Generation einer steten räumlichen Veränderung unterworfen sind. Dies bildet ein weiteres Indiz für den Stellenwert der Kavitäten, die durch ihre Größe und ihre räumliche Ausrichtung die Einlagerungsvorgänge in dendritischen Systemen maßgeblich beeinflussen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Optimierung des bereits bestehenden, durch die *Pro-ventis*-Gesellschaft ausgezeichneten TATP-Sensors ( $TdG_4(\text{pyridyl})_{56}(\text{Cp})_{32}$  (**1**)). Basierend auf der Synthese der vorgestellten Polyphenylendrimere, wie z. B.  $TdG_2(\text{pyridyl})_{16}(\text{Cp})_8$  (**76**) und  $TdG_3(\text{CN})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**30**), werden um bis zu zweifach sensiblere (= höhere Wechselwirkung mit TATP) und gleichzeitig noch selektiver detektierende (= geringere Wechselwirkung mit Fremdstoffen wie z. B. Wasser oder Aceton) dendritische Beschichtungsmaterialien erfolgreich dargestellt (siehe Diagramm 16). Neben den neu entwickelten Sensormaterialien für die Detektion von TATP kann auch das zunehmend wichtigere Themengebiet der BTX-Detektion näher beleuchtet werden. Dabei können erstmals dendritische Beschichtungen ( $TdG_3(\text{NO}_2)_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**26**) und  $TdG_3(\text{CN})_{24}(\text{Cp})_{16}$  (**30**)), welche die selektive Analytik von BTX-Stoffen gewährleisten (= hohe Wechselwirkung mit BTX bei geringer Wechselwirkung mit Wasser), dargestellt werden.

Wie aus den QMB-Messungen der funktionsähnlichen Dendrimer **65** / **54** (Vergleich: Acetamido- / N,N'-Dimethylcarboxamid-Funktion) ersichtlich (siehe Diagramm 4), ist eine vorherige Prognose über die Affinität bzw. Einlagerungsfähigkeit gegenüber bestimmten Analyten sehr problematisch, da unvorhersehbare Effekte, wie z. B. Ausrichtung und Form der internen Hohlräume, die Einlagerungsvorgänge immens beeinflussen können.

Neben den neu entwickelten Sensormaterialien für die Detektion von TATP konnten erstmals auch dendritische Beschichtungen für die immer wichtiger werdende BTX-Analytik dargestellt werden. Die Herstellung neuer hochsensibler Rezeptoren und Sensoren wird demnach auch in Zukunft nur über die Synthese und nachfolgende empirische Untersuchung der dargestellten Beschichtungsmaterialien möglich sein. Obwohl mit der vorliegenden Arbeit bereits eine Vielzahl von Substituenten innerhalb des dendritischen Gerüsts realisiert wurde, sind dem Facettenreichtum der noch unbekannteren Polyphenylendrimere keine Grenzen gesetzt.

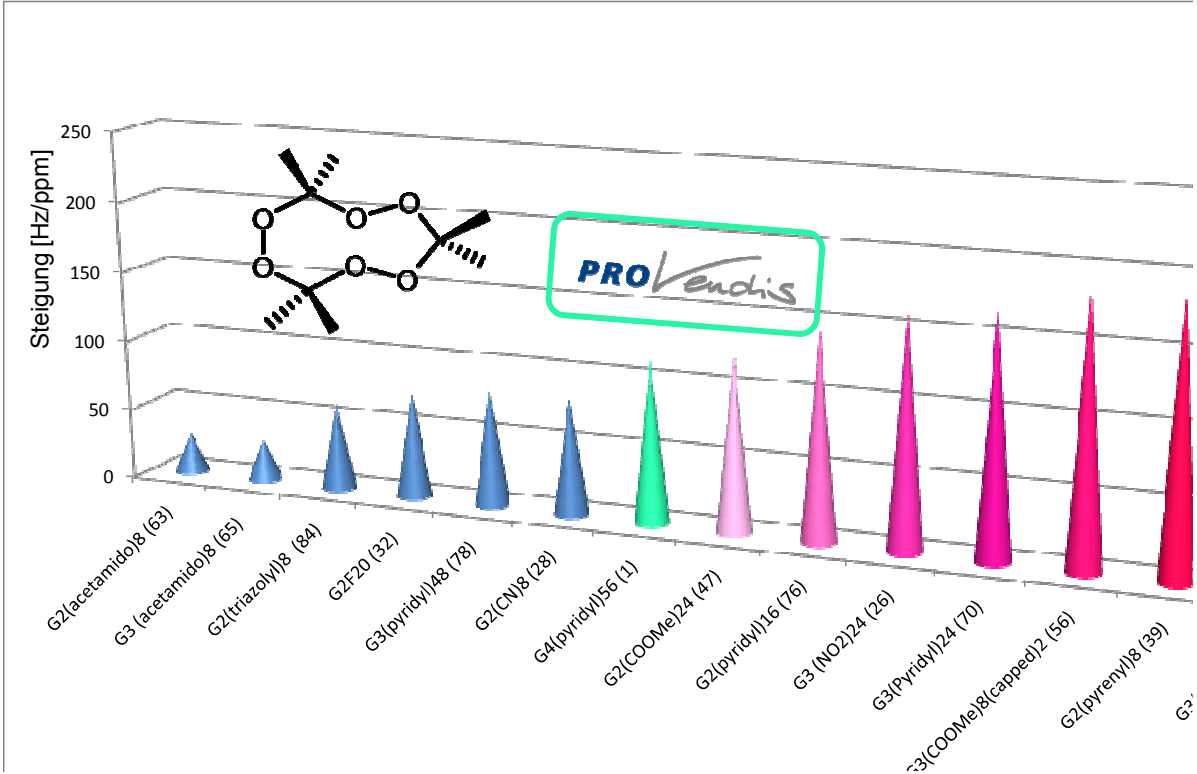


Diagramm 16: Wechselwirkungsstärke der einzelnen Dendrimere mit TATP

## 2.6 Literaturverzeichnis

- [1] Schendler, T.: Die neue Gefahrstoffverordnung: Brand- und Explosionsschutz. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 65(1/2), S. 37 - 40, **2005**, ISSN 0949-8036
- [2] Patent DE102008008660A1, **13.08.2009**, Titel: *Vorrichtung und Verfahren zum Nachweis von Triacetontriperoxid*; Waldvogel, S. R.; Müllen, K.
- [3] Lubczyk, D.; Diplomarbeit **2007**; Titel: *Entwicklung eines Sensors für Triacetontriperoxid auf Basis von Quarzmikrowaagen mit supramolekularen Affinitätsmaterialien*
- [4] Shifrina, Z. B.; Rajadurai, M.S.; Firsova, N.V.; Bronstein, L.M.; Huang, X.; Rusanov, A.L.; Müllen K.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 9920 - 9932
- [5] Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.R.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P.; *Polymer Journal*, **1985**, 17, 117 - 132
- [6] Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N.; *Dendrimer Chemistry*, **Februar 2009**, 1
- [7] Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard, W.A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 138
- [8] Vögtle, F.; Moorefield, C.N.; Newkome, G. R.; *J. Chem. Educ.*, **1999**, 76, 31
- [9] Hawker, C. J.; Lee, R.; Frechet, J. M. J; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4583 - 4588
- [10] Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 4, 8405 – 8413
- [11] Malkoch, M., Malmström, E.; Hult, A.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 8307 – 8314
- [12] Miller, T. M; Neenan, T. X; *Chem. Mat.*, **1990**, 2, 346
- [13] Hart, H.; *Pure Appl. Chem.*, **1993**, 65, 27
- [14] Moore, J. S.; *Accounts Chem. Res.*, **1997**, 30, 402
- [15] Miller, T. M.; Neenan, T. X.; Zayas, R.; Bair, H. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1018
- [16] Morgenroth, F.; Kubel, C.; Müllen, K.; *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1207
- [17] Rosenfeldt, S.; Dingenouts, N.; Ballauff, M.; Pötschke, D.; Berresheim, A.J.; Lindner, P.; Müllen, K.; *Angew.Chem.*, **2004**, 43, 109 – 112
- [18] Diethley, W.; Schrommer, W.; *Chem. Berichte*, **1933**, 66, 1627
- [19] Diethley, W.; Hurtig, G.; *Chem. Berichte*, **1934**, 67, 2004
- [20] White, D; *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 13, 1951 – 1954.

- [21] Morgenroth, F.; Müllen, K.; *Tetrahedron*, **1997**, 53, 15349
- [22] Morgenroth, F.; Kübel, C.; Müllen, K.; *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1207
- [23] Morgenroth, F.; Berresheim, A.J.; Wagner, M.; Müllen, K.; *Chem. Comm.*; **1998**, 10, 1139
- [24] Wiesler, U. M.; Müllen, K.; *Chem. Commun.*, **1999**, 2293 - 2294
- [25] Lehn, J. M.; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, **1988**, 27, 89
- [26] Cram, D. J.; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, **1988**, 27, 1009
- [27] Pedersen, C. J.; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, **1988**, 27, 1021
- [28] Lempens, E.; Helms, B.; Bayles, A.; Merckx, M.; Meijer, E.W.; *Eur. J. Org. Chem.*; **2010**, 1, 111-119
- [29] Haberecht, M.; Schnorr, J.; Andreitchenko, E.; Clark, C.; Wagner, M.; Müllen, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2008**; 120, 9, 1686 - 1691
- [30] Bauer, R. E.; Clark, C. G.; Baumgarten, M.; Müllen, K.; *New J. Chem.*, **2007**, 31, 1275 - 1282
- [31] Liang, C. O.; Frechet, J. M. J.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 6276 - 6284
- [32] Bernhardt, S.; Müllen, K.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2523 - 2529
- [33] Andreitchenko, E. V.; Bauer, R.; Clark, C.G.; Lieser, G.; Müllen, K.; *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 2 - 9
- [34] Sakamoto, J.; Müllen, K.; *Org. Lett.*, **2004**, 6, 23, 4277 - 4280
- [35] Andreitchenko, E. V.; Bauer, R. E.; Kreutz, C.; Baumgarten, M.; Bargon, J.; Müllen, K.; *Macromolecules*, **2008**, 41, 548 - 558
- [36] Lee, C.; *J. Phys. Chem. A.*, **2007**, 111, 18, 3452 - 3461.
- [37] Potter, R. G.; Hughes, T.S.; *Org. Lett.*, **2007**, 9, 7, 1187 - 1190
- [38] Dötz, F.; Brand, J.D.; Ito, S.; Gherghel, L.; Müllen, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7707 - 7717.
- [39] Reichardt, C.; Che, D.; Heckenkemper, G.; Schäfer G.; *J. Phys. Org. Chem.*, **2001**, 14, 737 - 751.
- [40] Resendiz, M. J. E.; Garcia-Garibay, M.A.; *Org. Lett.*, **2005**, 7, 3, 371 - 374
- [41] Neises, B.; Steglich, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1978**, 17, 522 - 524

- [42] Knoevenagel, E.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1894**, 27, 2345 - 2346
- [43] Bauer, R. E.; Enkelmann, V.; Wiesler, U.M.; Berresheim, A.; Müllen, K.; *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3858 - 3864
- [44] Loi, S.; Butt, H. J.; Hampel, C.; Bauer, R. E.; Wiesler U. M.; Müllen, K.; *Langmuir* 18:2398, **2002**
- [45] Weil, T.; Wiesler, U. M.; Bauer, R.; Herrmann, A.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Müllen, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123
- [46] Mihov, G.; Scheppelmann, I.; Müllen, K.; *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 8029
- [47] Chambers, R. D.; Fluorine in Organic Chemistry (G. Olah; Ed.), *Wiley Interscience*, **1973**
- [48] Haynes, R.; Holden, M.; *Austral. J. Org. Chem.*, **1982**, 35, 3, 517 – 524
- [49] Montana, A., Moreno, V., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 2130 – 2134
- [50] Harp, M., *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 10, 3258 – 3269
- [51] Gupton, J., Idoux, J.P.; Baker, G.; Colon, C.; Crews, A.D.; *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 17, 2933 – 2935
- [52] Gay, M.; Montaña, A.M.; Moreno, V.; Font-Bardia, M.; Solans, X., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4856 – 4866
- [53] Jingjun, Y., Buchwald, S., *Org. Lett.*, **2000**, 2, 8, 1101 – 1104
- [54] Schlupp, M.; Weil, T., Berresheim, A.; Wiesler, U.M.; Bargon, J.; Müllen, K., *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 21, 4124 – 4129
- [55] Herrmann, A., Mihov, G.; Vandermeulen, G.; Klok, H.A.; *Tetrahedron*, **2003**, 59, 3925 – 3935
- [56] Shifrina, Z. B.; Averina, N.S.; Firsova, N.S.; Rusanov, A.L.; Müllen K.; *Doklady Chem.*, **2004**, 400, 2, 34 -38
- [57] Reichardt, C.; Che, D.; Heckenkemper, G.; Schafer, G.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 2343 – 2361
- [58] Newkome, G., Islam, N.B.; Robinson, J.M.; *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 24, 3514 – 3418
- [59] Mio, M.; Kopel, L.; Braun, J.B.; Gadzikwa, T.L.; Hull, K.L.; Brisbois, R.G.; Markworth, C.J.; Grieco, P.A.; *Org. Lett.*, **2002**, 4, 19, 3199 – 3202
- [60] Srinivasan, N., *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 9, 1574 – 1579

- [61] Wan, Z., Jones, C.D.; Mitchell, D.; Pu, J.; Zhang, T.Y.; *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2, 826 – 828
- [62] Filimonov, V., Yusubov, M.S.; *Synthesis*, **1991**, 131 – 132
- [63] Eistert, B., Arackal, T.J.; *Chem. Ber.*, **1975**, 108, 2660 – 2664
- [64] Huisgen, R., Hauck, H.; Grashey, R.; Seidl, H.; *Chem. Ber.*, **1969**, 102, 736 – 745
- [65] Lutz, J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1018 – 1025
- [66] Hawker, C.J., Fokin, V.; Sharpless, K.B., *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 4018 – 4022
- [67] Ballauff, M., Likos, C.N.; *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 3060 – 3082
- [68] Sharpless, K.B.; Rubin, A.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3192
- [69] Yates, C.R., Hayes, W.; *Eur. Poly. J.*, **2004**, 40, 1257 – 1281
- [70] Kim, Y., Webster, O., *Macromolecules*, **1992**, 25, 21, 5561 – 5572
- [71] Kandre, R., Schlüter, D., *Angew. Chem.*, **2007**, 46, 4956 – 4959
- [72] Zhao, Z., Snieckus, V.; *Org. Lett.*, **2005**, 7, 13, 2523 – 2526
- [73] Qin, T.; Ding, J.; Wang, X.; Baumgarten, M.; Zhou, G.; Müllen, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 14329 – 14336
- [74] Heil, C., Windscheif, G.R.; Braschos, S.; Flöhrke, J.; Gläser, J.; Bargon, J.; Vögtle, F.; *Sensors and Actuators*, **1999**, 51 -58
- [75] Zimmermann, S., *Topics in Current Chem.*, 217, 96 -119
- [76] Ong, W., Gomez-Kaifer, M.; Kaifer, A.E.; *Chem. Commun.*, **2004**, 1677 – 1683
- [77] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4467
- [78] Elangovan, A; Wang, Y. H.; *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1841-1844
- [79] Bauer, R.; Liu, D.; An Ver Heyen, F.; De Schryver, F.; De Feyter, S. Müllen, K.; *Macromolecules*; **2007**; 40; 4753 - 4761



### 3 EXPERIMENTELLER TEIL

---

#### 3.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

##### ***Chemikalien:***

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, Fluka, Lancaster, Merck, Riedel de Haen sowie Strem bezogen und gegebenenfalls vor ihrem Einsatz durch Destillation, Umkristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt.

##### ***Lösungsmittel:***

Die Solventien wurden in den Reinheitsgraden „zur Analyse (p. A.)“ bzw. „Chromasolv“ verwendet. THF wurde unter Argonatmosphäre über Kalium unter Anwesenheit einer geringen Menge Benzophenon, Toluol unter Argonatmosphäre über Natrium getrocknet. Die übrigen Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, nach den einschlägigen Literaturvorschriften absolutiert und von Sauerstoff befreit.

##### ***Dünnschichtchromatographie:***

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien 60 F 254 der Fa. E. Merck verwendet. Die Detektion der Chromatographiezonen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm sowie durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm.

##### ***Präparative Säulenchromatographie:***

Als stationäre Phase zur säulenchromatographischen Trennung wurde Kieselgel der Korngröße 0.063 - 0.200 mm (Fa. E. Merck) benutzt. Als Eluentien dienten entweder analysenreine Solventien oder Lösungsmittel technischer Qualität, die vor ihrer Verwendung zur Reinigung destilliert wurden. Die Mischungsverhältnisse der Lösungsmittel sind für die jeweilige Chromatographie im Text angegeben.

**Schutzgas:**

Für Arbeiten unter Inertgasatmosphäre diente Argon (Fa. Linde), das mit Hilfe eines BTS-Katalysators (Fa. Fluka) und einer Reihe von Trockentürmen (gefüllt mit Blaugel bzw. Kaliumhydroxid) von Sauerstoff, Kohlendioxid- sowie Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

### 3.2 Instrumentelle Analytik

Die Analytik der im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen wurde mittels folgender Geräte durchgeführt:

#### ***Hochaufgelöste $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie:***

- Bruker AMX 300
- Bruker DRX 500

#### ***Massenspektrometrie:***

- LD- und MALDI-TOF: Bruker Reflex bzw. Bruker
- Zumischung von Salzen wie Ag, K, etc.

#### ***IR-Spektroskopie:***

- Nicolet FT-IR 320

#### ***UV-Spektroskopie:***

- Perkin-Elmer Lambda 15

#### ***Fluoreszenz-Spektroskopie:***

- in Lösung: Anregung: Xe-Bogenlampe Osram XBO (450 W); Spektrometer: SPEX USA Fluorolog 2 Typ F212; Detektion: Hamamatsu PMT R508 sowie PMT R928,
- am Film: Anregung: aktiv modengekoppelter Neodym/Yttriumaluminiumgranat-Laser Quantronix 416 (1064 nm; zur Frequenzverdoppelung: Kaliumtitanylphosphat-Kristall); Detektion: Hamamatsu R2809U-07.

***Elementaranalyse:***

- Die Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt.
- C, H, N, S: Foss Heraeus vario EL
- Der Halogengehalt wurde mittels Schöningerverbrennung bestimmt.
- Br : potentiometrische Titration mit Silbernitrat
- I : iodometrische Titration

***Schmelzpunktsbestimmung:***

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

### 3.3 Beschreibung der Synthesen

#### 3.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

##### ***Palladium-katalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung eines Arylhalogenderivates mit einer endständigen Ethynylfunktion nach HECK, CASSAR, HAGIHARA und SONOGASHIRA [1-3]:***

Die Palladium-katalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung nach HECK, CASSAR, HAGIHARA und SONOGASHIRA hat als C-C-Knüpfungsreaktion insofern große Bedeutung erlangt, als die unterschiedlichen Reaktivitäten zwischen Iod- und Bromaromaten einen selektiven Zugang zu unsymmetrischen Arylethynylderivaten ermöglicht. Während die Reaktion von Iodaromaten mit endständigen Ethynylfunktionen in Gegenwart von Kupfer(I)-iodid in Triethylamin schon bei Raumtemperatur in bis zu quantitativen Ausbeuten durchführbar ist, werden für eine analoge Umsetzung von Bromaromaten Reaktionstemperaturen von bis zu 80 °C gebraucht, um zu hohen Reaktionsausbeuten zu gelangen.

##### ***HAGIHARA-SONOGASHIRA-Reaktion mit Iodaromaten***

In einem sorgfältig aufgeheizten Schlenk Kolben werden ca. 10.0 mmol des aromatischen Iodids in ca. 120 ml Triethylamin und 80 ml Toluol gelöst und unter Argonatmosphäre mit ca. 0.3 mmol (3 mol%) des Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid-Katalysators und mit ca. 0.5 mmol (5 mol%) Kupfer(I)-iodid versetzt.

Im Anschluß werden zum Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur unter Rühren langsam ca. 11 mmol ( $\equiv$  1.1 Äquivalente bezogen auf das Halogenderivat) der Komponente mit der endständigen Ethynylfunktion zugesetzt. In der Regel bestätigt die dünnschichtchromatographische Kontrolle nach ca. 90 Minuten den vollständigen Reaktionsumsatz, der auch durch die Bildung des aus der Reaktionslösung ausfallenden Ammoniumiodid und die dunkelbraune Färbung der Reaktionsmischung untermauert wird. Die erhöhte Reaktivität der Iod- im Gegensatz zu den Bromaromaten ermöglicht nicht nur den Aufbau unsymmetrischer Arylethynylderivate, sondern auch eine effektive Kupplung von Alkinen mit niedrigen Siedepunkten wie z. B. Propin (Siedepunkt  $-23$  °C). Die Reaktion kann hier bei Raumtemperatur durchgeführt werden, wobei mit einem mit Aceton / Trockeneis bestückten Kondensskühler gearbeitet wird.

Nach einstündigem Rühren des Ansatzes bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit ca. 400 ml Wasser und anschließend mit ca. 200 ml 2N Salzsäure versetzt. Man extrahiert mehrmals mit Dichlormethan und schüttelt die organische Phase mit ca. 200 ml kalt

gesättigter, wässriger Ammoniumchloridlösung aus, wodurch die bisher in der organischen Phase verbliebenen Kupferspuren als Tetraaminkupfer(II)-ionen in die wässrige Phase überführt werden. Im Anschluss wird die organische Phase mit ca. 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel unterzogen, wobei die Wahl des Eluens vom jeweiligen Arylethynyl-Kupplungsprodukt abhängt (genaue Angabe des Eluens bei der jeweiligen speziellen Synthesebeschreibung). Die chromatographische Abtrennung des gewünschten Produktes gestaltet sich schwierig, wenn das in geringen Mengen durch Homokupplung (GLASER- EGLINTON-Kupplung) der Ethynylkomponente als Nebenprodukt gebildete Diacetylen ein ähnliches Laufverhalten aufweist. Nach destillativem Entfernen des Solvens im Vakuum wird der verbleibende Eluatrückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### ***HAGIHARA-SONOGASHIRA-Reaktion mit Bromaromaten***

Die prinzipielle Reaktionsführung sowie die Reaktionsaufarbeitung verlaufen analog der von *K. Sonogashira* beschriebenen Weise.<sup>[77, 78]</sup> Allerdings werden aufgrund der geringeren Reaktivität der Bromaromaten zur Erzielung hoher Ausbeuten Reaktionstemperaturen von bis zu 80 °C erforderlich, die über dem Siedepunkt leichtflüchtiger Ethinylverbindungen liegen können. Aus diesem Grund wird bei der Umsetzung von Bromaromaten mit (Trimethylsilyl)acetylen das Reaktionsgemisch vor Zugabe des Acetylen auf 80 °C erwärmt und erst dann das (Trimethylsilyl)acetylen in die warme Reaktionslösung zugegeben.

### ***Desilylierung der Trimethylsilyl- und Triisopropylsilylderivate mit Tetra-n-butylammoniumfluorid***

Zur Abspaltung der Silyl-Schutzgruppe löst man ca. 10 mmol des Trialkylsilylacetylen-derivates in ca. 200 ml THF und spritzt über ein Septum eine Lösung von ca. 1.1 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid pro Trialkylsilylgruppe in THF zu. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von hellgelb nach braun um. Anschließend lässt man bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre solange rühren, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr zu erkennen ist. In den meisten Fällen ist die Reaktion nach 30 Minuten beendet. Man verdünnt mit ca. 200 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Dichlormethan. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat entfernt man das Lösungsmittel in vacuo und reinigt den erhaltenen Rückstand säulenchromatographisch.

### ***Synthese der Oligophenylenderivate durch DIELS-ALDER-Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienon mit Aryl-Ethynyl-Verbindungen***

In einem sorgfältig ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Argonatmosphäre ca. 5.0 mmol des Aryl-Ethynyl-Derivates sowie ca. 1.2 Äquivalente 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dien-5-on pro im Aryl-ethynyl-Derivat enthaltene Ethynylfunktion in o-Xylol gelöst, wobei das Lösungsmittelvolumen stark von der eingesetzten Tetraphenylcyclopentadienonmenge abhängt. Als Richtwert für die Lösungsmittelmenge können ca. 2 ml Solvens pro Gramm Tetraphenylcyclopentadienon angesehen werden. Terminale Ethynyl- und Cyclopropen-derivate reagieren schon ab Temperaturen von 160 °C, was den Einsatz von o-Xylol anstelle von Diphenylether als Solvens ermöglicht und die Aufarbeitung des Ansatzes (Abdestillieren des Lösungsmittels unter reduziertem Druck) beträchtlich erleichtert. Bei terminalen Ethynylderivaten führt die im Gegensatz zu internen Alkinen deutlich herabgesetzte sterische Hinderung zu einer beträchtlichen Steigerung der Reaktivität des Dienophils, bei Cyclopropenverbindungen ist die Freisetzung von interner Spannung Triebkraft der Reaktion. Die vom Cyclopentadienon dunkelviolettfarbige Lösung wird mit einem Heizpilz unter Rühren zum Rückfluß erhitzt und der Verlauf der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Je nach verwendetem Monomer ändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches innerhalb von 12 bis 48 Stunden von violett nach braun. Nach vollendeter Reaktion läßt man den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel durch Destillation unter reduziertem Druck. Die resultierenden Oligophenylenderivate werden durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (genaue Angabe des Eluens bei der jeweiligen speziellen Synthesebeschreibung) oder Umfällen in Methanol vom im Überschuß eingesetzten Cyclopentadienon befreit. Eine erfolgreiche Abtrennung des tiefvioletten Cyclopentadienons ist leicht an der Farblosigkeit der erhaltenen Produkte zu erkennen, die am Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

### ***Palladium-katalysierte Aminierung der Arylbromiden nach BUCHWALD***

Die prinzipielle Reaktionsführung verläuft unter Verwendung eines Bromaromaten, der mit einem Überschuß an Benzophenonimin ( $\equiv$  5 Äquivalente bezogen auf die Halogenfunktion) und Cäsiumcarbonat als Base ( $\equiv$  5 Äquivalente bezogen auf die Halogenfunktion) umgesetzt wird. Nach Erhitzen auf 80 °C für 72 Stunden nimmt man in THF auf und tropft vorsichtig in ein Methanol/Wasser-Gemisch (8:1) ein. Man läßt 1 Stunde rühren, filtriert den fein verteilten violetten Feststoff ab und trocknet am Ölpumpenvakuum.

### ***Kupplung der Aryl-Boronsäurederivate mit Arylbromiden oder -iodiden nach Suzuki***

Die Kupplung der dargestellten Arylboronsäurederivate (1,25 mmol) an 1 mmol Arylbromid oder -jodid erfolgt in einem Zweiphasensystem bestehend aus Toluol, Ethanol und  $K_2CO_3$  /  $H_2O$  (dest.) unter Verwendung des Tetrakis-palladiumkatalysators (5 %). Die Edukte werden unter Argon vorgelegt, anschließend werden die Lösungsmittel und die gelöste Base zugefügt. Der Reaktionsansatz wird mehrere Male entgast und wiederum mit Argon belüftet. Nach Zugabe des Katalysators wird erneut mehrmals entgast und belüftet. Die Reaktion verläuft über Nacht bei 80 °C unter Lichtausschluss. Nach Beendigung der Reaktion wird  $H_2O$  dest. und Methylenchlorid dem Reaktionsgemisch zugeführt und die organische Phase abgetrennt. Das Produkt wird i.d.R. säulenchromatographisch gereinigt. Angaben über die Lösungsmittelgemische sind den speziellen Arbeitsvorschriften zu entnehmen.

### ***Basen-katalysierte Aldolkondensation von 1,3-Diphenylaceton mit Benzildervivaten zu Tetraphenylcyclopentadienonen***

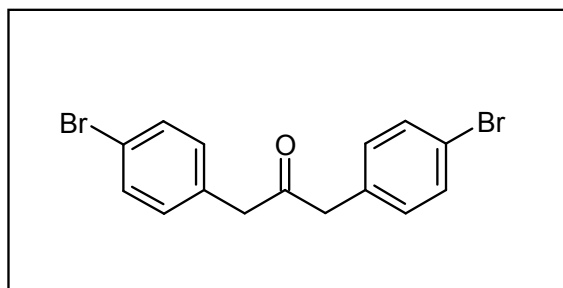
In einem Schlenkkolben wird eine Suspension des Benzildervivats oder Dendrons in Ethanol vorgelegt (etwa 2.2 ml Lösungsmittel pro Gramm Benzil), mit 0.95 bis 1.00 mol Diphenylaceton pro Mol eingesetzten Benzildervivats versetzt und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird 0.8 M Kaliumhydroxid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird eine bestimmte Zeitspanne, die i.d.R. zwischen 10 Minuten und 1 Stunde liegt, erhitzt. Während dieser Zeit des Erhitzens ist in den meisten Fällen eine Reaktionskontrolle (Dünnschichtchromatographie oder FD-Masse) nötig, da nach Durchlaufen der optimalen Reaktionszeit Nebenprodukte gebildet werden. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf 5 °C ab. In der Regel fällt das Produkt nach dem Abkühlen aus und kann abfiltriert werden. Ist dies nicht der Fall, extrahiert man die Reaktionslösung durch Zugabe von  $H_2O$  dest. mit Methylenchlorid, trocknet die organische Phase und engt die Lösung unter Vakuum ein. In der Regel ist ein weiterer säulenchromatographischer Reinigungsschritt nötig.



### 3.3.2 Spezielle Arbeitsvorschriften

#### 3.3.2.1 Diphenylaceton-Derivate

##### *4,4'-Dibromdibenzylketon (57)*



In einem 500 ml Schlenkcolben werden 37.3 g (181 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 5.44 g (45 mmol) Dimethylaminopyridin in 100 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Dazu wird mittels Tropftrichter eine Lösung von 38.9 g (181 mmol) 4-Bromphenylessigsäure in 200 ml Dichlormethan über 5 Stunden lang bei RT zugetropft. Es wird 24 Stunden bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit 10 % HCl, dest. Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan = 1:2) gereinigt.

##### Ausbeute:

21.1 g (57.3 mmol; 63 %) als farbloser Feststoff

##### R<sub>f</sub>-Wert:

0.7 (Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan 1:2)

##### Schmelzpunkt:

117 °C

##### FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 367.8 ( $M^+$ , 100 %)

(berechnet für  $C_{15}H_{12}Br_2O$  = 368.07)

##### $^1H$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.48 (d, 4H,  $^3J$  = 8.40 Hz,  $H_{arom}$ ); 7.09 (d, 4H,  $^3J$  = 8.39 Hz,  $H_{arom}$ );

3.75 (s, 4H,  $H_{methylen}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

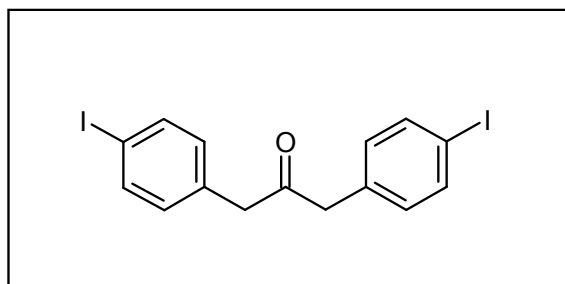
$\delta$  (ppm) = 204.4 (C=O); 133.5, 132.0, 131.7, 121.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 48.8 ( $\text{C}_{\text{methylen}}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OBr}_2$ ):

Berechnet: C 48.95 % H 3.29 %

Gefunden: C 48.70 % H 3.26 %

#### **4,4'-Diioddibenzylketon**



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 4.12 g (20 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0.61 g (5 mmol) Dimethylaminopyridin in 40 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Dazu wird mittels Tropftrichter eine Lösung von 4.98 g (19 mmol) 4-Iodphenyllessigsäure in 10 ml Dichlormethan über 3 Stunden lang bei RT zugetropft. Es wird 24 Stunden bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit 10 % HCl, dest. Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan = 1:1) gereinigt.

Ausbeute:

2.68g (5.8 mmol; 61 %) als hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt:

122 °C

$R_f$ -Wert:

0.7 (Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan 1:1)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u \text{ e}_0^{-1}$ ) = 461.4 ( $\text{M}^+$ , 100%)

(berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{O}$  = 462.07)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300 MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.66 (d, 4H,  $^3\text{J} = 8.44$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.91 (d, 4H,  $^3\text{J} = 8.38$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  
3.69 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{methylen}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75 MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

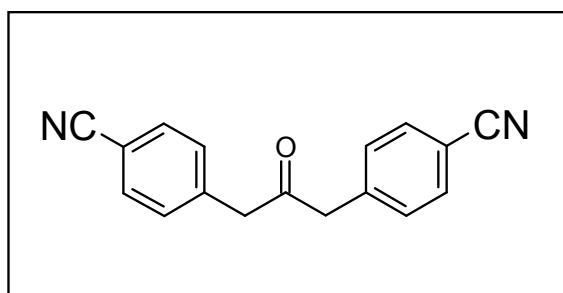
$\delta$  (ppm) = 204.4 (C=O); 138.1, 134.1, 132.0, 92.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 48.9 ( $\text{C}_{\text{methylen}}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ):

Berechnet: C 38.99 % H 2.62 %

Gefunden: C 39.17 % H 2.19 %

**4,4'-Dicyanodibenzylketon (15)**



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 2.06 g (10 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0.28 g (2.03 mmol) Dimethylaminopyridin in 10 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Dazu wird mittels Tropftrichter eine Lösung von 1.41 g (9 mmol) 4-Cyanophenylessigsäure in 15 ml Dichlormethan und 5 ml Tetrahydrofuran über 3 Stunden lang bei RT zugetropft. Es wird 24 Stunden bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit 10 % HCl, dest. Wasser und gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute:

0.38 g (1.44 mmol; 32 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt:

149 °C

$R_f$ -Wert:

0.6 (Laufmittel: Dichlormethan)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 259.9 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{17}H_{12}N_2O = 260.30$ )

$^1H$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.62 (d, 4H,  $^3J = 8.40$  Hz,  $H_{arom}$ ); 7.29 (d, 4H,  $^3J = 8.35$  Hz,  $H_{arom}$ );

3.87 (s, 4H,  $H_{methylene}$ )

$^{13}C$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

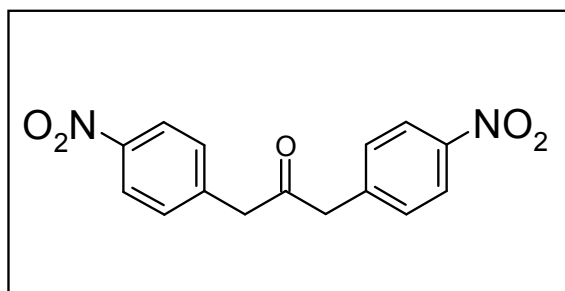
$\delta$  (ppm) = 202.9 (C=O); 139.3, 132.7, 130.8, 111.6 ( $C_{arom}$ ); 118.9 (CN), 48.8 ( $C_{methylene}$ )

Elementaranalyse ( $C_{17}H_{12}ON_2$ ):

Berechnet: C 78.44 % H 4.65 % N 10.76 %

Gefunden: C 77.85 % H 4.73 % N 10.91 %

**4,4'-Dinitrodibenzylketon (14)**



In einem 250 ml Schlenk Kolben werden 15.65 g (76 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 2.14 g (17.5 mmol) Dimethylaminopyridin in 40 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Dazu wird mittels Tropftrichter eine Lösung von 12.67 g (70 mmol) 4-Nitrophenyllessigsäure in 90 ml Dichlormethan und 30 ml Tetrahydrofuran über 5 Stunden lang bei RT zugetropft. Es wird 48 Stunden bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit 10 % HCl, dest. Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute:

3.90 g (13 mmol; 37 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt:

163 °C

R<sub>f</sub>-Wert:

0.55 (Laufmittel: Dichlormethan)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 299.7 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 300.27)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.21 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.78 Hz, H<sub>arom</sub>); 7.41 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.75 Hz, H<sub>arom</sub>);

3.98 (s, 4H, H<sub>methylen</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

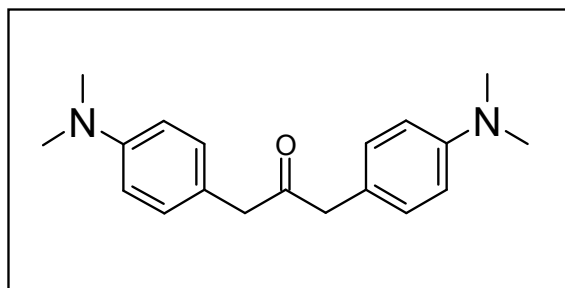
δ (ppm) = 201.3 (C=O); 140.9, 134.8, 130.6, 123.6 (C<sub>arom</sub>); 48.9 (C<sub>methylen</sub>)

Elementaranalyse (C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):

Berechnet: C 60.00 % H 4.03 % N 9.33 %

Gefunden: C 59.89 % H 3.57 % N 9.28 %

**4,4'-Di(dimethylamino)dibenzylketon**



In einem 50 ml Schlenkcolben werden 0.412 g (2 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0.062 g (0.5 mmol) Dimethylaminopyridin in 3 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Dazu wird eine Lösung von 0.358 g (2 mmol) 4-(Dimethylamino)phenylessigsäure in 5 ml Dichlormethan über 30 Minuten lang bei RT zugetropft. Es wird 48 Stunden bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit 10 % HCl, dest. Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Essigester = 9:1) gereinigt.

Ausbeute:

0.44 g (1.49 mmol; 36 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt:

132 °C

R<sub>f</sub>-Wert:

0.7 (Laufmittel: Dichlormethan/Essigester 9:1)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z ( $u e_0^{-1}$ ) = 296.0 ( $M^+$ , 100 %)

(berechnet für  $C_{19}H_{24}N_2O = 296.42$ )

$^1H$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.04 (d, 4H,  $^3J = 8.73$  Hz,  $H_{arom}$ ); 6.76 (d, 4H,  $^3J = 8.75$  Hz,  $H_{arom}$ );

3.65 (s, 4H,  $H_{methylene}$ ); 2.98 (s, 12H,  $H_{Methyl}$ )

$^{13}C$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

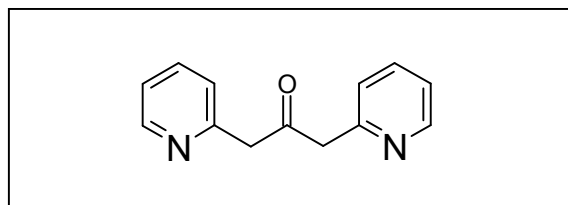
$\delta$  (ppm) = 207.4 (C=O); 150.1, 130.4, 122.5, 113.1 ( $C_{arom}$ ); 48.2 ( $C_{methylene}$ ); 40.8 ( $C_{Methyl}$ )

Elementaranalyse ( $C_{19}H_{24}N_2O$ ):

Berechnet: C 76.99 % H 8.16 % N 9.45 %

Gefunden: C 74.13 % H 8.25 % N 9.23 %

**2,2'-Di(pyrid-2-yl)aceton (66)**



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 3.91 ml (40 mmol) 1-Picolin mit 16 ml trockenen Diethylether verdünnt und auf  $-40$  °C gekühlt. Dazu wird 23.5 ml (40 mmol) t-Butyllithium getropft und 3 Stunden lang gerührt. Die Reaktionsmischung erwärmt sich dabei in dieser Zeitspanne auf RT. Es wird auf 0 °C gekühlt und das in 10 ml Diethylether gelöste 4.13 g (35 mmol) 1-Pyridin-acetonitril langsam zugetropft. Es wird 18 Stunden lang gerührt, dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur. Danach wird wiederum auf 0 °C gekühlt und die Reaktionslösung mit 30 ml 2N Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 100 ml Diethylether verdünnt und mit dest. Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird mittels Vacuum-Destillation (90 °C, 15 mbar) isoliert.

Ausbeute:

4.0 g (18.9 mmol; 47 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt:

82 °C

R<sub>f</sub>-Wert:

0.3 (Laufmittel: Dichlormethan/Essigester 9:1)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 212.4 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O = 212.25)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.52 (d, 1H, H<sub>arom</sub>); 7.63 (t, 1H, H<sub>arom</sub>); 7.16 (d, 2H, H<sub>arom</sub>); 5.41 (s, 1H, CH- enol); 4.02 (s, 4H, H<sub>methylen</sub>); 3.73 (s, 4H, H<sub>methylen</sub> – enol)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

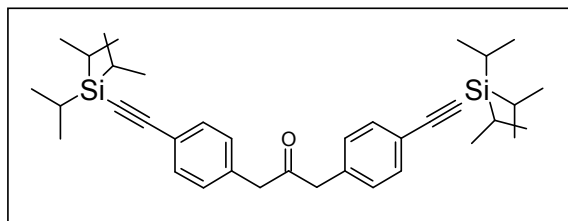
δ (ppm) = 204.2 (C=O); 155.1, 149.5, 136.4, 121.7 (C<sub>arom</sub>, Keton); 45.7 (C<sub>methylen</sub>, Keton), 167.9, 144.2, 124.4, 118.5 (C<sub>arom</sub>, Enol), 158.5 (C-OH), 96.4 (CH, Enol)

Elementaranalyse (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O):

Berechnet: C 73.57 % H 5.70 % N 13.20 %

Gefunden: C 73.28 % H 5.30% N 13.02 %

**4,4'-Di(Tri(isopropylsilyl)ethynyl)dibenzylketon (79)**



In einem 50 ml Schlenk Kolben werden 0.736 g (2 mmol) 4,4'-Dibromodibenzylketon, 0.019 g (0.1 mmol) Kupfer(I)-iodid und 0.041 g (0.06 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid in 7 ml Triethylamin und 6 ml Toluol suspendiert. Dazu wird 0.801 g (4.4 mmol) Triisopropylsilylacetylen getropft. Es wird 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und das Filtrat mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, 10 % HCl-Lösung, dest. Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird

säulen-chromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan = 7:3) gereinigt.

Ausbeute:

0.340 g (0.6 mmol; 31 %) als gelbes Öl

Schmelzpunkt:

65 °C

R<sub>f</sub>-Wert:

0.7 (Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan 7:3)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 570.6 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>OSi<sub>2</sub> = 571.01)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.45 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.81 Hz, H<sub>arom</sub>); 7.12 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.80 Hz, H<sub>arom</sub>);

3.77 (s, 4H, H<sub>methylen</sub>), 1.17 (s, 42H, H<sub>tips</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

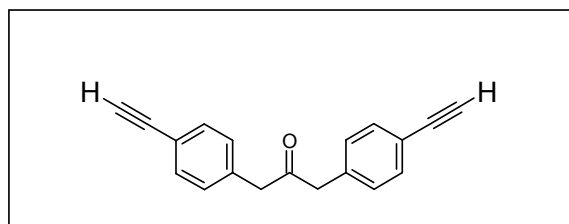
δ (ppm) = 204.7 (C=O); 134.9, 132.5, 129.9, 122.6 (C<sub>arom</sub>); 107.1, 91.1 (C<sub>acetylen</sub>); 50.2 (C<sub>methylen</sub>); 19.33, 12.9 (C<sub>tips</sub>)

Elementaranalyse (C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>OSi<sub>2</sub>):

Berechnet: C 77.83 % H 9.53 %

Gefunden: C 77.16 % H 9.47 %

**4,4'-Di(ethinyl)dibenzylketon (80)**



In einem 50 ml Rundkolben werden 0.766 g (1.34 mmol) 4,4'-Di((Triisopropylsilyl)-ethinyl)dibenzylketon in 5 ml THF gelöst. Unter Argon wird eine Lösung von 0.35 g (1.34 mmol) bei RT zugetropft. Nach 15 Minuten Rühren bei RT wird die Reaktion durch Zugabe von dest.



Wasser abgebrochen. Es wird mit Dichlormethan verdünnt, und mit dest. Wasser ausgeschüttelt.

Ausbeute:

0.307 g (1.19 mmol; 89 %) als gelbes Öl

Schmelzpunkt:

136 °C

R<sub>f</sub>-Wert:

0.1 (Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan 7:3)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 258.0 (M<sup>+</sup>, 100%)

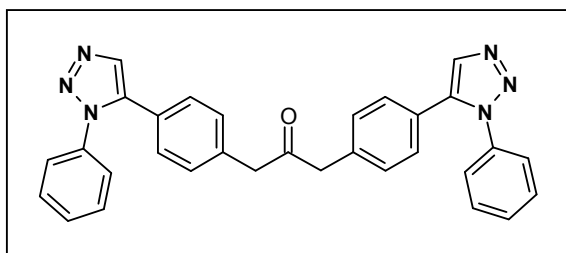
(berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O = 258.32)

Elementaranalyse (C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O):

Berechnet: C 88.34 % H 5.46 %

Gefunden: C 85.60 % H 6.00 %

**4,4'-Di(1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-5-yl)dibenzylketon (81)**



In einem 50 ml Rundkolben werden 0.802 g (3.12 mmol) 4,4'-Di(ethinyl)dibenzylketon, 0.083 g (0.156 mmol) Tris(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methylamin, 0.55 g (3.12 mmol) Ascorbinsäure und 0.39 g (1.56 mmol) Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat in 7 ml THF und 0.1 ml Triethylamin suspendiert. Dazu wird 1.56 g (12.8mmol) Phenylazid zugetropft. Es wird 36 Stunden lang bei 40 °C gerührt. Die entstandene gelbe Suspension wird abfiltriert und mit Dichlormethan verdünnt. Es wird mit dest. Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Hexan / Essigester = 6:4) gereinigt.

Ausbeute:

0.790 g (1.59 mmol; 51 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt:

168 °C

R<sub>f</sub>-Wert:

0.3 (Laufmittel: Dichlormethan/THF 20:1)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 495.8 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O = 496.58)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.3 (s, 2H, H<sub>CH</sub>), 7.86 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7.55 Hz, H<sub>arom</sub>); 7.72 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.13 Hz, H<sub>arom</sub>); 7.58 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.54 Hz, H<sub>arom</sub>); 7.48 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.44 Hz, H<sub>arom</sub>); 7.30 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.11 Hz, H<sub>arom</sub>); 3.85 (s, 4H, H<sub>methylen</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (175 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO, 303K):

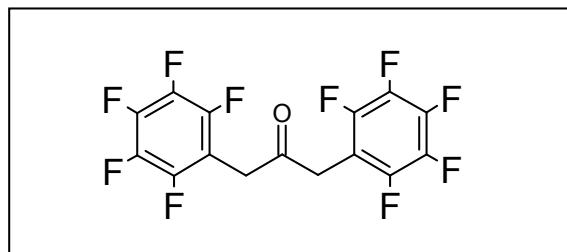
δ (ppm) = 204.9 (C=O); 130.6, 130.3, 129.4, 126.3, 125.8, 120.8, 119.3 (C<sub>arom</sub>); 30.5 (C<sub>methylen</sub>)

Elementaranalyse (C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O):

Berechnet: C 74.98 % H 4.87 % N 16.92 %

Gefunden: C 75.06% H 6.14 % N 12.60 %

**1,3-Di(pentafluorphenyl)aceton (16)**



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 8.652 g (42 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 1.22 g (10 mmol) Dimethylaminopyridin in 25 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Dazu wird eine Lösung von 9.04 g (40 mmol) Pentafluorophenylessigsäure in 70 ml Dichlormethan und 5 ml THF über 3 Stunden lang bei RT zugetropft. Es wird 72 Stunden bei RT gerührt. Die

entstandene Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit 10 % HCl, dest. Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan = 7:3) gereinigt.

Ausbeute:

2.73 g (7 mmol; 35 %) als farbloser Feststoff

R<sub>f</sub>-Wert:

0.8 (Laufmittel:Petrolether/Dichlormethan 7:3)

Schmelzpunkt:

102 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z ( $u e_0^{-1}$ ) = 389.4 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{15}H_4OF_{10}$  = 390.18)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 3.99 (s, 4H, H<sub>methylen</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

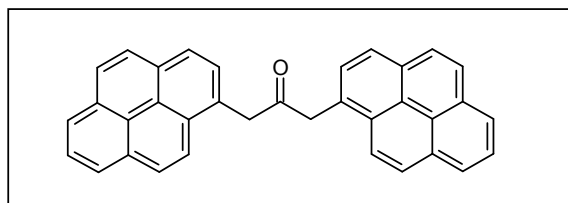
δ (ppm) = 197.4 (C=O); 146.6, 144.6, 142.1, 140.1, 138.9, 136.9, 108.0 (C<sub>arom</sub>);

35.9 (C<sub>methylen</sub>)

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (474 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = -142.8, -155.7, - 163.0 (F<sub>arom</sub>)

**1,1'-Di(pyrenyl)dibenzylketon (35)**



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 2.26 g (11 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0.305 g (2.5 mmol) Dimethylaminopyridin in 7 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Dazu wird eine Lösung von 2.60 g (10 mmol) 2-(Pyrenyl)phenyllessigsäure in 24 ml Dichlormethan und 24 ml THF über 2 Stunden lang bei RT zugetropft. Es wird 32 Stunden bei RT gerührt. Die

entstandene Suspension wird abfiltriert und das Filtrat mit 10 % HCl, dest. Wasser und gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan = 1:1) gereinigt.

Ausbeute:

0.75 g ( 1.6 mmol; 33 %) als oranger Feststoff

Schmelzpunkt:

211 °C

R<sub>f</sub>-Wert:

0.5 (Laufmittel:Petrolether/Dichlormethan 1:1)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 457.4 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>22</sub>O = 458.56)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.24 – 7.85 (m, 18H, H<sub>arom</sub>); 4.54 (s, 4H, H<sub>methylen</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 206.1 (C=O); 131.7, 131.1, 129.9, 129.1, 128.9, 128.1, 127.7, 126.4, 125.6, 125.2, 124.9, 123.5 (C<sub>arom</sub>); 47.9 (C<sub>methylen</sub>)

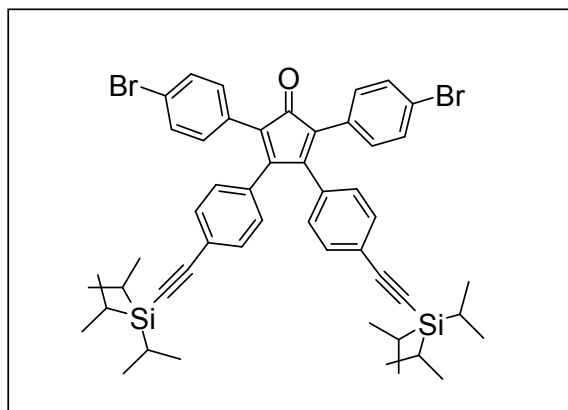
Elementaranalyse (C<sub>35</sub>H<sub>22</sub>O):

Berechnet: C 91.68 % H 4.84 %

Gefunden: C 88.83 % H 4.91 %

### 3.3.2.2 Cyclopentadienon-Derivate

#### **3,4-Bis(4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-2,5-bis(4-bromphenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (58)**



In einem 250 ml Schlenkcolben werden 7.36 g (20 mmol) 4,4'-Dibromdibenzylketon und 11.42 g (20 mmol) 4,4'-Di((Triisopropylsilyl)ethynyl)benzil in 100 ml trockenem Ethanol gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 80° C erwärmt. Dazu wird eine Lösung von 0.56 g (10 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol zugetropft. Es wird 20 Minuten bei 80 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird zum Reaktionsabbruch mit Ethanol verdünnt und im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Lösungsmittel (Ethanol) wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der in Dichlormethan gelöste Rückstand mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether = 1:2) gereinigt.

#### Ausbeute:

12.82g (14.2 mmol; 71 %) als bordeaux-roter Feststoff

#### R<sub>f</sub>-Wert:

0.4 (Laufmittel:Petrolether/Dichlormethan 2:1)

#### Schmelzpunkt:

212 °C

#### FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 903.2 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>51</sub>H<sub>58</sub>OBr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> = 903.01)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.64 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.29 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.94 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 1.15 (s, 42H,  $\text{H}_{\text{tips}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

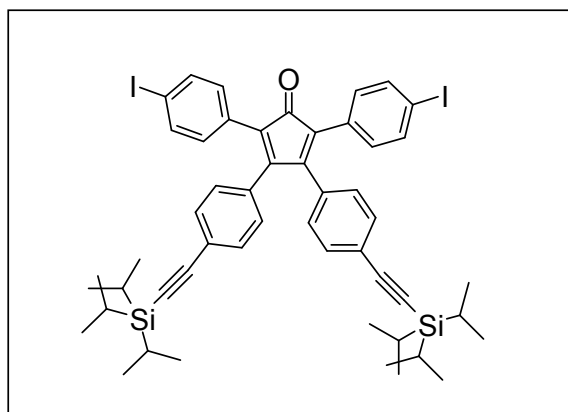
$\delta$  (ppm) = 199.2 (C=O); 154.4, 132.8, 132.2, 132.1, 131.7, 129.8, 129.6, 125.4, 124.4, 122.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 106.8, 93.1 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{OBr}_2\text{Si}_2$ ):

Berechnet: C 67.84 % H 6.47 %

Gefunden: C 67.70 % H 7.04 %

### **3,4-Bis(4-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-2,5-bis(4-iodphenyl)-cyclopenta-2,4-dienon**



In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 2.218 g (4.8 mmol) 4,4'-Diioddibenzylketon und 2.72 g (4.8 mmol) 4,4'-Di((Triisopropylsilyl)ethynyl)benzil in 30 ml trockenem Ethanol gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 80° C erwärmt. Dazu wird eine Lösung von 0.27 g (4.8 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol zugetropft. Es wird 45 Minuten bei 80 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird zum Reaktionsabbruch mit Ethanol verdünnt und im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Lösungsmittel (Ethanol) wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der in Dichlormethan gelöste Rückstand mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether = 1:3) gereinigt.

Ausbeute:

3.19g (3.2 mmol; 67 %) als brauner Feststoff

$R_f$ -Wert:

0.8 (Laufmittel:Petrolether/Dichlormethan 3:1)

Schmelzpunkt:

Zersetzung > 200 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 995.8 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{51}H_{58}O_2Si_2 = 997.01$ )

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.64 (d, 4H,  $^3J = 8.1\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.34 (d, 4H,  $^3J = 7.9\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.00 (d, 4H,  $^3J = 8.1\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 6.93 (d, 4H,  $^3J = 7.9\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 1.16 (s, 42H,  $H_{\text{tips}}$ )

$^{13}C$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

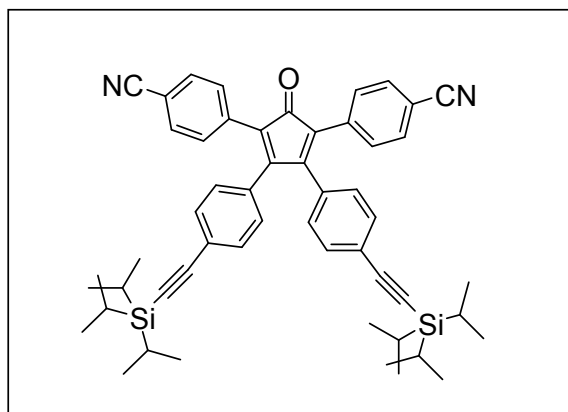
$\delta$  (ppm) = 199.1 ( $C=O$ ); 154.4, 137.7, 132.9, 132.2, 130.4, 129.6, 125.5, 124.4, 94.2 ( $C_{\text{arom}}$ ); 106.8, 93.1 ( $C_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $C_{\text{tips}}$ )

Elementaranalyse ( $C_{31}H_{58}O_2Si_2$ ):

Berechnet: C 61.44 % H 5.86 %

Gefunden: C 61.41 % H 6.29 %

**3,4-Bis(4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-2,5-bis(4-cyanophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (21)**



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.30 g (5 mmol) 4,4'-Dicyanodibenzylketon und 2.87 g (5 mmol) 4,4'-Di((Triisopropylsilyl)ethynyl)benzil in 30ml trockenem Ethanol gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 80 °C erwärmt. Dazu wird eine Lösung von 0.28 g (5 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol zugetropft. Es wird 45 Minuten bei 80 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird zum Reaktionsabbruch mit Ethanol verdünnt und im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Lösungsmittel (Ethanol) wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der in Dichlormethan gelöste Rückstand mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Das

Rohprodukt wird säulen-chromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute:

2.57 g (3.2 mmol; 64 %) als brauner Feststoff

Schmelzpunkt:

192 °C

R<sub>f</sub>-Wert:

0.5 (Laufmittel: Dichlormethan)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 793.1 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>53</sub>H<sub>58</sub>ON<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> = 795.24)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.61 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.2Hz, H<sub>arom</sub>); 7.37 (m, 8H, H<sub>arom</sub>); 6.92 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.2Hz, H<sub>arom</sub>);  
1.17 (s, 42H, H<sub>tips</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 197.9 (C=O); 156.2, 136.1, 135.3, 132.6, 131.0, 130.3, 129.5, 126.6, 125.2 (C<sub>arom</sub>);  
106.3, 93.7 (C<sub>acetylen</sub>); 18.8, 11.7 (C<sub>tips</sub>)

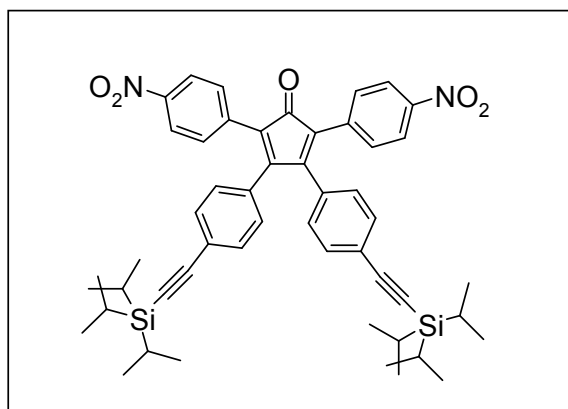
Elementaranalyse (C<sub>53</sub>H<sub>58</sub>ON<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>):

Berechnet: C 80.05 % H 7.35 % N 3.52 %

Gefunden: C 78.15 % H 7.70 % N 3.52%



**3,4-Bis(4-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-2,5-bis(4-nitrophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (20)**



In einem 30 ml Schlenkcolben werden 3.30 g (10.8 mmol) 4,4'-Dinitrodibenzylketon und 6.17 g (10.8 mmol) 4,4'-Di((Triisopropylsilyl)ethynyl)benzil in 130 ml trockenem Ethanol gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 75 °C erwärmt. Dazu wird eine Lösung von 0.30 g (5.4 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol zugetropft. Es wird 60 Minuten bei 75 °C gerührt. Die entstandene violette Suspension wird zum Reaktionsabbruch mit Ethanol verdünnt und im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Lösungsmittel (Ethanol) wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der in Dichlormethan gelöste Rückstand mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether = 2:1) gereinigt.

Ausbeute:

6.13 g (7.34 mmol; 68 %) als bordeaux-roter Feststoff

R<sub>f</sub>-Wert:

0.8 (Laufmittel:Petrolether/Dichlormethan 1:2)

Schmelzpunkt:

202 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 834.8 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{51}H_{58}O_5N_2Si_2 = 835.21$ )

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.14 (d, 4H,  $^3J = 8.2\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.41 (m, 8H,  $H_{\text{arom}}$ ); 6.95 (d, 4H,  $^3J = 8.2\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ );

1.17 (s, 42H,  $H_{\text{tips}}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

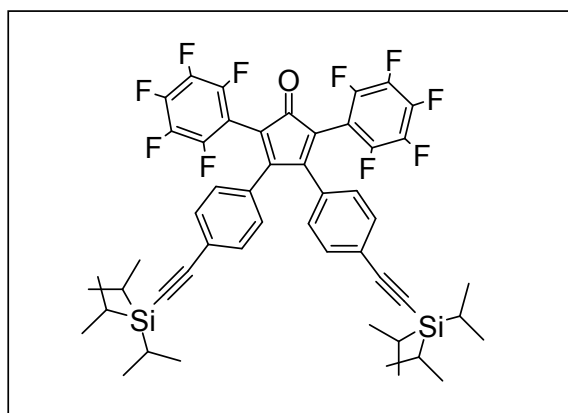
$\delta$  (ppm) = 197.8 (C=O); 156.8, 147.4, 137.3, 132.4, 131.9, 131.3, 129.6, 125.2, 123.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 106.5, 93.8 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{O}_5\text{N}_2\text{Si}_2$ ):

Berechnet: C 67.84 % H 6.47 %

Gefunden: C 67.70 % H 7.04 %

**3,4-Bis(4-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-bis(pentafluorphenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (22)**



In einem 30 ml Schlenkcolben werden 1.95 g (5 mmol) 1,3-Bis(pentafluorphenyl)aceton und 2.85 g (5 mmol) 4,4'-Di((Triisopropylsilyl)ethynyl)benzil in 30 ml trockenem Ethanol gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 80 °C erwärmt. Dazu wird eine Lösung von 0.28 g (5 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol zugetropft. Es wird 180 Minuten bei 80 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird zum Reaktionsabbruch mit 20 ml Ethanol verdünnt und im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Lösungsmittel (Ethanol) wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der in Dichlormethan gelöste Rückstand mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether = 1:1) gereinigt.

Ausbeute:

2.87 g (3.1 mmol; 62 %) als oranger Feststoff

$R_f$ -Wert:

0.3 (Laufmittel:Petrolether/Dichlormethan 1:1)

Schmelzpunkt:

Zersetzung > 200 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 923.2 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{51}H_{50}OF_{10}Si_2$  = 925.12)

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.39 (d, 4H,  $H_{arom}$ ); 6.95 (d, 4H,  $H_{arom}$ ); 1.16 (s, 42H,  $H_{tips}$ )

$^{13}C$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 192.6 (C=O); 159.9, 132.3, 131.5, 128.8, 125.9, 116.9 ( $C_{arom}$ ); 106.4, 94.4 ( $C_{acetylen}$ ); 18.8, 11.6 ( $C_{tips}$ )

$^{19}F$ -NMR-Spektrum (474MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

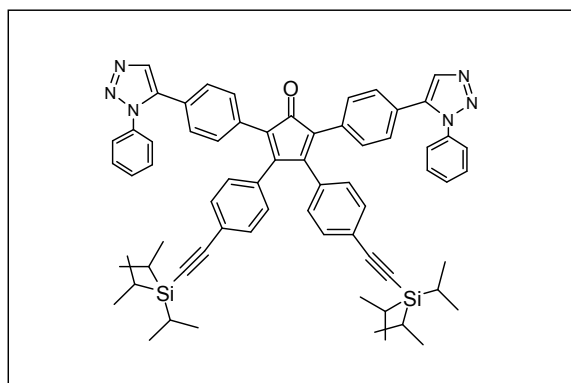
$\delta$  (ppm) = -137.2, -153.2, -161.9 ( $F_{arom}$ )

Elementaranalyse ( $C_{51}H_{50}OF_{10}Si_2$ ):

Berechnet: C 66.21 % H 5.45 %

Gefunden: C 66.17 % H 5.38 %

**3,4-Bis(4-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-2,5-bis[4-phenyl(1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-5-yl)]cyclopenta-2,4-dienon (82)**



In einem 50 ml Schlenkcolben werden 165 mg (0.33 mmol) 4,4'-Di(1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-5-yl)dibenzylketon und 190 mg (0.33 mmol) 4,4'-Di((triisopropylsilyl)ethynyl)benzil in 8 ml trockenem Ethanol gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 80 °C erwärmt. Dazu wird eine Lösung von 15 mg (0.1 mmol) Kaliumhydroxid in 0.5 ml Ethanol zugetropft. Es wird 30 Minuten bei 80 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird zum Reaktionsabbruch mit Ethanol verdünnt und im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Lösungsmittel (Ethanol) wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der in Dichlormethan gelöste Rückstand mit Wasser mehrmals aus-

geschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Tetrahydrofuran = 8:2) gereinigt.

Ausbeute:

201 mg ( 0.19 mmol; 59 %) als brauner Feststoff

R<sub>f</sub>-Wert:

0.3 (Laufmittel: Dichlormethan/Tetrahydrofuran 8:2)

Schmelzpunkt:

227 - 231 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 1030.7 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>67</sub>H<sub>70</sub>ON<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> = 1031.52)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.38 – 8.32 (m, 4H, H<sub>arom</sub>); 8.26 (s, 2H, H<sub>CH</sub>), 8.18 – 6.97 (m, 22H, H<sub>arom</sub>); 1.14 (s, 42H, H<sub>tips</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

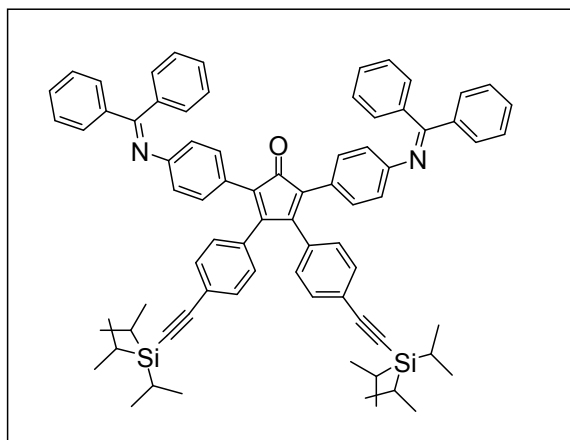
δ (ppm) = 202.9 (C=O); 166.5, 154.2, 151.8, 148.2, 137.4, 136.2, 134.9, 133.3, 132.1, 130.2, 129.7, 128.7, 126.5, 120.8 (C<sub>arom</sub>); 106.5, 92.9 (C<sub>acetylen</sub>); 18.8, 11.7 (C<sub>tips</sub>)

Elementaranalyse (C<sub>67</sub>H<sub>70</sub>ON<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>):

Berechnet: C 78.02 % H 6.84 % N 8.15 %

Gefunden: C 65.91 % H 6.05 % N 8.15 %

**3,4-Bis(4-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-2,5-bis{4-(diphenylmethylene)amino}phenyl}-cyclopenta-2,4-dienon (59)**



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 2.77 g (3 mmol) 3,4-Bis(4-tri-isopropylsilyl-ethynylphenyl)-2,5-bis(4-bromphenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 40 ml trockenem Toluol gelöst. Der Reaktionsmischung wird mit 9.78 g (30 mmol) Cäsiumcarbonat, 0.19 g (0.3 mmol) BINAP und 0.31 g (0.3mmol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> versetzt. Der Kolben wird mehrmals evakuiert und mit Argon geflutet und danach auf 80 °C temperiert. 0.65 g (3.6 mmol) Benzophenonimin wird langsam hinzuge tropft. Es wird 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Die erhaltene Suspension wird mittels Filtration von den Katalysator-Rückständen gesäubert und das Filtrat einrotiert. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, und mit Wasser mehrfach ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Petrol-ether = 1:1) gereinigt.

Ausbeute:

1.56 g (1.41 mmol; 47 %) als brauner Feststoff

R<sub>f</sub>-Wert:

0.1 (Laufmittel:Petrolether/Dichlormethan 1:1)

Schmelzpunkt:

239 – 242° C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 1103.8 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>77</sub>H<sub>78</sub>ON<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> = 1103.67)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.77 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.44 (m, 15H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.27 (d, 4H,  $^3\text{J} = 8.1\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.17 (d, 4H,  $^3\text{J} = 8.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.99 (d, 4H,  $^3\text{J} = 8.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.84 (d, 4H,  $^3\text{J} = 8.1\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.64 (d, 4H,  $^3\text{J} = 8.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 1.19 (s, 42H,  $\text{H}_{\text{tips}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

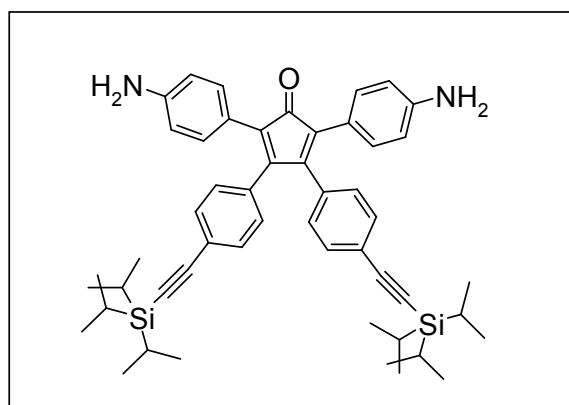
$\delta$  (ppm) = 200.6 (C=O); 168.6, 152.9, 151.4, 139.8, 136.6, 133.7, 131.9, 130.7, 129.8, 128.5, 128.3, 125.8, 123.7, 121.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 107.1, 92.5 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{Si}_2$ ):

Berechnet: C 83.80 % H 7.12 % N 2.54 %

Gefunden: C 72.38 % H 6.34 % N 1.55 %

**3,4-Bis(4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-2,5-bis(4-aminophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (60)**



In einem 50 ml Schlenkcolben werden bei Raumtemperatur 0.40 g (0.36 mmol) 3,4-Bis(4-triisopropylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(4-[(diphenylmethylene)amino]phenyl)-cyclopenta-2,4-dienon unter Argon in 25 ml trockenem THF gelöst. Es werden 13 ml 2N HCl zugetropft und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wird mit Dichlormethan verdünnt und mehrmals mit gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden im Rotationsverdampfer eingeeengt. Aufgrund der quantitativen hydrolytischen Umsetzung, wird das erhaltene Diamin sofort weiter umgesetzt.

Ausbeute:

0.27 g (3.5 mmol; 97 %) als grüner Feststoff

$R_f$ -Wert:

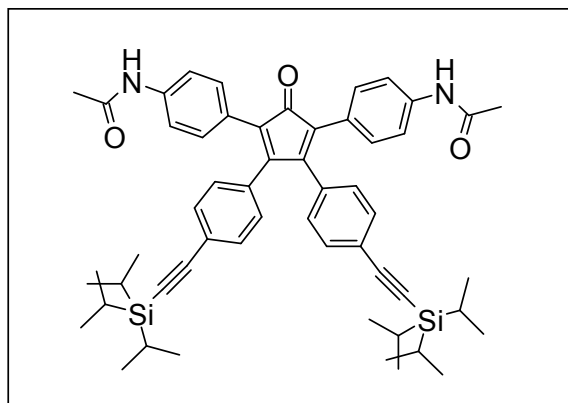
0.2 (Laufmittel: Dichlormethan/THF 10:1)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 775.0 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{51}H_{62}ON_2Si_2 = 775.25$ )

**3,4-Bis(4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-2,5-bis(4-acetamidophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (61)**



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 0.27 g (3.5 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(4-aminophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 25 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Es werden 0.2 ml Essigsäureanhydrid und 0.05 ml Pyridin zugesetzt und zwei Tage lang bei RT gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wird mit 100 ml Dichlormethan verdünnt und mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Die entstandene Suspension wird zum Reaktionsabbruch mit Ethanol verdünnt und im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Lösungsmittel (Ethanol) wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der in Dichlormethan gelöste Rückstand mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mehrfach gesäult (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Hexan = 1:1; Dichlormethan/THF = 10:1) gereinigt.

Ausbeute:

3.19 g (3.2 mmol; 67 %) als olivgrüner Feststoff

R<sub>f</sub>-Wert:

0.2 (Laufmittel:Petrolether/Dichlormethan 10:1)

Schmelzpunkt:

Zersetzung > 200 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 860.0 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{55}H_{66}O_3N_2Si_2 = 859.32$ )

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.42 (d, 4H,  $^3J = 7.9$ Hz,  $H_{arom}$ ); 7.32 (d, 4H,  $^3J = 8.2$ Hz,  $H_{arom}$ ); 7.19 (d, 4H,  $^3J = 7.9$ Hz,  $H_{arom}$ ); 6.95 (d, 4H,  $^3J = 8.2$ Hz,  $H_{arom}$ ); 7.28 (s, 2H,  $H_{NH}$ ); 2.13 (s, 6H,  $H_{methyl}$ ); 1.16 (s, 42H,  $H_{tips}$ )

$^{13}C$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

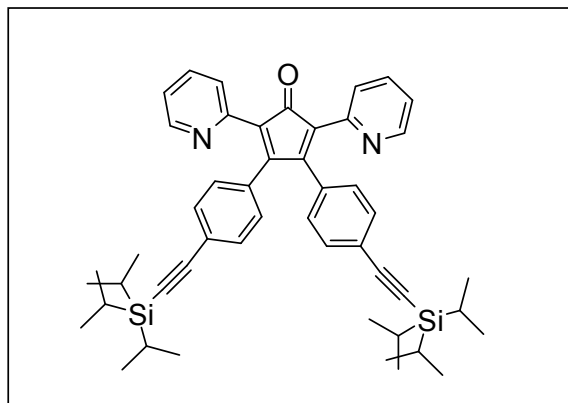
$\delta$  (ppm) = 190.9 (C=O); 168.4 (NH-C=O); 160.7, 158.6, 153.4, 138.1, 133.6, 132.0, 131.1, 129.6, 124.1, 119.4 ( $C_{arom}$ ); 106.9, 89.2 ( $C_{acetylen}$ ); 24.8 ( $C_{methyl}$ ); 18.8, 11.7 ( $C_{tips}$ )

Elementaranalyse ( $C_{55}H_{66}O_3N_2Si_2$ ):

Berechnet: C 76.88 % H 7.74 % N 3.26 %

Gefunden: C 76.13 % H 7.97 % N 2.67%

**3,4-Bis(4-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-2,5-bis(2,2'-pyridyl)-cyclopenta-2,4-dienon (67)**



In einem 50 ml Schlenkcolben werden 0.212 g (1 mmol) 2,2'-Bis(pyridyl)aceton und 0.570 g (1 mmol) 4,4'-Di[(Triisopropylsilyl)ethynyl]benzil in 3 ml trockenem Ethanol gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C erwärmt. Dazu wird eine Lösung von 0.028 g (4.8 mmol) Kaliumhydroxid in 0.5 ml Ethanol zugetropft. Es wird 90 Minuten bei 60 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird zum Reaktionsabbruch mit Ethanol verdünnt und im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Lösungsmittel (Ethanol) wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der in Dichlormethan gelöste Rückstand mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulen-chromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan / Petrolether = 1:3) gereinigt.



Ausbeute:

0.692 g (0.9 mmol; 92 %) als gelb-brauner Feststoff

R<sub>f</sub>-Wert:

0.3 (Laufmittel:Dichlormethan/THF 20:1)

Schmelzpunkt:

112 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 746.9 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>49</sub>H<sub>58</sub>ON<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> = 747.19)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.60 (m, 2H, H<sub>arom</sub>); 7.78 (m, 1H, H<sub>arom</sub>); 7.68 (m, 1H, H<sub>arom</sub>); 7.39 – 7.01 (m, 1H, H<sub>arom</sub>); 1.15 (s, 42H, H<sub>tips</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

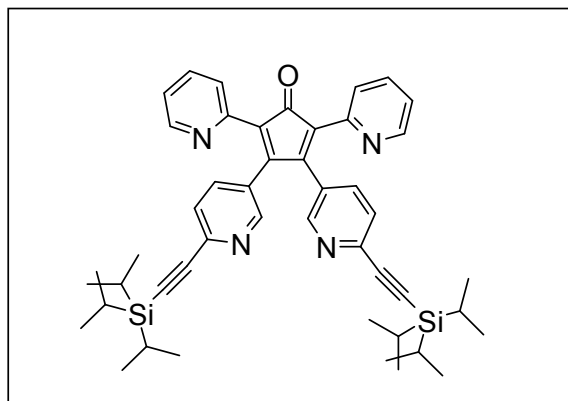
δ (ppm) = 201.4 (C=O); 156.4, 150.3, 148.5, 145.1, 139.9, 136.6, 133.6, 132.4, 131.6, 130.3, 127.2, 125.9, 124.8, 123.1, 122.7 (C<sub>arom</sub>); 106.9, 93.1, 91.2 (C<sub>acetylen</sub>); 18.8, 11.7 (C<sub>tips</sub>)

Elementaranalyse (C<sub>49</sub>H<sub>58</sub>ON<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>):

Berechnet: C 78.77 % H 7.82 % N 3.75%

Gefunden: C 76.03 % H 8.60 % N 3.07%

**3,4-Bis(6-(triisopropylsilylethynyl)pyridin-3-yl)-2,5-bis(2,2'-pyridyl)-cyclopenta-2,4-dienon (74)**



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0.42 g (2 mmol) 2,2'-Bis(pyridyl)aceton und 1.18 g (2 mmol) 4,4'-Di[(Triisopropylsilyl)ethinyl]pyridil in 30 ml trockenem Ethanol gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 75 °C erwärmt. Dazu wird eine Lösung von 0.08 g (1.5 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol zugetropft. Es wird 45 Minuten bei 75 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird zum Reaktionsabbruch mit Ethanol verdünnt und im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Lösungsmittel (Ethanol) wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der in Dichlormethan gelöste Rückstand mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromato-graphisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/THF = 10:1) gereinigt.

Ausbeute:

1.29 g (1.7 mmol; 85 %) als rot-brauner Feststoff

Schmelzpunkt:

123 °C

R<sub>f</sub>-Wert:

0.2 (Laufmittel:Dichlormethan/THF 10:1)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 747.0 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>47</sub>H<sub>56</sub>ON<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> = 749.17)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.72 – 8.59 (m, 3H, H<sub>arom</sub>); 7.83 – 7.54 (m, 4H, H<sub>arom</sub>); 7.44 – 7.19 (m, 5H, H<sub>arom</sub>);

1.11 (s, 42H, H<sub>tips</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

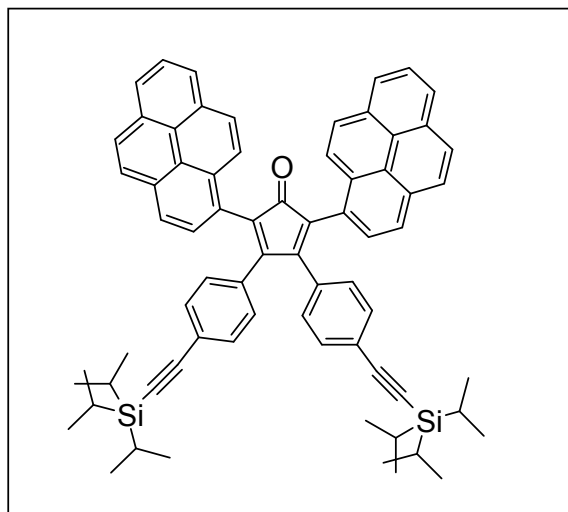
δ (ppm) = 200.5 (C=O); 155.7, 150.9, 148.5, 148.2, 143.6, 142.6, 140.5, 139.1, 138.4, 137.1, 136.8, 136.2, 133.8, 128.7, 127.6, 127.3, 127.0, 123.9, 123.4 (C<sub>arom</sub>); 106.2, 91.9 (C<sub>acetylen</sub>); 18.7, 11.6 (C<sub>tips</sub>)

Elementaranalyse (C<sub>47</sub>H<sub>56</sub>ON<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>):

Berechnet: C 75.35 % H 7.53 % N 7.48 %

Gefunden: C 75.32 % H 8.86 % N 5.19 %

**3,4-Bis(4-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-2,5-bis(1,1'-pyrenyl)-cyclopenta-2,4-dienon (36)**



In einem 50 ml Schlenkcolben werden 0.46 g (1 mmol) 1,1'-Di(pyrenyl)dibenzylketon und 0.59 g (1.1 mmol) 4,4'-Di[(Triisopropylsilyl)ethynyl]benzil in 13 ml trockenem Ethanol und 9 ml THF teilweise gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 83 °C erwärmt. Dazu wird eine Lösung von 0.06 g (1 mmol) Kaliumhydroxid in 2 ml Ethanol zugetropft. Es wird 60 Minuten bei 83 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird zum Reaktionsabbruch mit Ethanol verdünnt und im Tiefkühlschrank abgekühlt. Das Lösungsmittel (Ethanol) wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und der in Dichlormethan gelöste Rückstand mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Petrol-ether = 1:1) gereinigt.

Ausbeute:

0.48 g (0.48 mmol; 49 %) als brauner Feststoff

R<sub>f</sub>-Wert:

0.8 (Laufmittel:Petrolether/Dichlormethan 1:1)

Schmelzpunkt:

Zersetzung > 200°C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 903.2 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>71</sub>H<sub>68</sub>OSi<sub>2</sub> = 903.01)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.17 (m, 16H, H<sub>arom</sub>); 7.92 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.2Hz, H<sub>arom</sub>); 7.17 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.1Hz, H<sub>arom</sub>); 6.98 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.1Hz, H<sub>arom</sub>); 1.08 (s, 42H, H<sub>tips</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

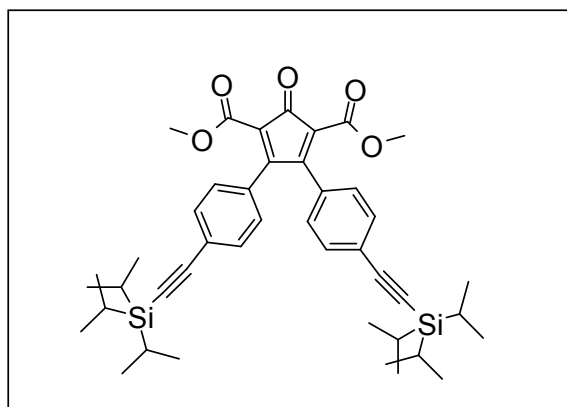
$\delta$  (ppm) = 196.1 (C=O); 155.9, 133.3, 131.7, 131.3, 130.6, 130.3, 129.9, 129.8, 129.2, 128.6, 128.3, 127.7, 126.9, 126.8, 126.5, 125.8, 125.7, 125.2, 125.1, 124.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 106.8, 93.1 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.7, 11.6 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{71}\text{H}_{68}\text{OSi}_2$ ):

Berechnet: C 85.84 % H 6.91 %

Gefunden: C 84.77 % H 7.78 %

**3,4-Bis(4-(triisopropylsilyl)ethinyl)phenyl)-2,5-bis(carboxymethylester)-cyclopenta-2,4-dienon (43)**



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 1.60 g (9.2 mmol) Dimethyl-3-oxoglutarat und 7.25 g (10.2 mmol) 4,4'-Di[(Triisopropylsilyl)ethinyl]benzil in 40 ml trockenem Methanol und 12 ml trockenem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 50 °C erwärmt. Dazu wird eine Lösung von 0.140 g (2.5 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol zugetropft. Es wird 140 Minuten bei 50 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird zum Reaktionsabbruch Ammoniumchlorid-Lösung verdünnt. Die Reaktionsmischung wird bei 40° C einrotiert und der in Ether gelöste Rückstand mit Ammoniumchlorid-Lösung und Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Hexan / Essigester = 8:2) gereinigt.

Ausbeute:

2.67 g (3.77 mmol; 41 %) als oranger Feststoff

$R_f$ -Wert:

0.5 (Laufmittel:Hexan/Essigester 8:2)

Schmelzpunkt:

111 °C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 710.2 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{43}H_{56}O_5Si_2 = 709.09$ )

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.40 (d, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.05 (d, 4H,  $H_{arom}$ ); 3.75 (s, 6H,  $H_{methoxy}$ ) 1.17 (s, 42H,  $H_{tips}$ )

$^{13}C$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 190.8 (C=O); 168.9, 162.6, 132.8, 131.7, 131.1, 129.3, 125.9, 120.1 ( $C_{arom}$ ); 106.6, 94.2 ( $C_{acetylen}$ ); 65.7 ( $C_{methyl}$ ); 18.8, 11.7 ( $C_{tips}$ )

Elementaranalyse ( $C_{43}H_{56}O_5Si_2$ ):

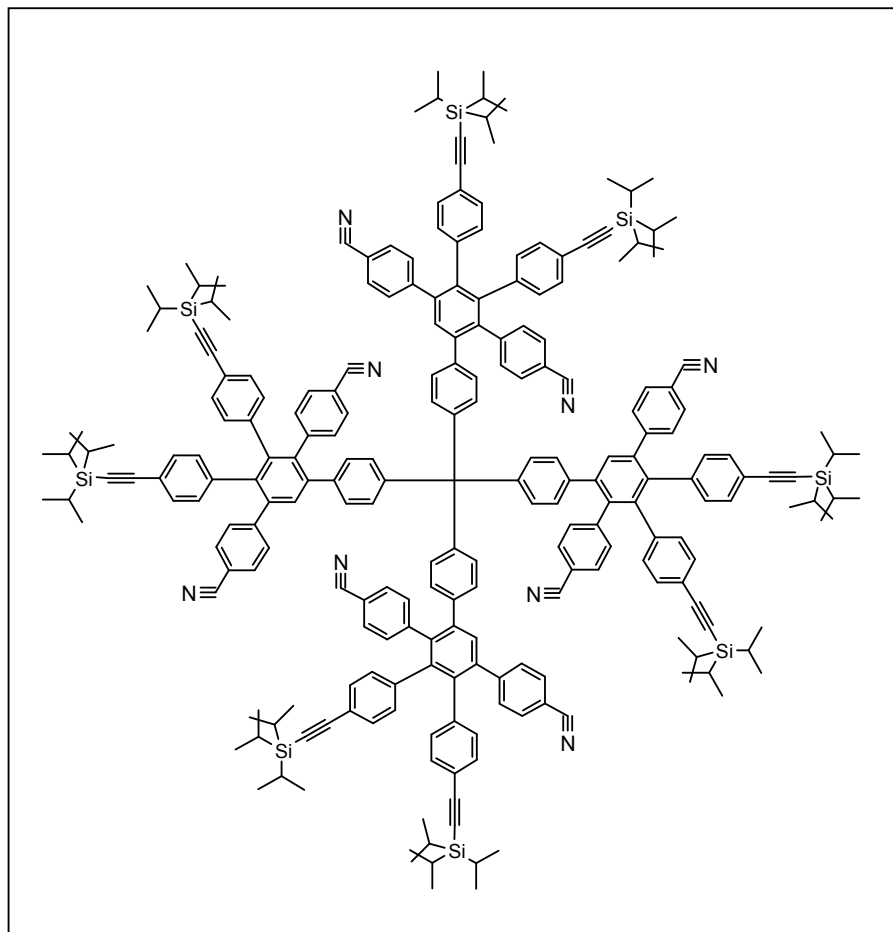
Berechnet: C 72.84 % H 7.96 %

Gefunden: C 72.49 % H 8.04 %

### 3.4 Dendritische Systeme

#### 3.4.1 Cyano-funktionalisierte Polyphenylendendrimere

##### $TdG_7(CN)_8(TiPS)_8$



In einem Schlenkrohr werden 20 mg (0.05 mmol) Td-Kern und 401 mg (0.48 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(4-cyanophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 2.5 ml Xylol bei 140 °C 18 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Produkt erhalten werden.

##### Ausbeute:

153 mg (0.04 mmol; 89 %) als farbloser Feststoff

##### Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum (300MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 7.95 – 7.73 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.62 – 7.49 (m, 13H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.37 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.29 – 7.23 (m, 14H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.13 – 7.05 (m, 17H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.98 – 6.93 (m, 13H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.83 – 6.67 (m, 21H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 1.09 (s, 168H,  $\text{H}_{\text{tips}}$ )

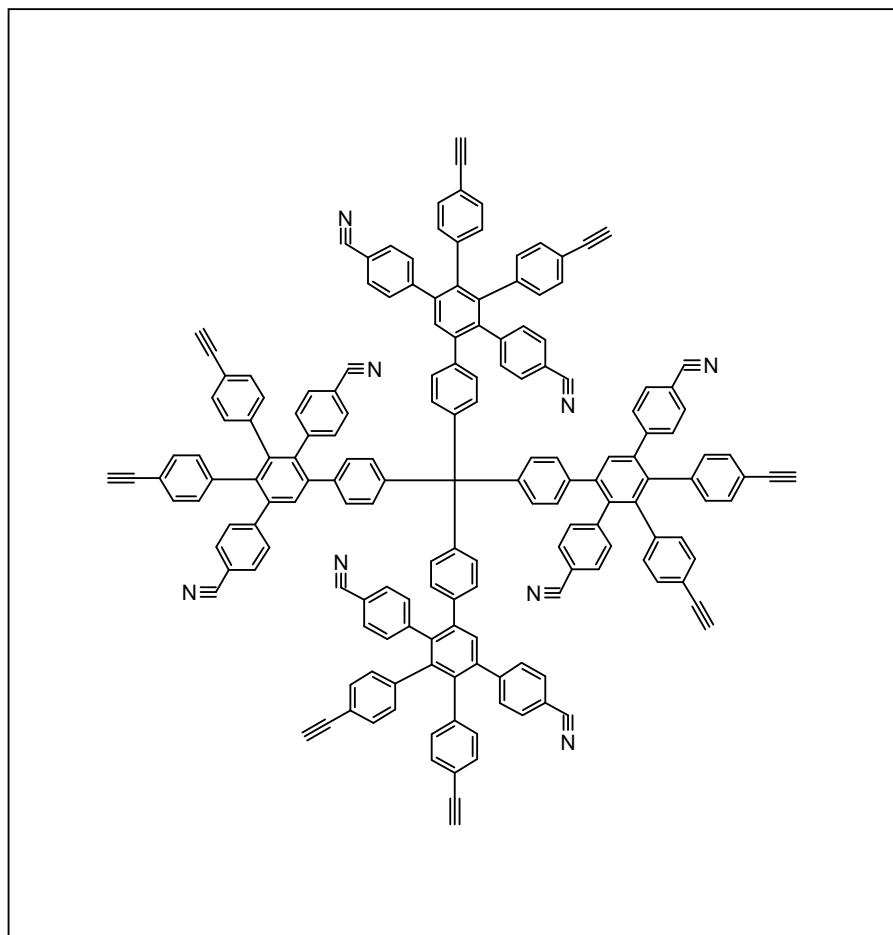
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 146.3, 145.3, 145.1, 141.3, 141.0, 140.4, 139.7, 139.4, 139.2, 132.7, 132.0, 131.5, 131.3, 129.2, 121.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 119.0, 111.0, 110.1 ( $\text{C}_{\text{CN}}$ ); 106.9, 91.6 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 3291 ( $\text{M}^+$ ), 3399 ( $\text{M}^+ + \text{Ag}$ )

**$\text{TdG}_1(\text{CN})_8(\text{Ethynyl})_8$  (27)**



In einem Schlenkrohr werden 0.080 g (0.023 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{CN})_8(\text{TiPS})_8$  in 10 ml THF gelöst. 0.053 g (0.25 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $\text{TdG}_1(\text{CN})_8(\text{TiPS})_8$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 10 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische

Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingeengt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Petrolether wird das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute:

47 mg (0.021 mmol; 93 %) als farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.57 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.49 (d, 9H,  $^3\text{J} = 8.1\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.29 – 7.21 (m, 17H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.13 – 7.06 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.95 (d, 15H,  $^3\text{J} = 8.1\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.83 – 6.69 (m, 22H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.07 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{acetylen}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

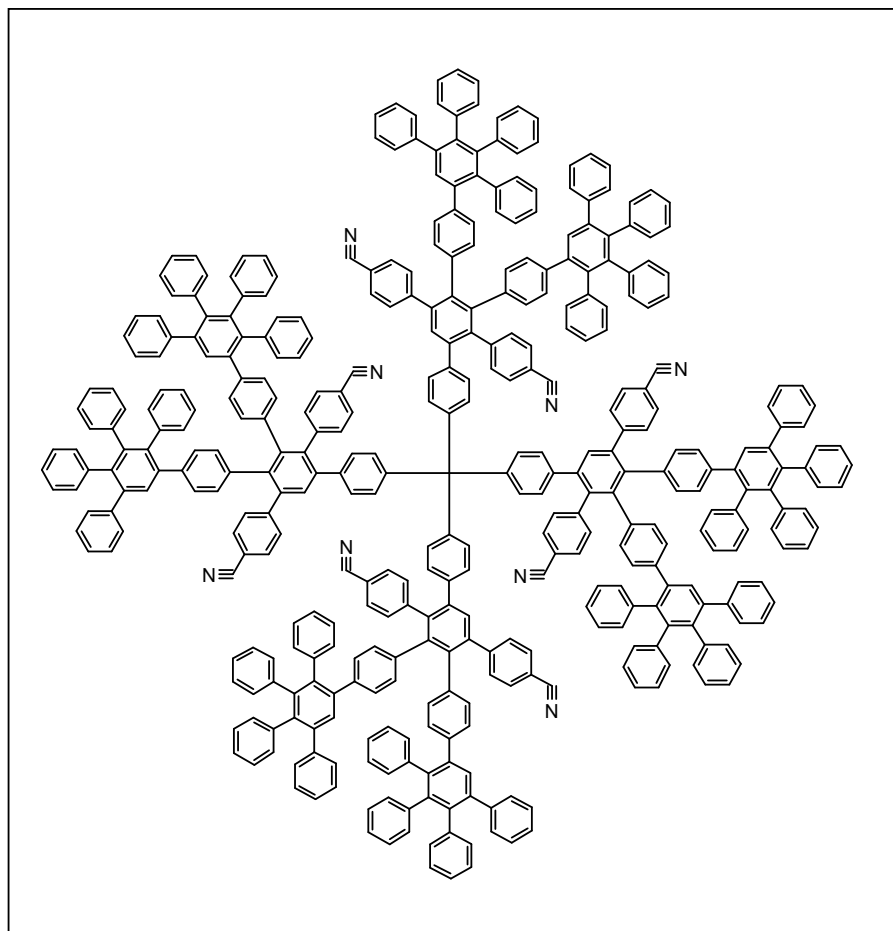
$\delta$  (ppm) = 146.1, 145.2, 145.1, 141.3, 141.0, 140.3, 140.2, 139.8, 139.0, 132.7, 132.0, 131.5, 130.9, 129.2, 120.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 119.0, 111.0, 110.1 ( $\text{C}_{\text{CN}}$ ); 83.5, 77.8 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 2280 ( $\text{M}^+\text{+K}$ ), 2312 ( $\text{M}^+\text{+2K}$ )



**$TdG_2(CN)_8(Cp)_8$  (28)**



In einem Schlenkrohr werden 26 mg (0.011 mmol)  $TdG_1(CN)_8(Ethynyl)_8$  und 401 mg (0.48 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 2ml Xylol bei 160 °C 48 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Petrolether kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

39 mg (0.076 mmol; 68 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.50 – 7.45 (m, 12H,  $H_{arom}$ ); 7.41 (s, 6H,  $H_{arom}$ ); 7.37 (s, 6H,  $H_{arom}$ ); 7.16 (m, 61H,  $H_{arom}$ ); 6.92 – 6.68 (m, 152H,  $H_{arom}$ ), 6.56 – 6.49 (m, 16H,  $H_{arom}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 142.2, 141.1, 140.8, 140.5, 140.4, 139.7, 139.5, 139.4, 137.1, 132.8, 131.8, 130.9, 129.3, 129.1, 127.9, 126.9, 125.9, 125.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 119.3 ( $\text{C}_{\text{CN}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

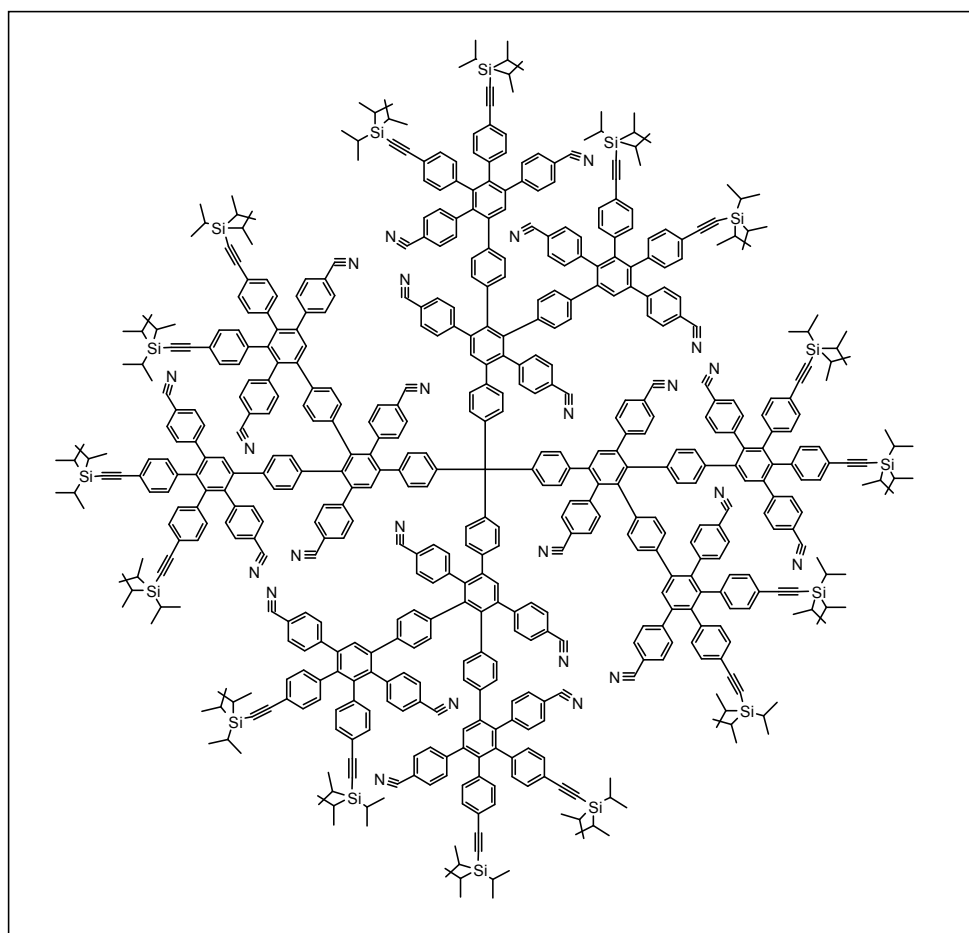
$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 5142 ( $\text{M}^+ + 2\text{Na}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{393}\text{H}_{252}\text{N}_8$ ):

Berechnet: C 92.80 % H 4.99 % N 2.20 %

Gefunden: C 89.18 % H 5.14 % N 2.57 %

**$\text{TdG}_2(\text{CN})_{24}(\text{TIPS})_{16}$**



In einem Schlenkrohr werden 20 mg (0.009 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{CN})_8(\text{Ethynyl})_8$  und 141 mg (1.7 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(4-cyanophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 160 °C 72 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Produkt erhalten werden. Zur weite-

ren Aufreinigung wird das gefällte Produkt einer Gel-Permeations-Chromatographie unterzogen.

Ausbeute:

31 mg (0.004 mmol; 41 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.50 (m, 31H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.40 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.34 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.22 (m, 44H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.12 – 7.03 (m, 36H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.91 – 6.58 (m, 97H, ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 1.09 (s, 336H,  $\text{H}_{\text{tips}}$ )

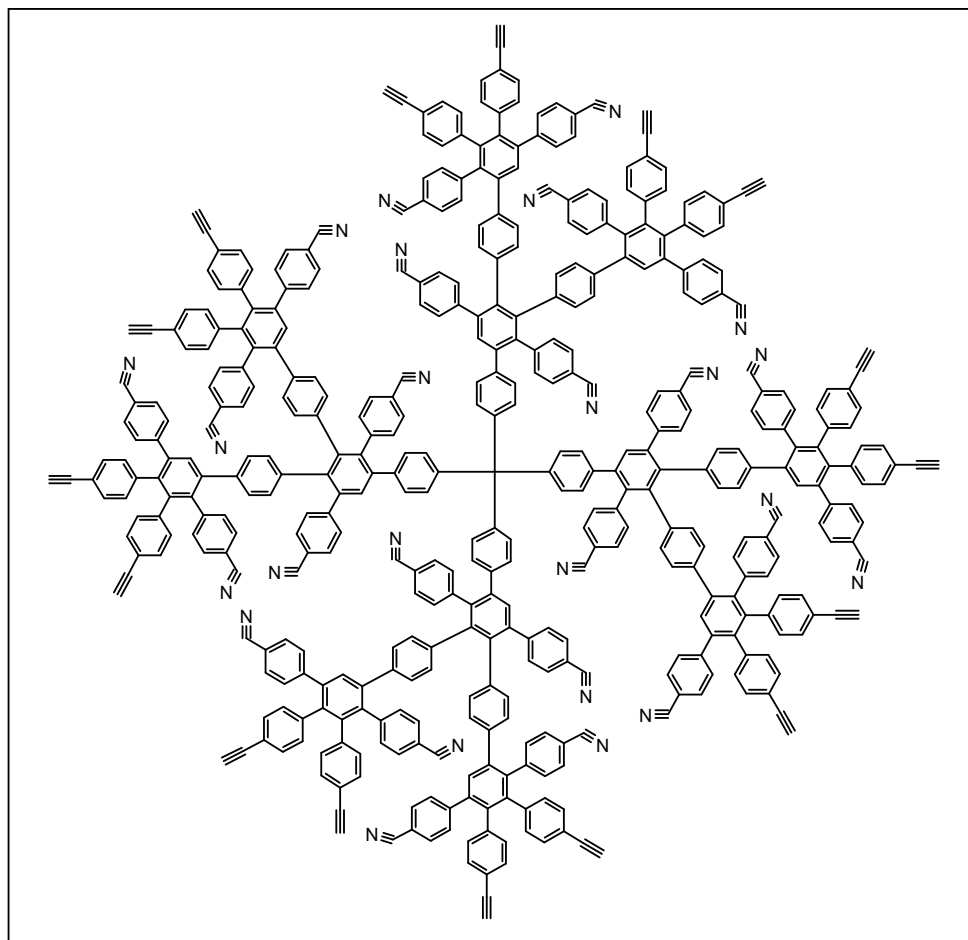
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 146.6, 145.0, 141.4, 140.8, 140.4, 139.7, 139.2, 138.7, 132.4, 131.8, 131.4, 131.2, 129.1, 121.9, 121.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 119.0, 111.1, 110.4 ( $\text{C}_{\text{CN}}$ ); 106.9, 91.6 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 8480 ( $\text{M}^+ + \text{Ag}$ )

**$TdG_2(CN)_{24}(Ethynyl)_{16}$  (29)**



In einem Schlenkrohr werden 0.049 g (0.006 mmol)  $TdG_2(CN)_{24}(TiPS)_{16}$  in 5 ml THF gelöst. 0.026 g (0.1 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $TdG_2(CN)_{24}(TiPS)_{16}$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 10 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Durch mehrmaliges Umfällen aus Petrolether wird das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute:

26 mg ( 0.004 mmol; 76 %) als farbloser Feststoff

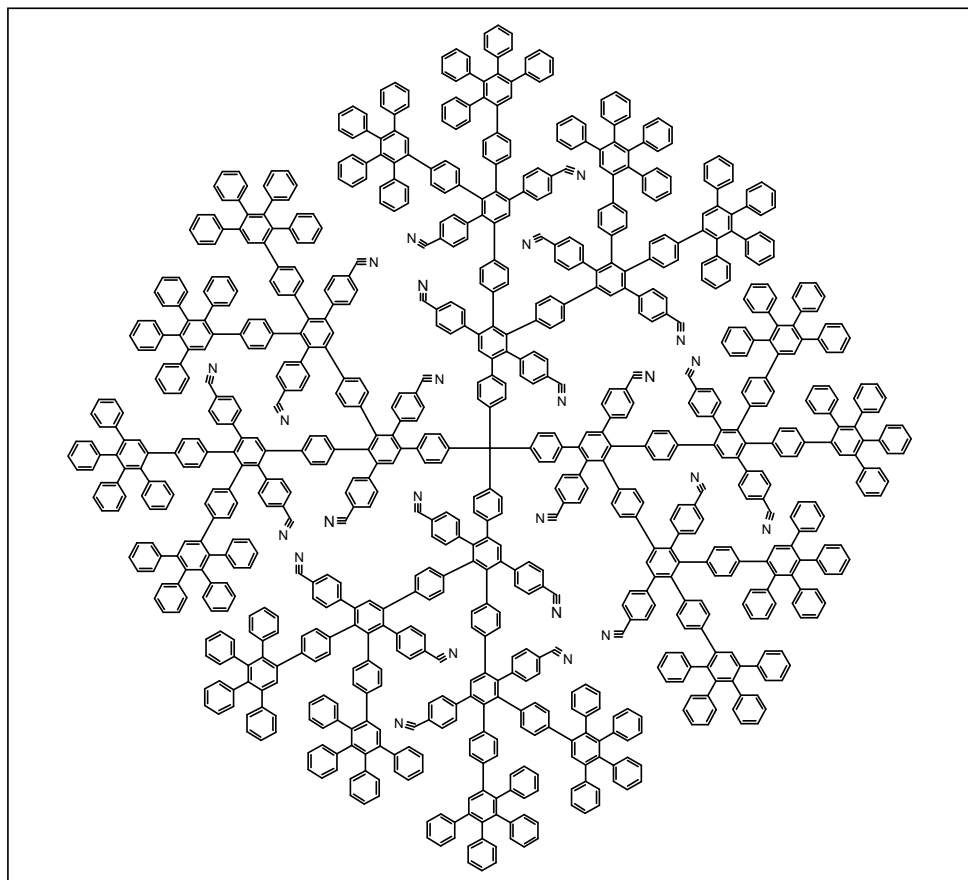
$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.49 (m, 31H,  $H_{arom}$ ); 7.42 (s, 6H,  $H_{arom}$ ); 7.36 (s, 6H,  $H_{arom}$ ); 7.23 (m, 44H,  $H_{arom}$ ); 7.12 – 7.04 (m, 36H,  $H_{arom}$ ), 6.84 – 6.59 (m, 97H,  $H_{arom}$ ); 3.07 (s, 16H,  $H_{Ethynyl}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $ue^{-1}$ ]: 6021 ( $M^+ + Ag$ )

**$TdG_3(CN)_{24}(Cp)_{16}$  (30)**



In einem Schlenkrohr werden 18 mg (0.003 mmol)  $TdG_2(CN)_{24}(Ethynyl)_{16}$  und 25 mg (0.06 mmol) Tetracyanocyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 140 °C 48 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Petrolether kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

23 mg (0.002 mmol; 64 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.49 – 7.30 (m, 62H,  $H_{arom}$ ); 7.15 (m, 133H,  $H_{arom}$ ); 6.92 – 6.43 (m, 360H,  $H_{arom}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

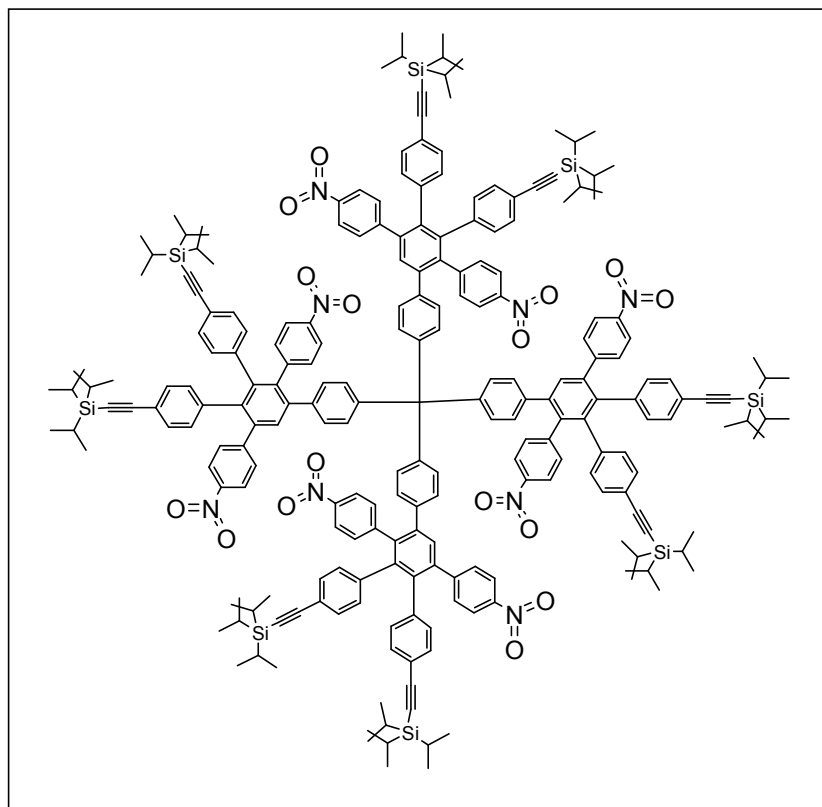
$\delta$  (ppm) = 146.6, 145.5, 142.2, 141.1, 140.8, 140.4, 139.9, 139.7, 139.4, 138.6, 137.3, 136.9, 132.5, 131.8, 130.9, 130.2, 129.3, 127.9, 127.1, 126.8, 126.6, 125.9, 125.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 119.16, 110.6, 109.9 ( $\text{C}_{\text{CN}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 11838 ( $\text{M}^+ + \text{Ag}$ ), 10658 ( $3/4 \text{M}^+ + \text{Ag}$ )

### 3.4.2 Nitro-funktionalisierte Polyphenylendendrimere

#### $TdG_1(NO_2)_8(TIPS)_8$



In einem Schlenkrohr werden 30 mg (0.07 mmol) Td-Kern und 721 mg (0.84 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(4-nitrophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 4 ml Xylol bei 150 °C 72 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Produkt erhalten werden.

#### Ausbeute:

215 mg ( 0.06 mmol; 83 %) als farbloser Feststoff

#### Schmelzpunkt:

> 300 °C

#### $^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz, $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.10 (d, 6H,  $^3J = 8.76\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 8.05 (d, 6H,  $^3J = 8.43\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.76 (d, 6H,  $^3J = 8.51\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.54 (s, 4H,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.38 (m, 18H,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.11 (d, 6H,  $^3J = 8.03\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.06 (d, 6H,  $^3J = 7.85\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 6.87 (m, 22H,  $H_{\text{arom}}$ ); 6.63 (d, 6H,  $^3J = 8.13\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 1.07 (s, 168H,  $H_{\text{TIPS}}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 148.8 , 147.4, 146.2, 145.2, 141.9, 141.1, 140.1, 139.9, 139.2, 138.1, 132.8, 131.7, 130.3, 129.5, 123.6, 122.4, 120.1, 119.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 83.8, 77.5 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.7, 11.5 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

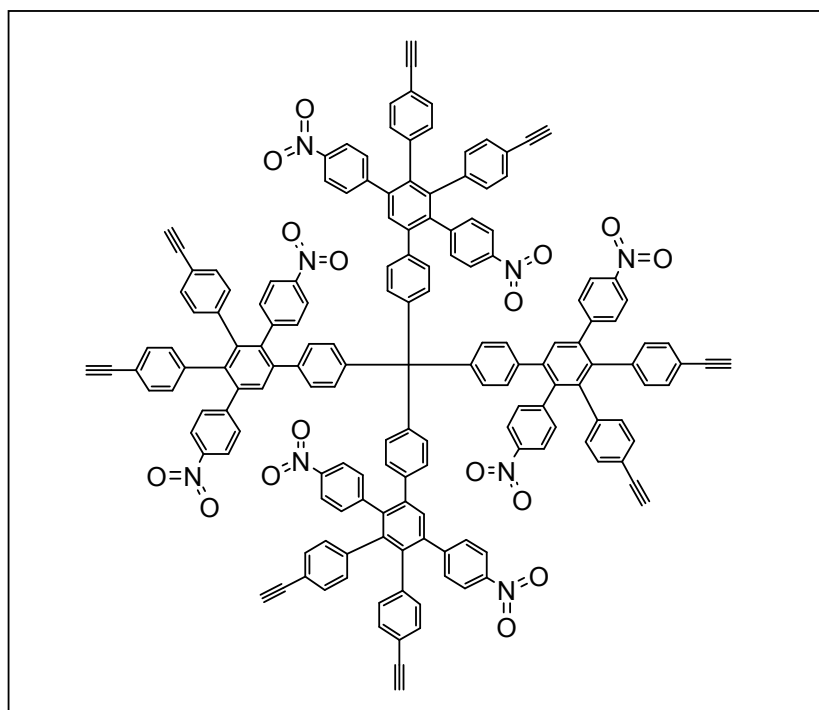
$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 3756 ( $\text{M}^+ + \text{Ag}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{233}\text{H}_{252}\text{O}_{16}\text{N}_8\text{Si}_8$ ):

Berechnet: C 76.77 % H 6.97 % N 3.07 %

Gefunden: C 67.13 % H 6.58 % N 3.32 %

**$\text{TdG}_1(\text{NO}_2)_8(\text{Ethynyl})_8$  (23)**



In einem Schlenkrohr werden 0.215 g (0.06 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{NO}_2)_8(\text{TiPS})_8$  in 10 ml THF gelöst. 0.136 g (0.52 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $\text{TdG}_1(\text{NO}_2)_8(\text{TiPS})_8$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 10 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Durch mehrmaliges Umfällen aus Petrolether wird das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute:

124 mg ( 0.052 mmol; 88 %) als farbloser Feststoff



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.96 (d, 8H,  $^3\text{J} = 8.79\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.67 (d, 6H,  $^3\text{J} = 8.78\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.49 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.30 (d, 8H,  $^3\text{J} = 8.78\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.03 (d, 8H,  $^3\text{J} = 8.20\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.98 (d, 6H,  $^3\text{J} = 8.19\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.89 (d, 8H,  $^3\text{J} = 8.73\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.80 (m, 24H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.58 (d, 8H,  $^3\text{J} = 8.41\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 2.99 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{acetylen}}$ )

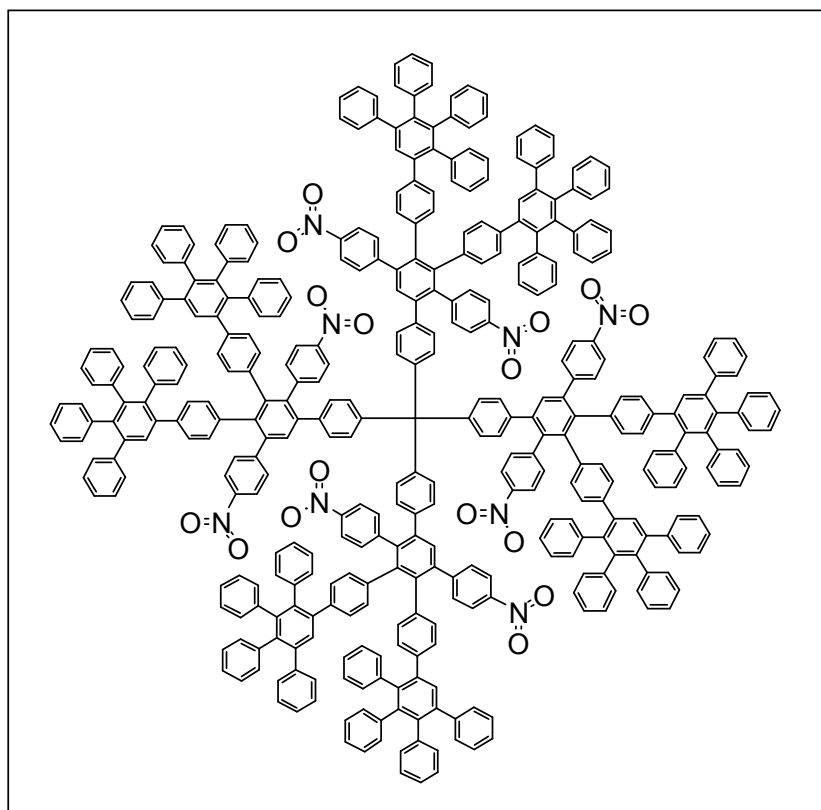
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 148.2, 147.4, 147.1, 146.3, 145.2, 141.3, 141.1, 140.1, 139.7, 139.2, 138.8, 132.8, 131.7, 131.1, 130.8, 129.2, 123.4, 122.4, 120.7, 120.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 83.4, 77.9 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 2502 ( $\text{M}^+ + \text{Ag}$ )

**$\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_8(\text{Cp})_8$  (24)**



In einem Schlenkrohr werden 20 mg (0.008 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{NO}_2)_8(\text{Ethynyl})_8$  und 33 mg (0.01 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 1.5ml Xylol bei 150 °C 72 Stunde lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

37 mg ( 0.007 mmol; 84 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.04 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8.70Hz, H<sub>arom</sub>); 7.73 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8.39Hz, H<sub>arom</sub>); 7.50 (s, 4H, H<sub>arom</sub>); 7.39 (s, 4H, H<sub>arom</sub>); 7.35 (s, 6H, H<sub>arom</sub>); 7.29 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8.69Hz, H<sub>arom</sub>); 7.14 (m, 42H, H<sub>arom</sub>); 6.91 – 6.73 (m, 158H, H<sub>arom</sub>); 6.63 – 6.52 (m, 24H, H<sub>arom</sub>)

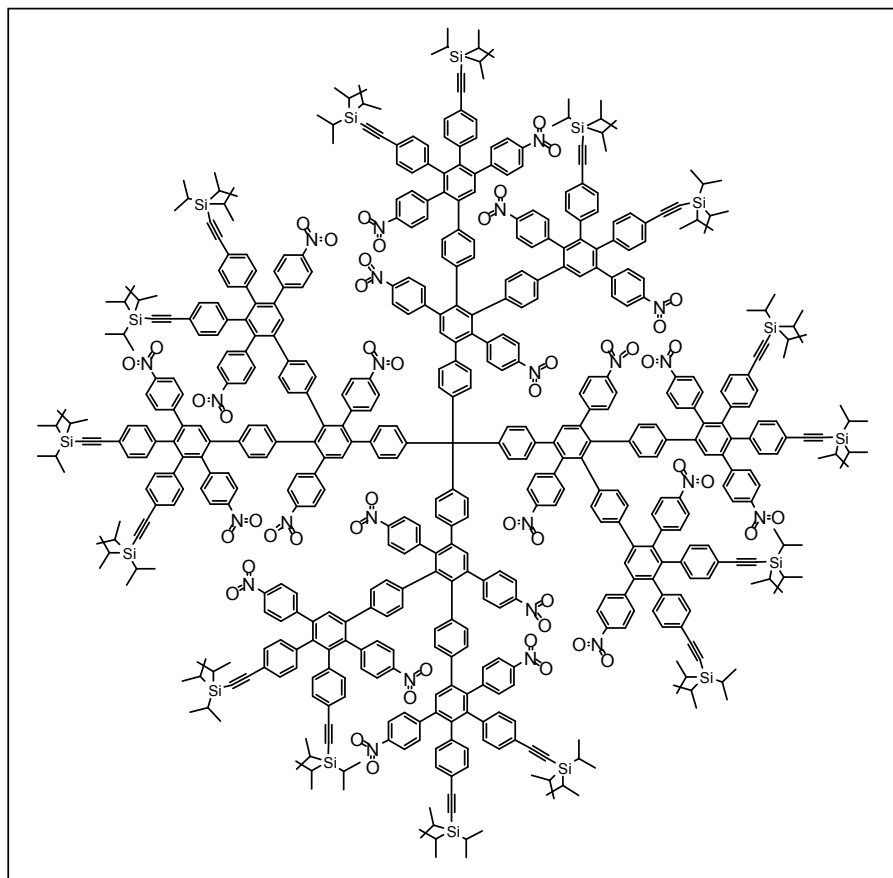
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 148.8, 147.9, 146.7, 145.9, 145.0, 142.1, 141.6, 141.1, 140.8, 140.4, 140.0, 139.7, 139.5, 139.0, 138.8, 137.2, 136.9, 132.9, 131.8, 131.1, 130.7, 130.2, 129.1, 127.9, 127.1, 126.8, 126.6, 125.9, 125.6, 123.2, 122.3 (C<sub>arom</sub>)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue<sup>-1</sup>]: 5354 (M<sup>+</sup>+Ag)

**$TdG_2(NO_2)_{24}(TiPS)_{16}$**



In einem Schlenkrohr werden 50 mg (0.02 mmol)  $TdG_1(NO_2)_8(Ethynyl)_8$  und 417 mg (0.5 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(4-cyanophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 2.5 ml Xylol bei 150 °C 48 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Roh-Produkt erhalten werden. Der erhaltene verunreinigte Dendrimer wird säulenchromatographisch isoliert (Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether 2:1).

Ausbeute:

78 mg ( 0.008 mmol; 43 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.05 (m, 30H,  $H_{arom}$ ); 7.75 (m, 27H,  $H_{arom}$ ); 7.51 (s, 6H,  $H_{arom}$ ); 7.29 (m, 38H,  $H_{arom}$ ); 7.09 (d, 19H,  $^3J = 8.12$ Hz,  $H_{arom}$ ), 7.04 (d, 17H,  $^3J = 7.71$ Hz,  $H_{arom}$ ); 6.93 – 6.61 (m, 106H,  $H_{arom}$ ); 1.08 (s, 336H,  $H_{tips}$ )

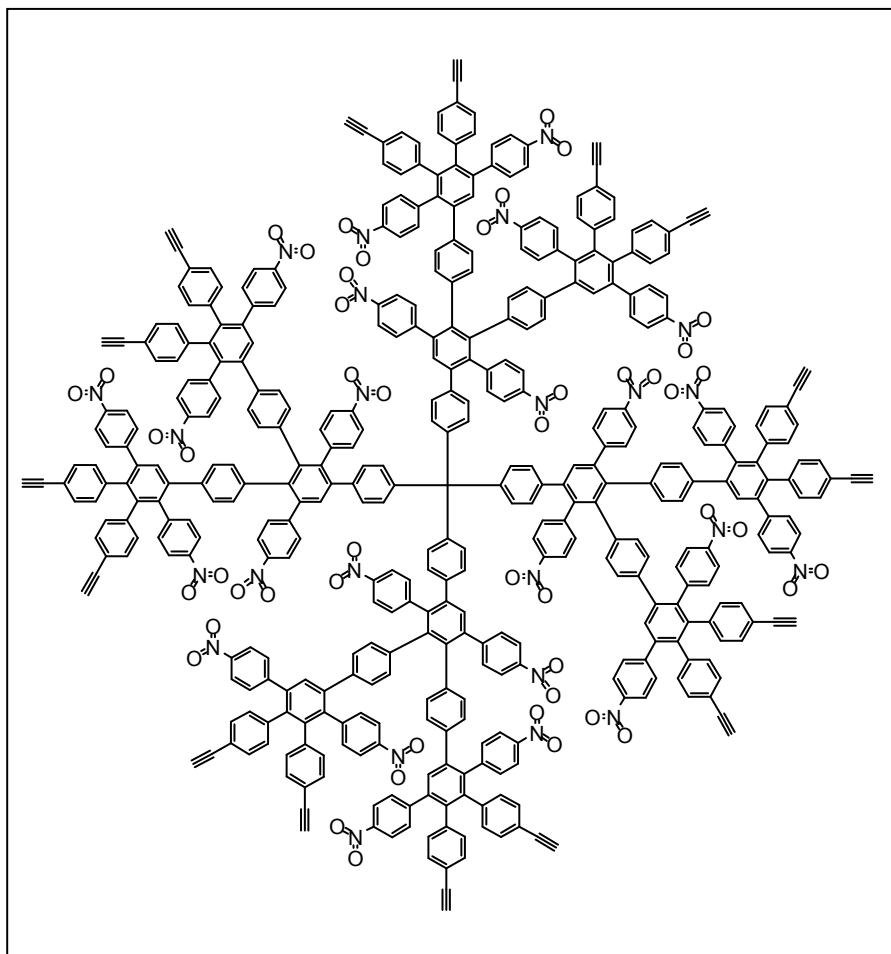
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 156.7, 147.4, 137.3, 132.4, 131.9, 131.3, 129.8, 129.6, 126.0, 125.2, 125.0, 123.7, 121.9, 114.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 106.5, 93.8 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 8852 ( $\text{M}^+$ )

**$\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_{24}(\text{Ethynyl})_{16}$  (25)**



In einem Schlenkrohr werden 0.058 g (0.006 mmol)  $\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_{24}(\text{TiPS})_{16}$  in 10 ml THF gelöst. 0.029 g (0.1 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_{24}(\text{TiPS})_{16}$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 10 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Petrolether wird das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute:

38 mg ( 0.0058 mmol; 90 %) als farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.04 (m, 26H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.73 (m, 24H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.51 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.39 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.32 (m, 30H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.09 (d, 18H,  $^3\text{J} = 8.19 \text{ Hz } \text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.04 (d, 18H,  $^3\text{J} = 7.54 \text{ Hz } \text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.92 – 6.59 (m, 112H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.06 (s, 16H,  $\text{H}_{\text{Ethinyl}}$ )

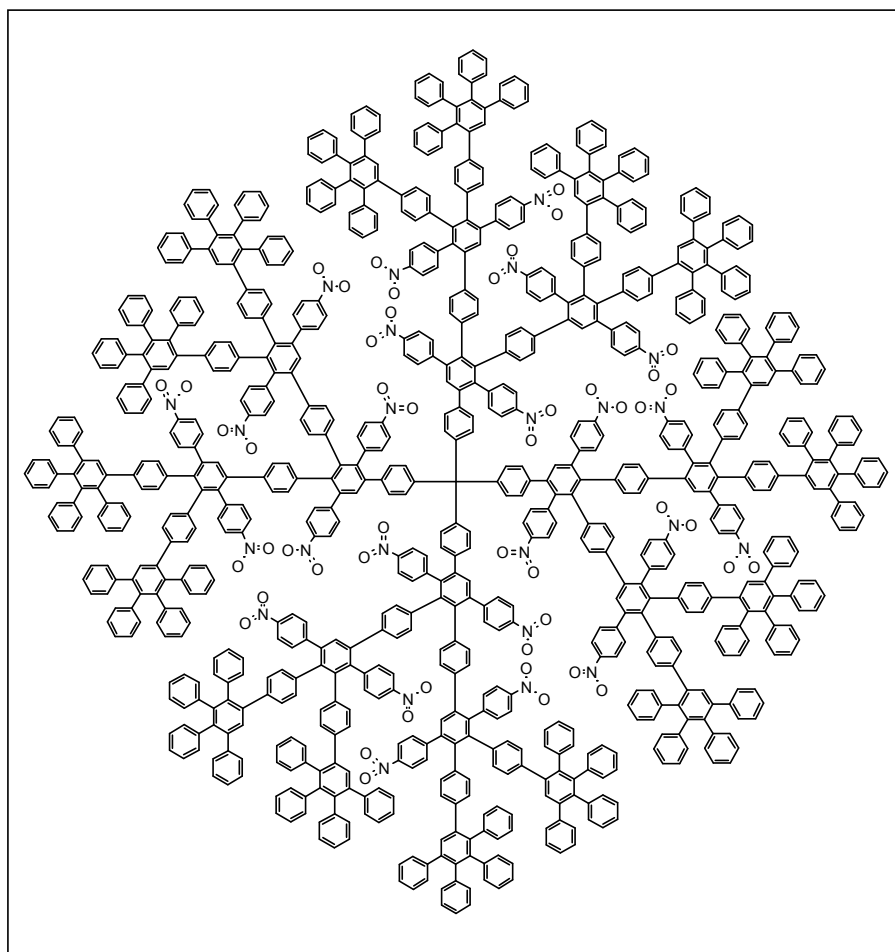
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 148.6, 148.1, 147.8, 147.1, 146.3, 145.1, 141.4, 140.8, 140.1, 139.7, 139.4, 139.3, 139.0, 138.9, 138.2, 132.6, 131.6, 131.4, 131.2, 131.0, 129.2, 123.4, 123.2, 122.5, 120.7, 129.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 83.4, 77.9 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 6386 ( $\text{M}^+ + \text{K}$ )

**$\text{TdG}_3(\text{NO}_2)_{24}(\text{Cp})_{16}$  (26)**



In einem Schlenkrohr werden 20 mg (0.003 mmol)  $\text{TdG}_2(\text{NO}_2)_{24}(\text{Ethinyl})_{16}$  und 25 mg (0.06 mmol) Tetracyanocyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 160 °C 4 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Petrolether kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

28 mg (0.0023 mmol; 74 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.94 (m, 25H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.63 (m, 25H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.41 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.29 – 7.03 (m, 138H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.83 – 6.38 (m, 355H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

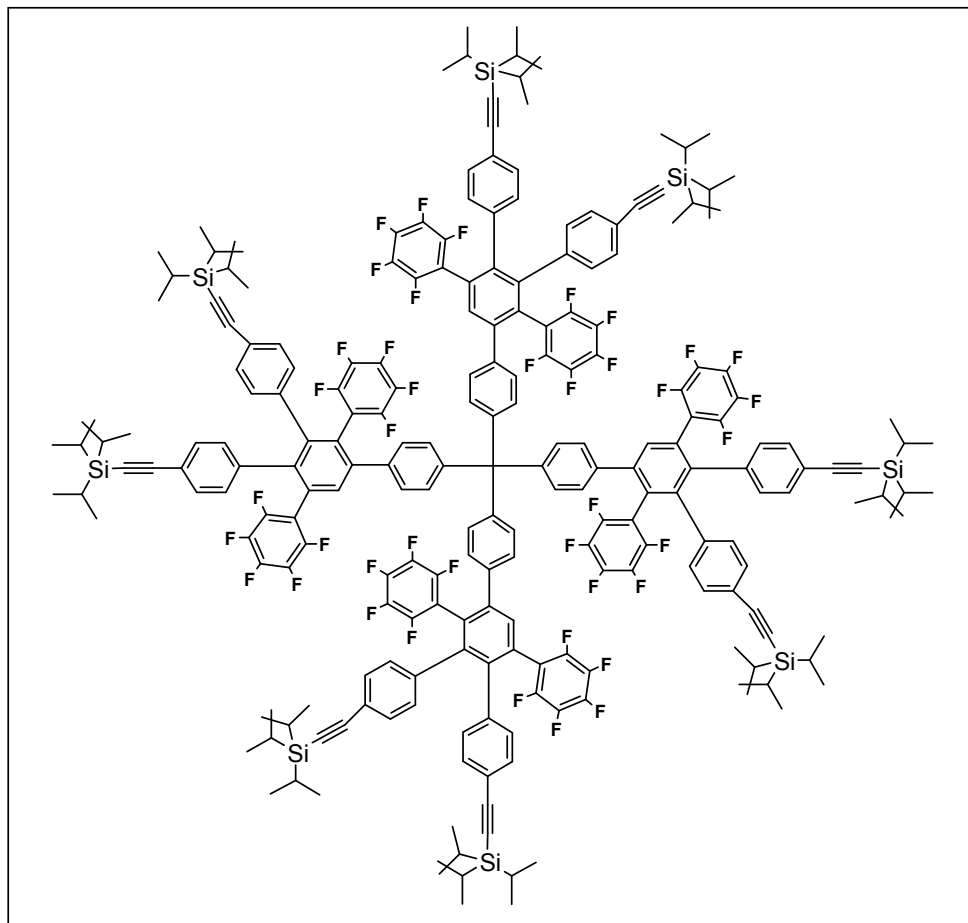
$\delta$  (ppm) = 147.7, 146.7, 146.1, 142.2, 142.1, 141.1, 140.8, 140.5, 140.4, 139.7, 139.5, 131.8, 131.1, 130.3, 129.4, 129.2, 129.1, 127.9, 127.2, 125.9, 125.7, 123.3, 122.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 12115 ( $\text{M}^+ + \text{Ag}$ )

### 3.4.3 Perfluorierte Polyphenylendendrimere

#### TdG<sub>1</sub>F<sub>40</sub>(TIPS)<sub>8</sub>



In einem Schlenkrohr werden 15 mg (0.03 mmol) Td-Kern und 222 mg (0.24 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-bis(pentafluorophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 160 °C 48 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Produkt erhalten werden.

#### Ausbeute:

39.5 mg ( 0.009 mmol; 29 %) als farbloser Feststoff

#### Schmelzpunkt:

> 300 °C

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.51 (s, 4H, H<sub>arom</sub>); 7.36 (m, 3H, H<sub>arom</sub>); 7.15 (m, 16H, H<sub>arom</sub>); 7.05 (m, 8H, H<sub>arom</sub>); 6.92 (m, 20H, H<sub>arom</sub>); 6.82 (m, 3H, H<sub>arom</sub>); 1.09 (s, 168, H<sub>tips</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 144.8, 144.7, 144.1, 142.1, 141.9, 140.6, 137.5, 137.1, 136.7, 130.4, 129.8, 128.9, 128.6, 127.2, 126.9, 126.1, 121.6, 114.3, 113.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 105.6, 90.7 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

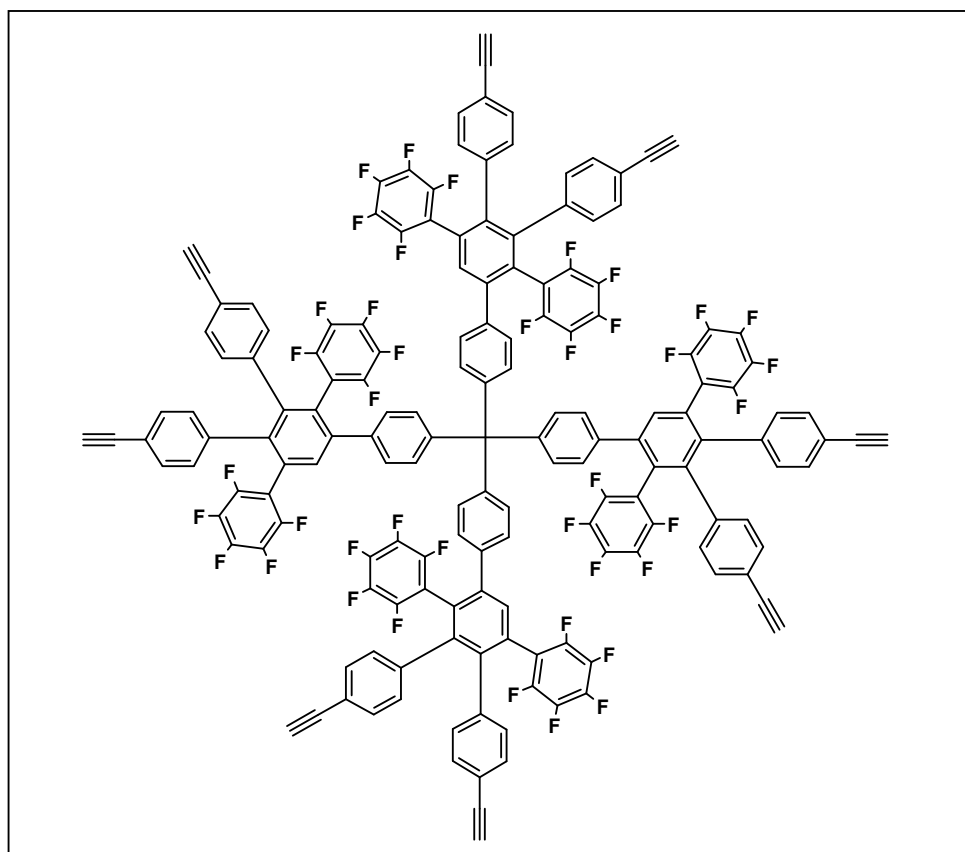
$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (474MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = -136.9, -138.9, -153.9, -161.9, -162.6 ( $\text{F}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 4114 ( $\text{M}^+ + \text{Ag}$ ), 3215 ( $3/4 \text{M}^+ + \text{Ag}$ ), 3323 ( $3/4 \text{M}^+ + \text{Ag}$ )

***TdG<sub>1</sub>F<sub>40</sub>(Ethynyl)<sub>8</sub> (31)***



In einem Schlenkrohr werden 0.031 g (0.008 mmol) TdG<sub>1</sub>F<sub>40</sub>(TiPS)<sub>8</sub> in 10 ml THF gelöst. 0.018 g (0.07 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von TdG<sub>1</sub>F<sub>40</sub>(TiPS)<sub>8</sub> getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 1 Stunde wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Petrolether wird das farblose Produkt erhalten.



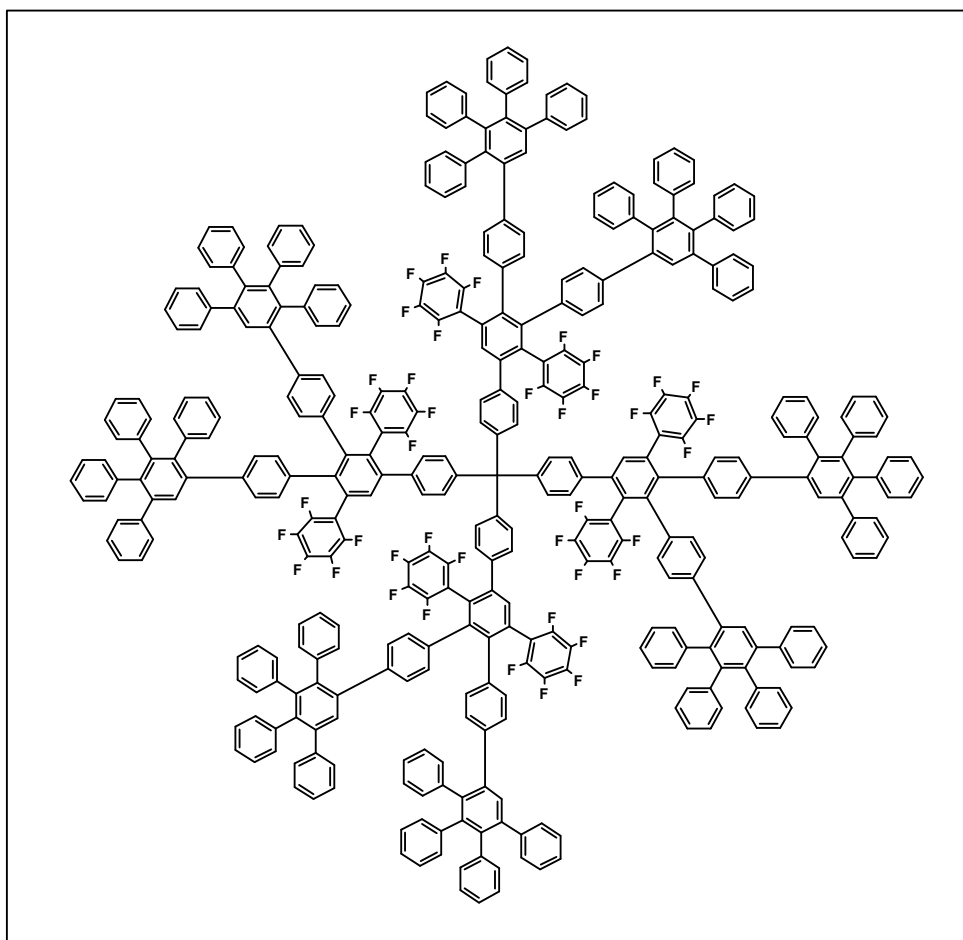
Ausbeute:

22 mg (0.008 mmol; 100 %) als farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.53 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.34 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.13 (m, 24H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.92 (m, 20H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  
3.07 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{acetylen}}$ )

**$\text{TdG}_2\text{F}_{40}(\text{Cp})_8$  (32)**



In einem Schlenkrohr werden 17.2 mg (0.006 mmol)  $\text{TdG}_1\text{F}_{40}(\text{Ethinyl})_8$  und 25 mg (0.06 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 1.5ml Xylol bei 150 °C 24 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Petrolether kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

12 mg ( 0.002 mmol; 34 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (500MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.35 (d, 1H,  $^3\text{J} = 8.34\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.06 (t, 2H,  $^3\text{J} = 8.83\text{Hz}$ ,  $^3\text{J} = 7.26\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.97 (d, 1H,  $^3\text{J} = 7.29\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.83 (d, 2H,  $^3\text{J} = 7.99\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.79 – 7.29 (m, 42H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.24 (s, 10H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.12 (m, 61H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.89 – 6.53 (m, 130H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.46 (d, 2H,  $^3\text{J} = 8.26\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 144.1, 143.8, 141.0, 139.9, 139.7, 139.3, 139.1, 138.6, 138.4, 135.5, 135.3, 134.9, 130.7, 130.2, 129.1, 128.2, 126.8, 126.0, 125.7, 125.5, 124.8, 124.7, 124.5, 114.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

$^{19}\text{F-NMR-Spektrum}$ (474MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = -137.8, -139.7, -142.8, -155.2, -163.0, -163.8, -164.1 ( $\text{F}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

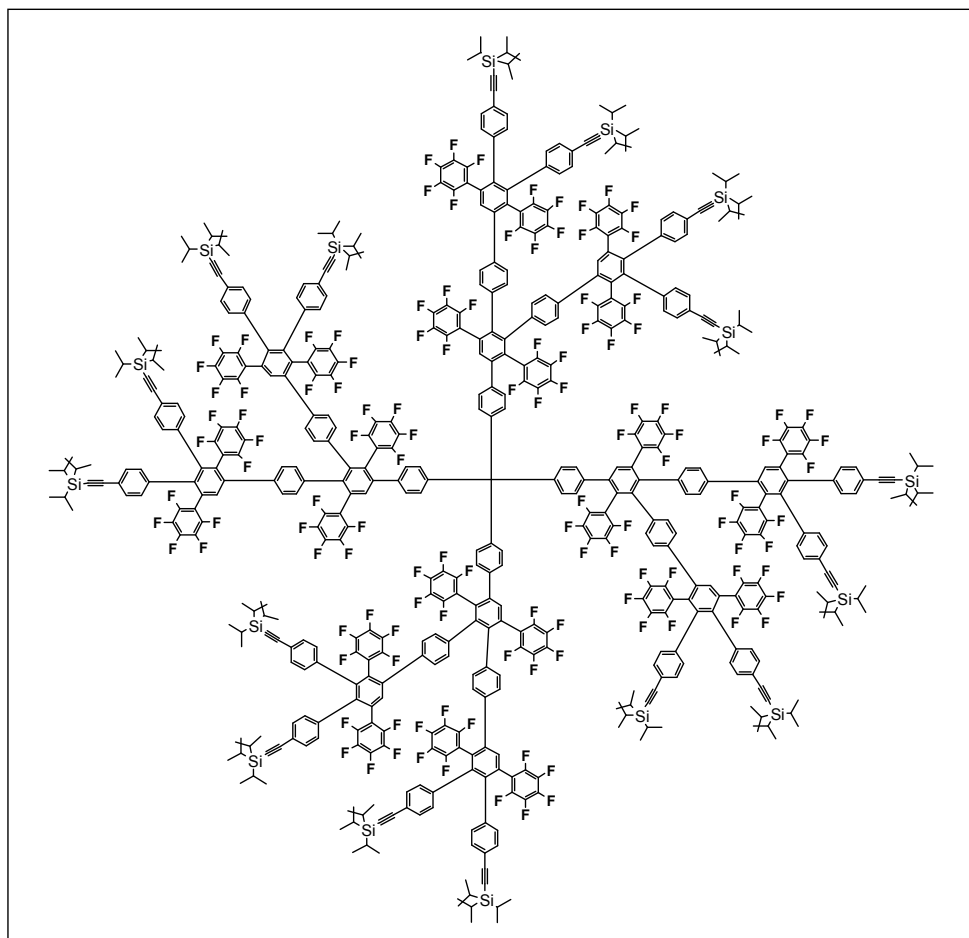
m/z [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 5652 ( $\text{M}^+\text{+K}$ ), 5680 ( $\text{M}^+\text{+2K}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{385}\text{H}_{220}\text{F}_{40}$ ):

Berechnet: C 82.49 % H 3.96 %

Gefunden: C 80.90 % H 4.63 %

**TdG<sub>2</sub>F<sub>120</sub>(TiPS)<sub>16</sub>**



In einem Schlenkrohr werden 11 mg (0.004 mmol) TdG<sub>1</sub>F<sub>40</sub>(Ethynyl)<sub>8</sub> und 57 mg (0.06 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-bis(pentafluorophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol und 0.1ml THF bei 160 °C 4d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung kann das farblose Roh-Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

30 mg (0.003 mmol; 77 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.05 (m, 30H, H<sub>arom</sub>); 7.75 (m, 27H, H<sub>arom</sub>); 7.51 (s, 6H, H<sub>arom</sub>); 7.29 (m, 38H, H<sub>arom</sub>); 7.09 (d, 19H, <sup>3</sup>J = 8.12Hz, H<sub>arom</sub>), 7.04 (d, 17H, <sup>3</sup>J = 7.71Hz, H<sub>arom</sub>); 6.93 – 6.61 (m, 106H, H<sub>arom</sub>); 1.08 (s, 336H, H<sub>tips</sub>)

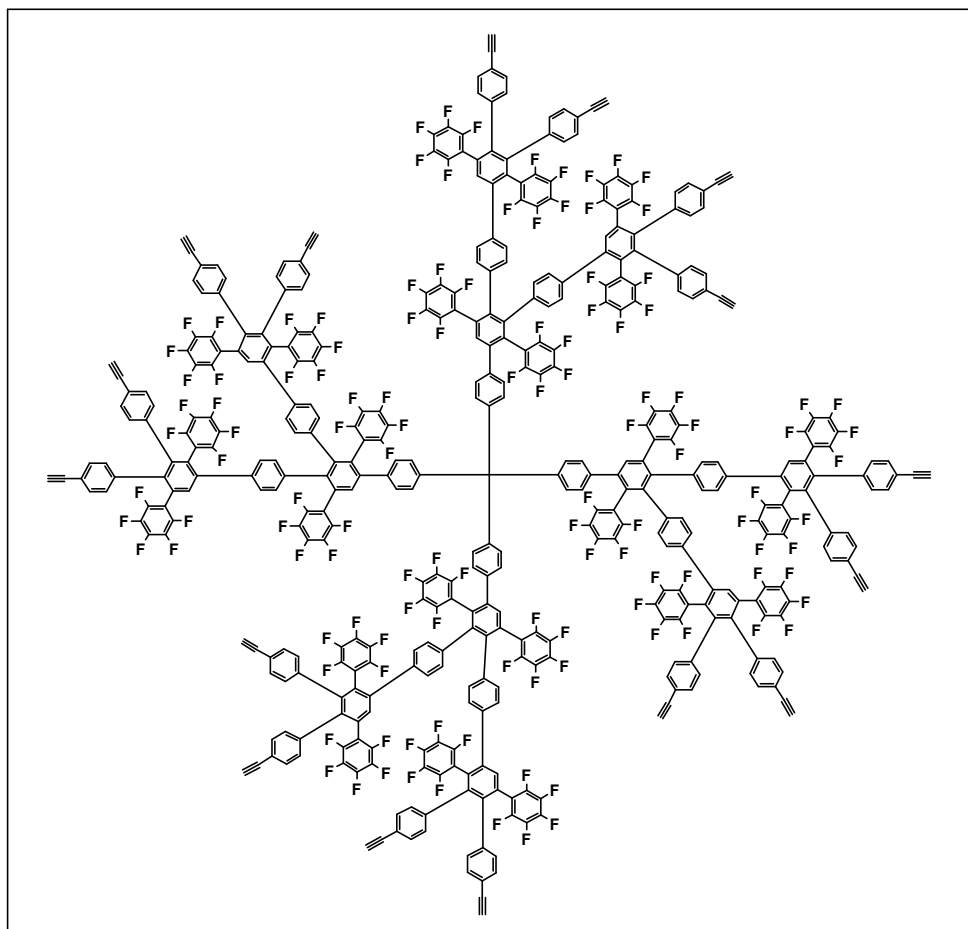
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 141.1, 139.3, 136.5, 134.5, 134.0, 132.7, 132.1, 132.0, 130.5, 127.9, 127.7, 126.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 108.4, 106.8, 98.8 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ) 18.7, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum(474MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = -136.7, -137.4, -138.8, -142.1, -152.5, -153.9, -161.1, -161.9, -162.7 ( $\text{F}_{\text{arom}}$ )

**$\text{TdG}_2\text{F}_{140}(\text{Ethynyl})_{16}$  (33)**



In einem Schlenkrohr werden 0.055 g (0.006 mmol)  $\text{TdG}_2\text{F}_{120}(\text{TiPS})_{16}$  in 10 ml THF gelöst. 0.025 g (0.15 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $\text{TdG}_2\text{F}_{120}(\text{TiPS})_{16}$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 1 Stunde wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt.

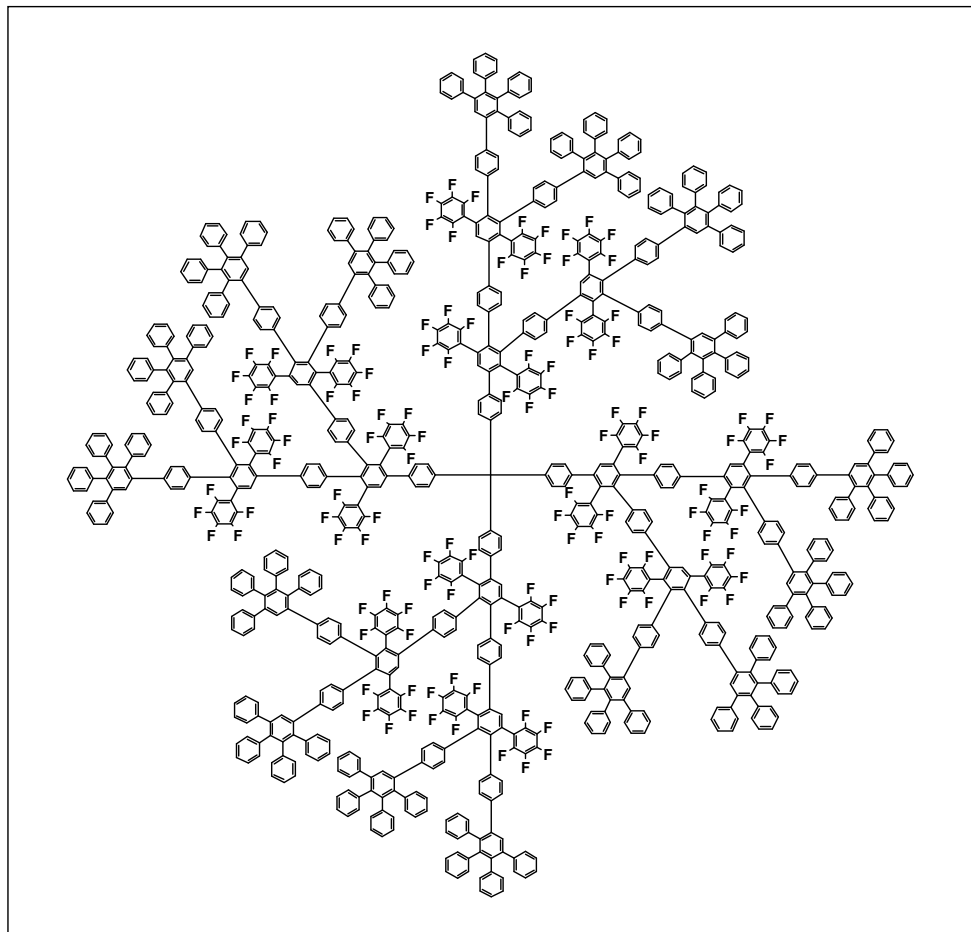
Ausbeute:

12 mg (0.002 mmol; 30 %) als farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR-Spektrum (250MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 7.92 (m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.69 (m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.42 (m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.26 (m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.09 (m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.81 (m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.03 (s,  $\text{H}_{\text{Ethinyl}}$ )

**$\text{TdG}_3\text{F}_{140}(\text{Cp})_{16}$  (34)**



In einem Schlenkrohr werden 13 mg (0.002 mmol)  $\text{TdG}_2\text{F}_{140}(\text{Ethinyl})_{16}$  und 16 mg (0.04 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 3 ml Xylol und 0.2ml THF bei 160 °C 5 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

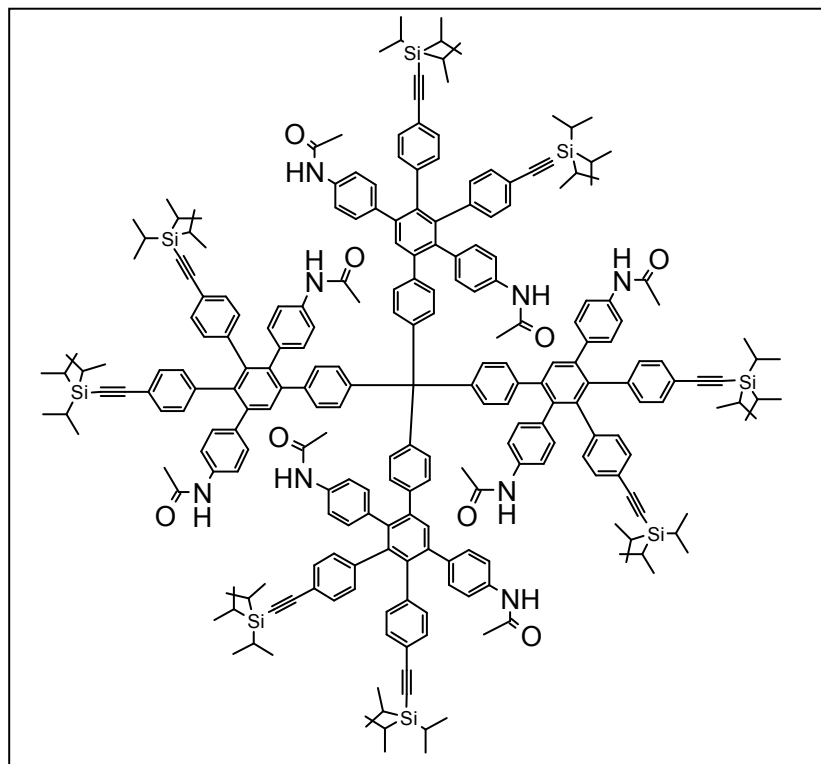
15 mg ( 0.001 mmol; 52 %) als farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR-Spektrum (300MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 7.56 – 7.05 (m, 202H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.98 – 6.64 (m, 258H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ )

### 3.4.4 Acetamid-funktionalisierte Polyphenylendendrimere

#### $TdG_1(NHCOCH_3)_8(TiPS)_8$



In einem Schlenkrohr werden 13 mg (0.03 mmol) Td-Kern und 161 mg (0.2 mmol) 3,4-Bis(4-triisopropylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(4-acetamidophenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 160 °C 72 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Petrolether kann das farblose Produkt erhalten werden.

#### Ausbeute:

109 mg ( 0.029 mmol; 97 %) als farbloser Feststoff

#### Schmelzpunkt:

> 300 °C

#### $^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz, $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.39 (d, 18H,  $^3J = 7.9$ Hz,  $H_{arom}$ ); 7.30 (d, 24H,  $^3J = 8.2$ Hz,  $H_{arom}$ ); 7.22 (s, 8H,  $H_{NH}$ ); 7.18 (d, 19H,  $^3J = 7.9$ Hz,  $H_{arom}$ ); 6.91 (d, 23H,  $^3J = 8.2$ Hz,  $H_{arom}$ ); 2.11 (s, 24H,  $H_{methyl}$ ); 1.12 (s, 168H,  $H_{tips}$ )

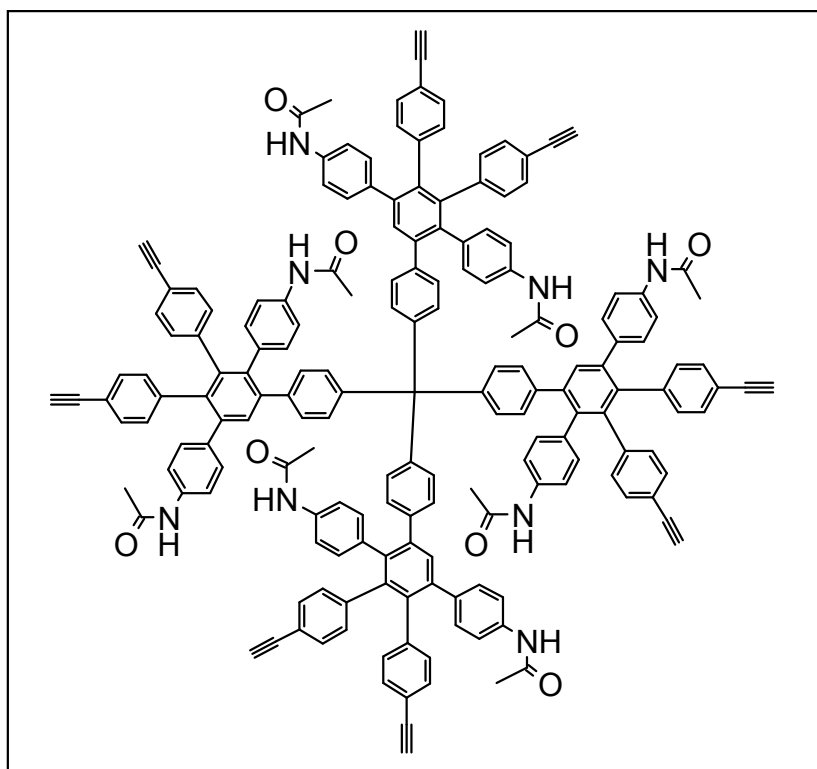
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 168.4 (NH-C=O); 160.7, 158.6, 153.4, 152.5, 149.2, 147.6, 145.2, 142.1, 140.1, 139.9, 138.1, 133.6, 132.0, 131.1, 129.6, 124.1, 119.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 106.2, 91.3 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 25.2 ( $\text{C}_{\text{methyl}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 3849 ( $\text{M}^+ + \text{Na}$ )

**$\text{TdG}_1(\text{NHCOCH}_3)_8(\text{Ethynyl})_8$  (62)**



In einem Schlenkrohr werden 0.129 g (0.03 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{NHCOCH}_3)_8(\text{TiPS})_8$  in 10 ml THF gelöst. 0.079 g (0.3 mmol) TBAF werden separat in 3 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $\text{TdG}_1(\text{NHCOCH}_3)_8(\text{TiPS})_8$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 1 Stunde wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Petrolether wird das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute:

71 mg (0.028 mmol; 93 %) als farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.37 (d, 18H,  $^3\text{J} = 7.9\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.25 (d, 24H,  $^3\text{J} = 8.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.22 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{NH}}$ ); 7.19 (d, 19H,  $^3\text{J} = 7.9\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.87 (d, 23H,  $^3\text{J} = 8.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 2.99 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{acetylen}}$ ); 2.11 (s, 24H,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ )

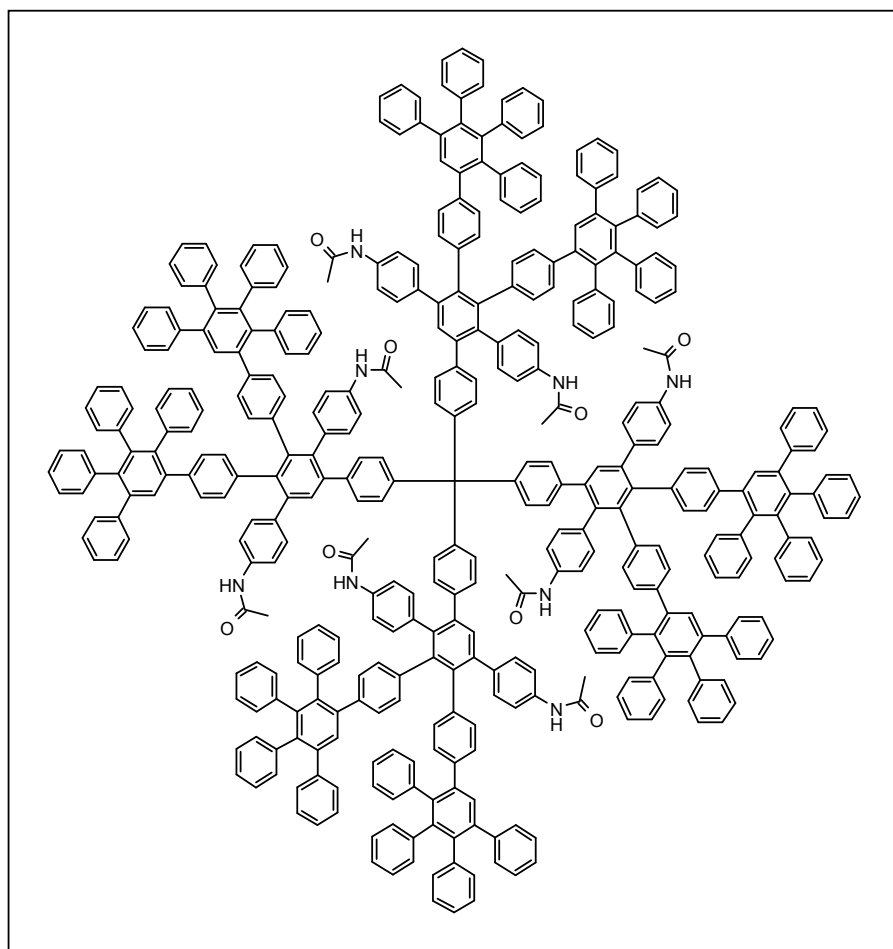
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 168.1 ( $\text{NH-C=O}$ ); 160.7, 158.6, 152.9, 152.8, 151.2, 149.2, 147.6, 145.2, 142.1, 140.1, 139.9, 138.4, 133.6, 132.0, 131.8, 129.7, 124.1, 119.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 83.2, 78.3 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 25.4 ( $\text{C}_{\text{methyl}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 2493 ( $\text{M}^+$ ), 2515 ( $\text{M}^+ + \text{Na}$ )

**$\text{TdG}_2(\text{NHCOCH}_3)_8(\text{Cp})_8$  (63)**



In einem Schlenkrohr werden 71 mg (0.028 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{NHCOCH}_3)_8(\text{Ethynyl})_8$  und 131 mg (0.34 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 160 °C 5 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingengt und der Rückstand



in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

53 mg ( 0.01 mmol; 34 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.32 (m, 24H, H<sub>arom</sub>); 7.29 (m, 14H, H<sub>arom</sub>); 7.23 (m, 24H, H<sub>arom</sub>); 7.18 (m, 39H, H<sub>arom</sub>); 7.14 (m, 24H, H<sub>arom</sub>); 7.10 (m, 14H, H<sub>arom</sub>); 7.06 (m, 26H, H<sub>arom</sub>); 6.99 – 6.96 (m, 52H, H<sub>arom</sub>); 6.90 (m, 24H, H<sub>arom</sub>); 6.79 (m, 24H, H<sub>arom</sub>); 2.24 (s, 24H, H<sub>methyl</sub>)

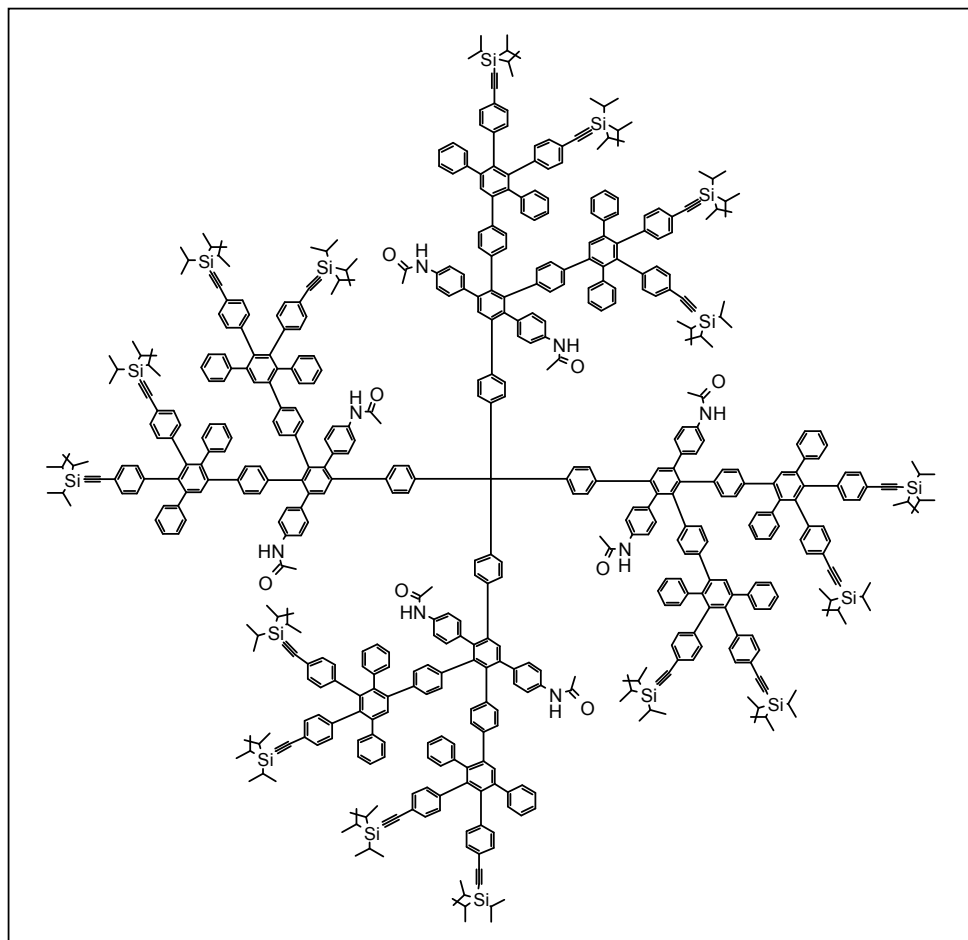
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 167.9 (NH-C=O); 161.2, 158.9, 152.6, 152.1, 151.2, 148.9, 147.8, 146.7, 145.9, 145.0, 142.1, 141.6, 141.3, 140.8, 140.4, 140.0, 139.7, 139.5, 139.0, 138.8, 137.2, 136.9, 132.9, 131.8, 131.1, 130.7, 130.2, 129.1, 127.9, 126.8, 126.6, 125.9, 125.6, 123.2, 122.3 (C<sub>arom</sub>); 25.1 (C<sub>methyl</sub>)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue<sup>-1</sup>]: 5366 (M<sup>+</sup>+Na), 3937 (1/2 M<sup>+</sup>)

**$TdG_2(NHCOCH_3)_8(Cp)_8(TiPS)_{16}$**



In einem Schlenkrohr werden 12 mg (0.005 mmol)  $TdG_1(NHCOCH_3)_8(Ethynyl)_8$  und 44 mg (0.06 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(phenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 160 °C 5 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Das verunreinigte Rohprodukt wird säulenchromatographisch isoliert (Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether 2:1).

Ausbeute:

17 mg ( 0.002 mmol; 43 %) als farbloser Feststoff

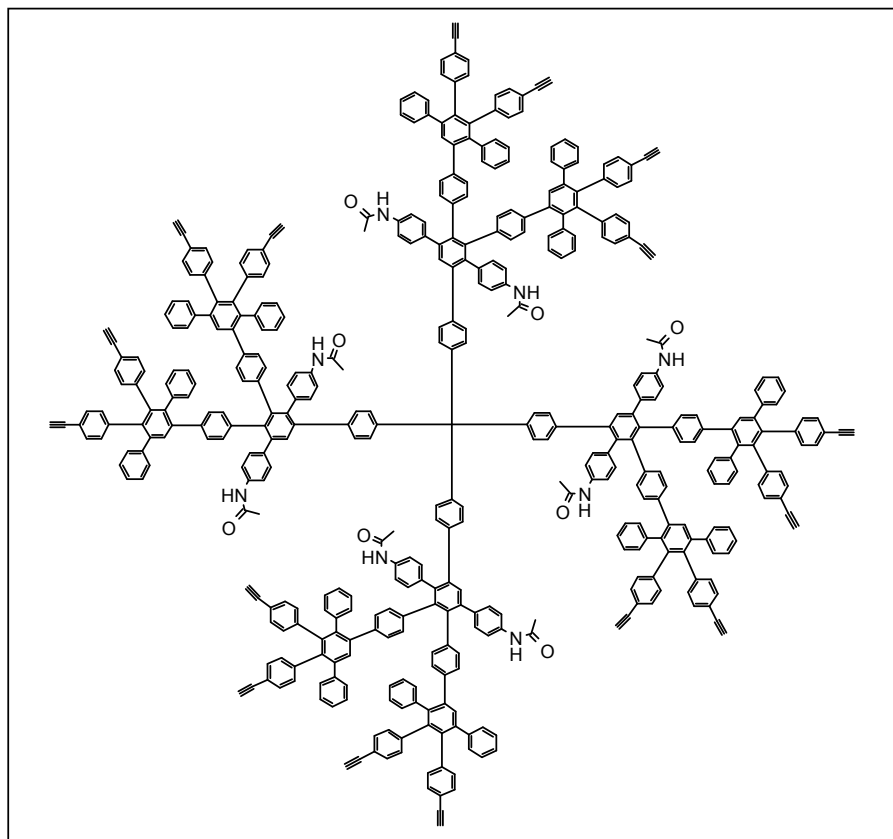
$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.35 – 7.30 (m, 24H,  $H_{arom}$ ); 7.29 (m, 13H,  $H_{arom}$ ); 7.24 (m, 25H,  $H_{arom}$ ); 7.18 (m, 37H,  $H_{arom}$ ); 7.12 (m, 17H,  $H_{arom}$ ); 7.10 (m, 12H,  $H_{arom}$ ); 7.06 (m, 28H,  $H_{arom}$ ); 6.92 – 6.90 (m, 49H,  $H_{arom}$ ); 6.88 (m, 20H,  $H_{arom}$ ); 6.81 (m, 18H,  $H_{arom}$ ); 2.24 (s, 24H,  $H_{methyl}$ ); 1.10 (s, 336H,  $H_{tips}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $ue^{-1}$ ]: 8344 ( $M^+ + Ag$ )

***TdG<sub>2</sub>(NCOCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(Cp)<sub>8</sub>Ethynyl)<sub>16</sub> (64)***

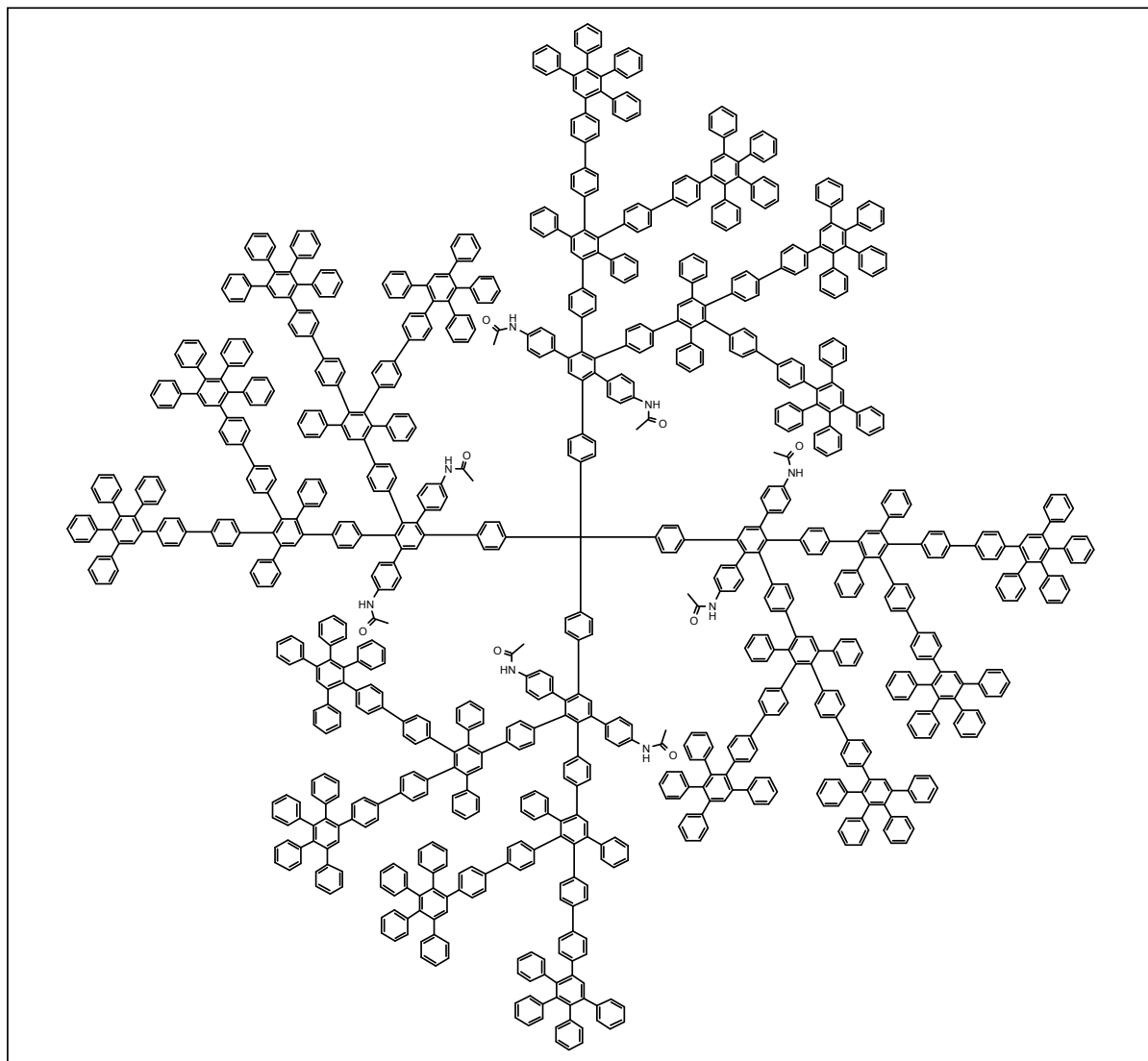


In einem Schlenkrohr werden 0.017 g (0.002 mmol)  $TdG_2(NHCOCH_3)_8(Cp)_8(TiPS)_{16}$  in 5 ml THF gelöst. 0.009 g (0.03 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $TdG_2(NHCOCH_3)_8(Cp)_8(TiPS)_{16}$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 10 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt.

Ausbeute:

4 mg ( 0.0006 mmol; 30 %) als farbloser Feststoff

**TdG<sub>3</sub>(NCOCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(Cp)<sub>8</sub>(Cp)<sub>16</sub> (65)**



In einem Schlenkrohr werden 4 mg (0.0006 mmol) TdG<sub>2</sub>(NCOCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(Cp)<sub>8</sub>Ethynyl)<sub>16</sub> und 7 mg (0.017 mmol) Tetracyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 160 °C 4 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels säulenchromatographischer Auftrennung isoliert.

Ausbeute:

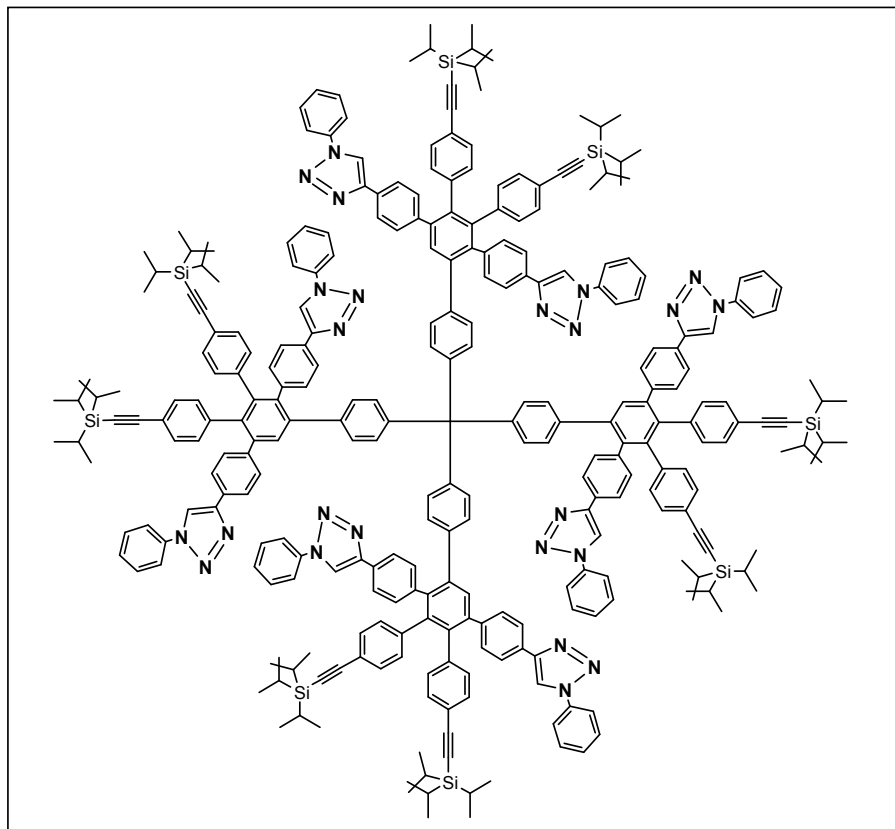
7 mg (0.006 mmol; 97 %) als gelben Feststoff

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue<sup>-1</sup>]: 12517 (M<sup>+</sup>)

### 3.4.5 Triazol-funktionalisierte Polyphenylendendrimere

#### $TdG_1(C_2HN_3C_6H_5)_8(TIPS)_8$



In einem Schlenkrohr werden 2 mg (0.005 mmol) Td-Kern und 49 mg (0.05 mmol) 3,4-Bis(4-tri-isopropylsilylethynylphenyl)-2,5-bis[4-phenyl(1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-5-yl)]cyclopenta-2,4-dienon in 1.5 ml Xylol bei 140 °C 24 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Petrolether kann das farblose Produkt erhalten werden.

#### Ausbeute:

23 mg ( 0.005 mmol; 99 %) als farbloser Feststoff

#### Schmelzpunkt:

> 300 °C

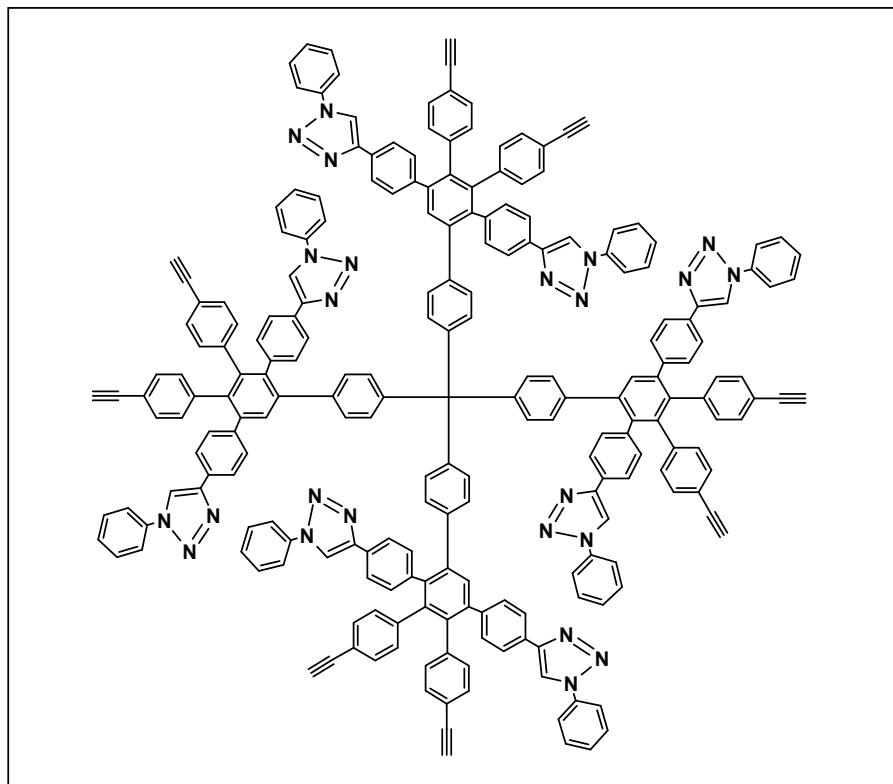
#### $^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz, $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.38 – 8.32 (m, 22H,  $H_{arom}$ ); 8.27 (s, 8H,  $H_{CH}$ ); 8.13 - 6.77 (m, 158H,  $H_{arom}$ ); 1.09 (s, 168H,  $H_{tips}$ )

$^1\text{H}$ -DOSY-2D-NMR-Spektrum (500MHz,  $d^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 298K):

$\delta = -9.28$  [ $\log(m^2/s)$ ] : 8.38 – 8.32 ppm ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.27 ppm ( $\text{H}_{\text{CH}}$ ); 8.13 – 6.77 ppm ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 1.09 ppm ( $\text{H}_{\text{TIPS}}$ )

**$\text{TdG}_1(\text{C}_2\text{HN}_3\text{C}_6\text{H}_5)_8(\text{Ethynyl})_8$  (83)**



In einem Schlenkrohr werden 0.015 g (0.003 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{C}_2\text{HN}_3\text{C}_6\text{H}_5)_8(\text{TiPS})_8$  in 5 ml THF gelöst. 0.075 g (0.29 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $\text{TdG}_1(\text{C}_2\text{HN}_3\text{C}_6\text{H}_5)_8(\text{TiPS})_8$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 1 Stunde wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt.

Ausbeute:

6 mg ( 0.002 mmol; 68 %) als farbloser Feststoff

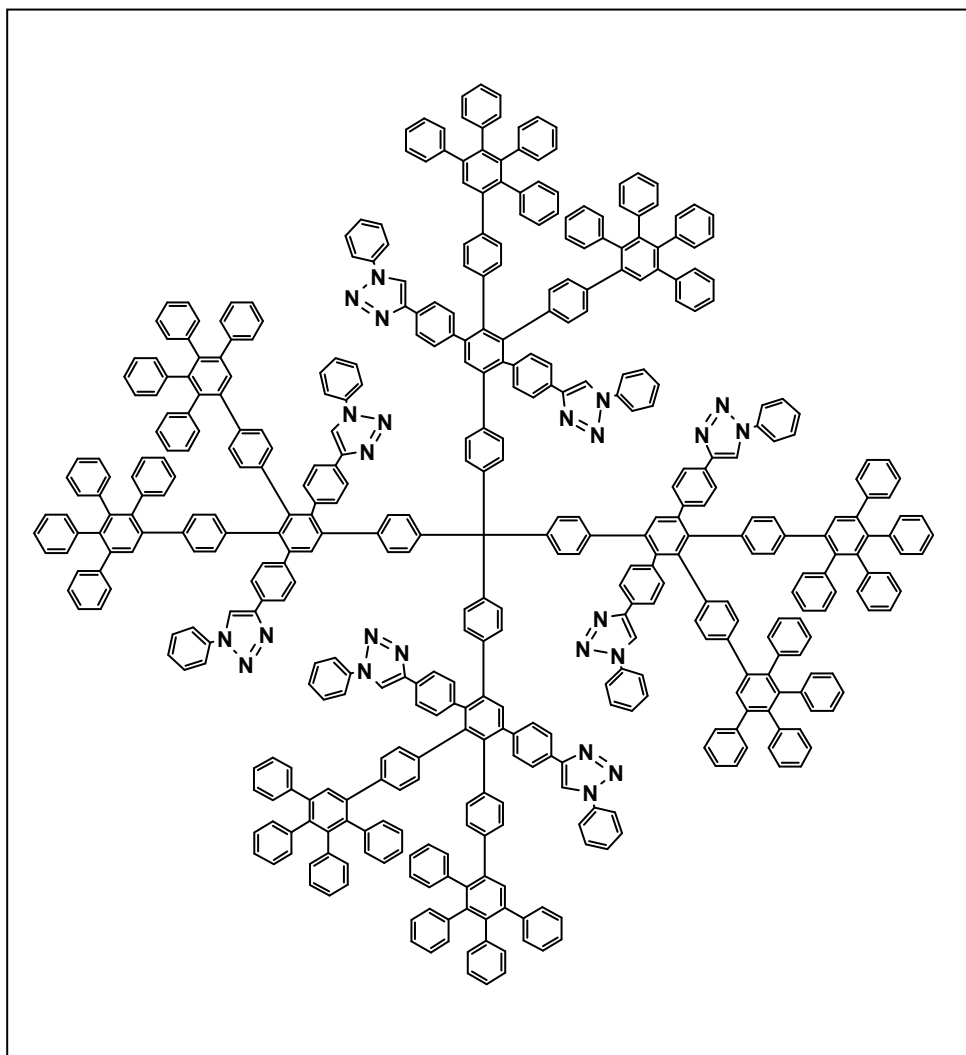
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.38 – 6.82 (m, 158H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.18 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{acetylen}}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $d^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 143.9, 138.2, 137.4, 136.2, 132.5, 130.6, 130.2, 125.8, 120.9, 120.7, ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 151.8, 118.7 ( $\text{C}_{\text{Triazol}}$ ), 83.4, 77.9 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ )

**$TdG_2(C_2HN_3C_6H_5)_8(Cp)_8$  (84)**



In einem Schlenkrohr werden 11 mg (0.003 mmol)  $TdG_1(C_2HN_3C_6H_5)_8(Ethynyl)_8$  und 13 mg (0.034 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 160 °C 5 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels Säulenchromatographie kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

19 mg (0.003 mmol; 95 %) als gelber Feststoff

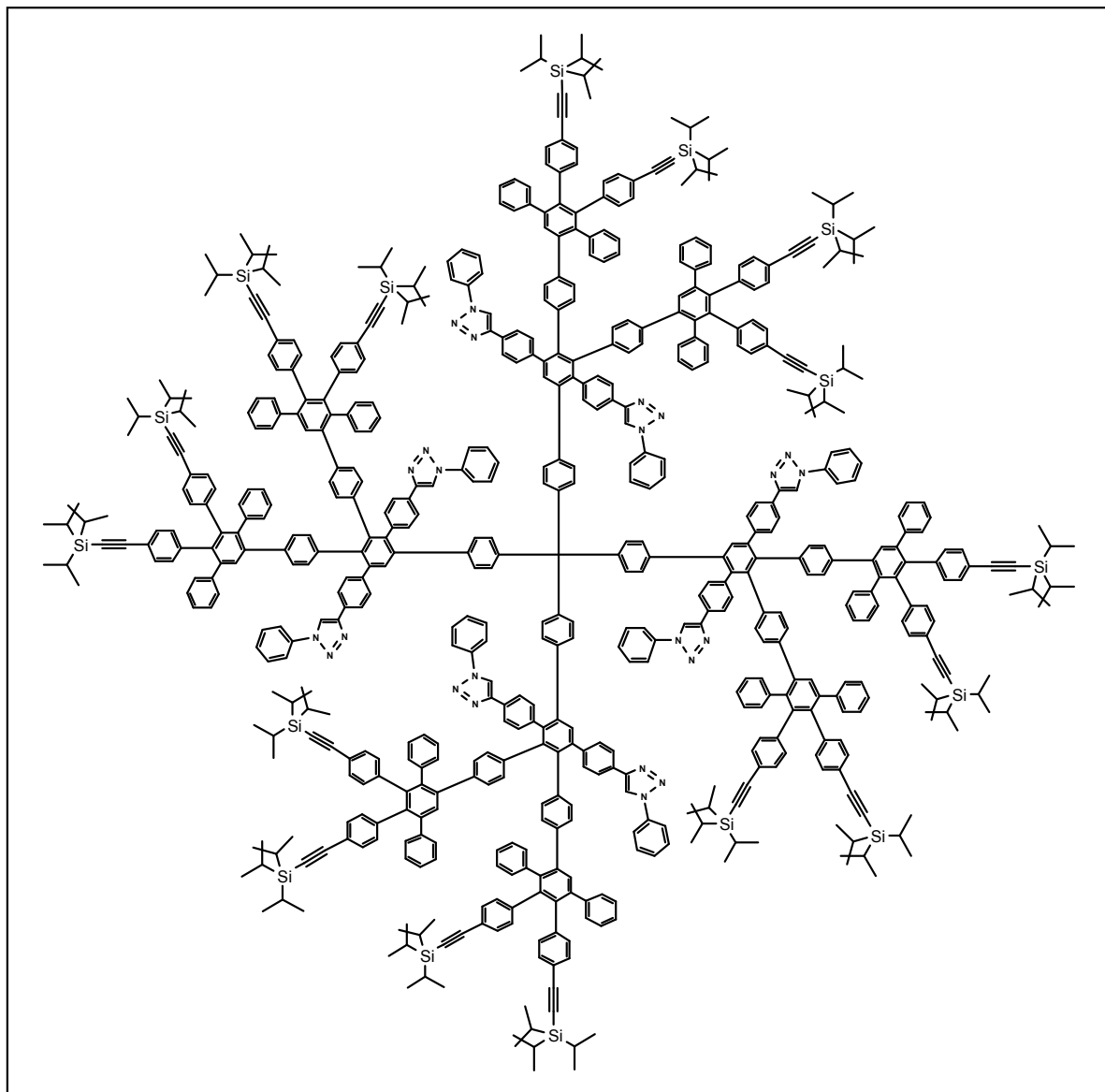
Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.40 – 6.57 (m,  $H_{arom}$ );

**$TdG_2(C_2HN_3C_6H_5)_8(Cp)_8(TiPS)_{16}$**



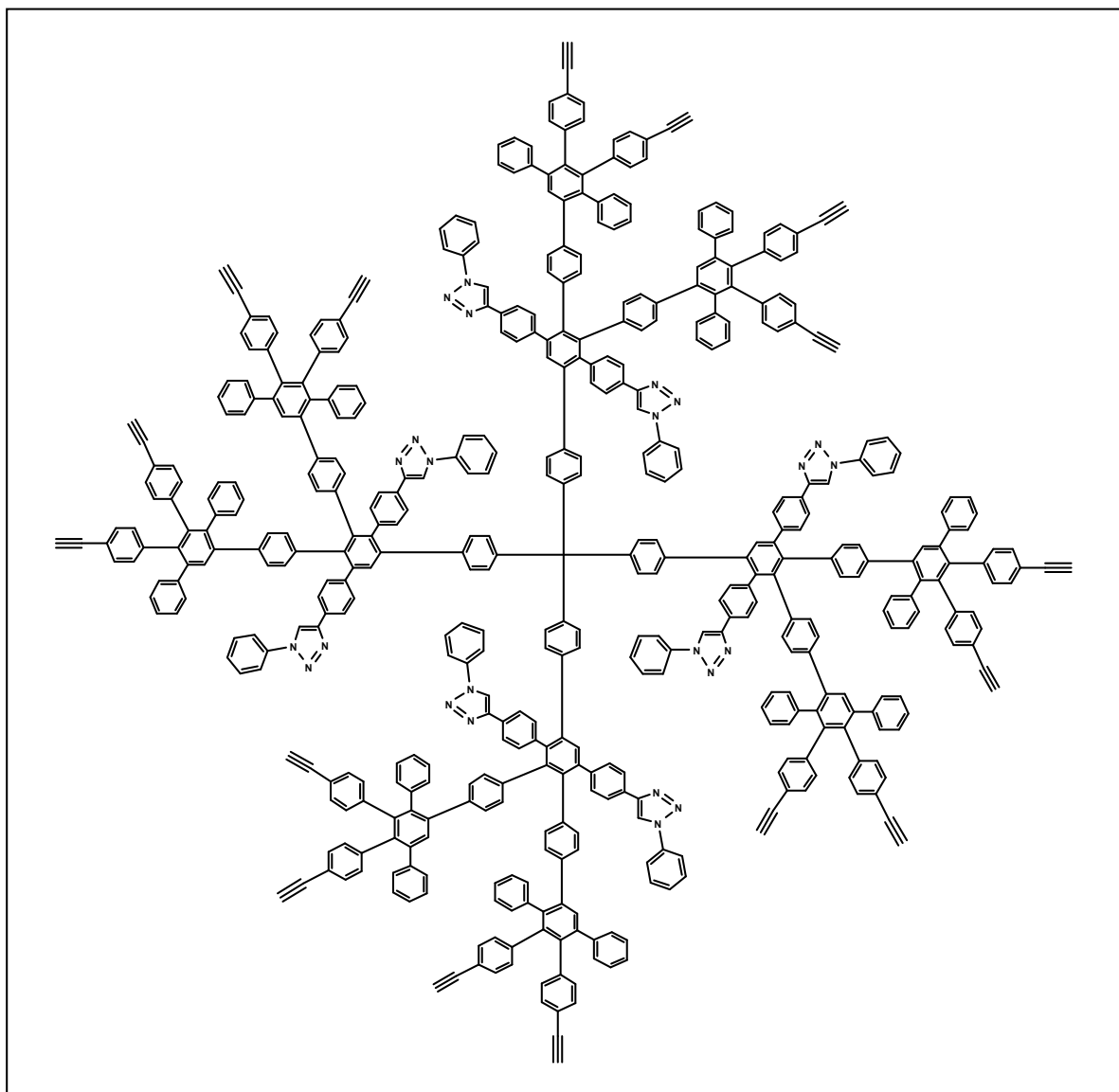
In einem Schlenkrohr werden 12 mg (0.003 mmol)  $TdG_1(C_2HN_3C_6H_5)_8(Ethynyl)_8$  und 32 mg (0.04 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(phenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 160 °C 5 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Das verunreinigte Rohprodukt wird säulenchromatographisch isoliert (Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether 2:1).

Ausbeute:

20 mg ( 0.002 mmol; 73 %) als farbloser Feststoff



**$TdG_2(C_2HN_3C_6H_5)_8(Cp)_8Ethynyl)_{16}$**

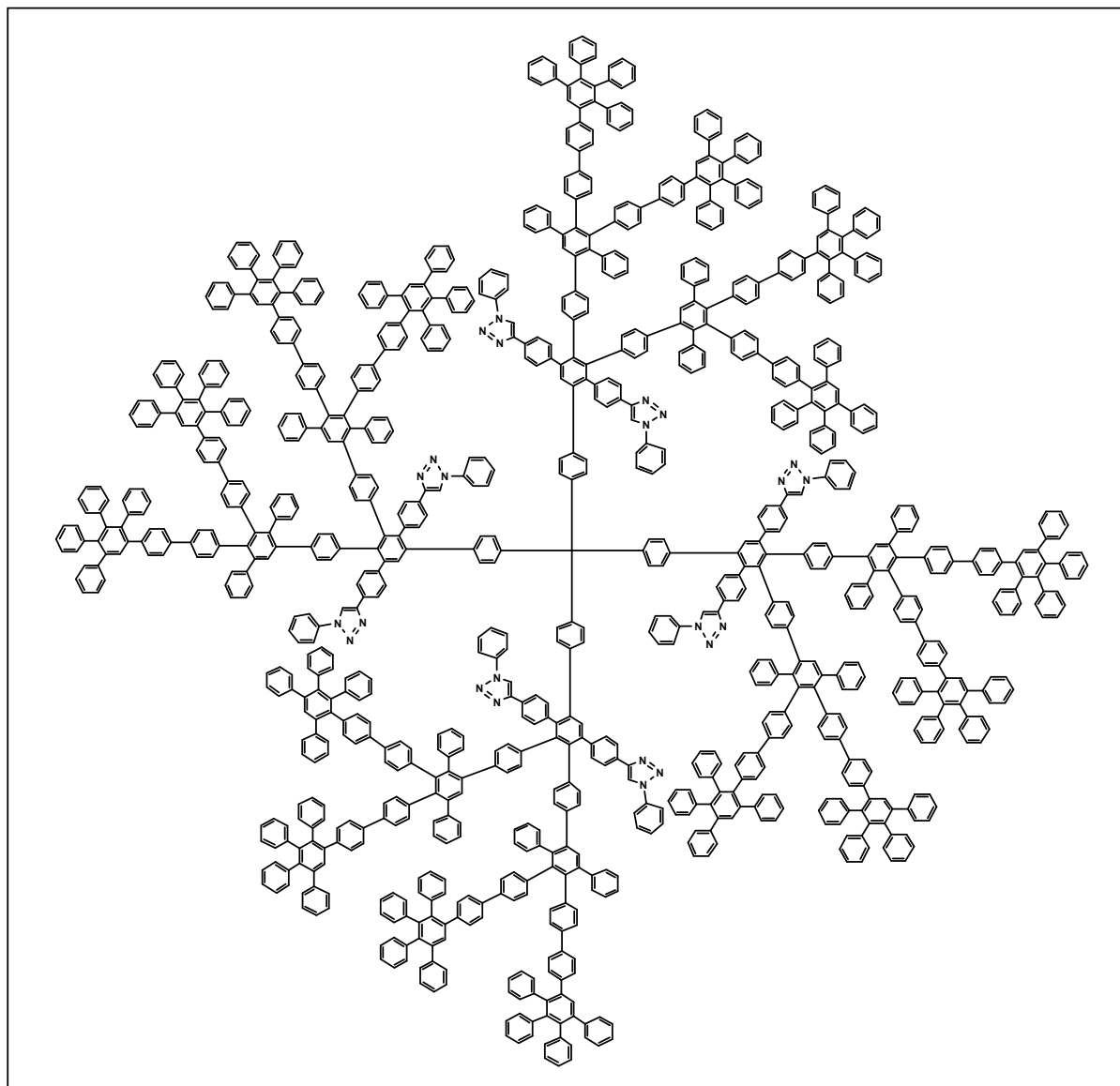


In einem Schlenkrohr werden 0.032 g (0.003 mmol)  $TdG_2(C_2HN_3C_6H_5)_8(Cp)_8(TiPS)_{16}$  in 5 ml THF gelöst. 0.016 g (0.06 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $TdG_2(C_2HN_3C_6H_5)_8(Cp)_8(TiPS)_{16}$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 10 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt.

**Ausbeute:**

12 mg ( 0.002 mmol; 60 %) als farbloser Feststoff

**$TdG_3(C_2HN_3C_6H_5)_8(Cp)_8(Cp)_{16}$**



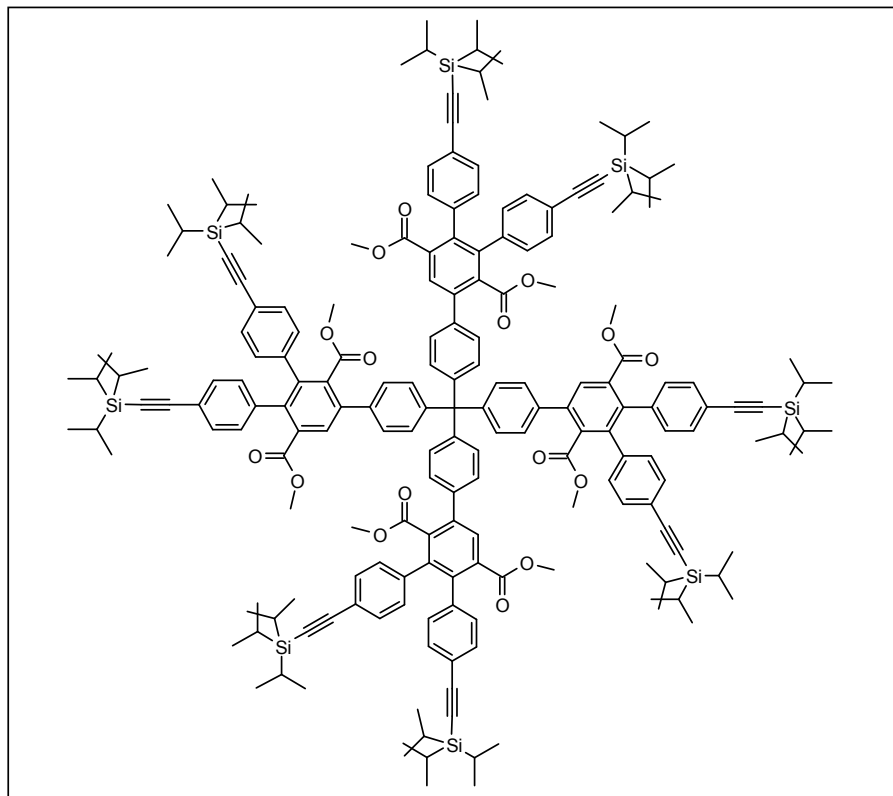
In einem Schlenkrohr werden 12 mg (0.002 mmol)  $TdG_2(C_2HN_3C_6H_5)_8(Cp)_8Ethynyl)_{16}$  und 17 mg (0.04 mmol) Tetracyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 160 °C 4 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels säulenchromatographischer Auftrennung isoliert.

**Ausbeute:**

20 mg ( 0.0016 mmol; 80 %) als gelber Feststoff

### 3.4.6 Ester-funktionalisierte Polyphenylendendrimere

#### $TdG_1(COOMe)_8(TiPS)_8$



In einem Schlenkrohr werden 21 mg (0.05 mmol) Td-Kern und 170 mg (0.24 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(carboxymethylester)-cyclopenta-2,4-dienon in 2.5 ml Xylol bei 160 °C 72 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Nach säulenchromatographischer Reinigung (DCM/PE 3:2) wird das gereinigte Produkt mittels wiederholten Umfällens aus Methanol isoliert.

#### Ausbeute:

100 mg (0.03 mmol; 70 %) als farbloser Feststoff

#### Schmelzpunkt:

> 300 °C

#### $^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz, $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.88 (s, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.39 (m, 16H,  $H_{arom}$ ); 7.30 – 7.26 (m, 16H,  $H_{arom}$ ); 6.97 (dd, 16H,  $H_{arom}$ ); 3.59 (s, 12H,  $H_{methoxy}$ ); 3.28 (s, 12H,  $H_{methoxy}$ ); 1.11 (s, 168H,  $H_{tips}$ )

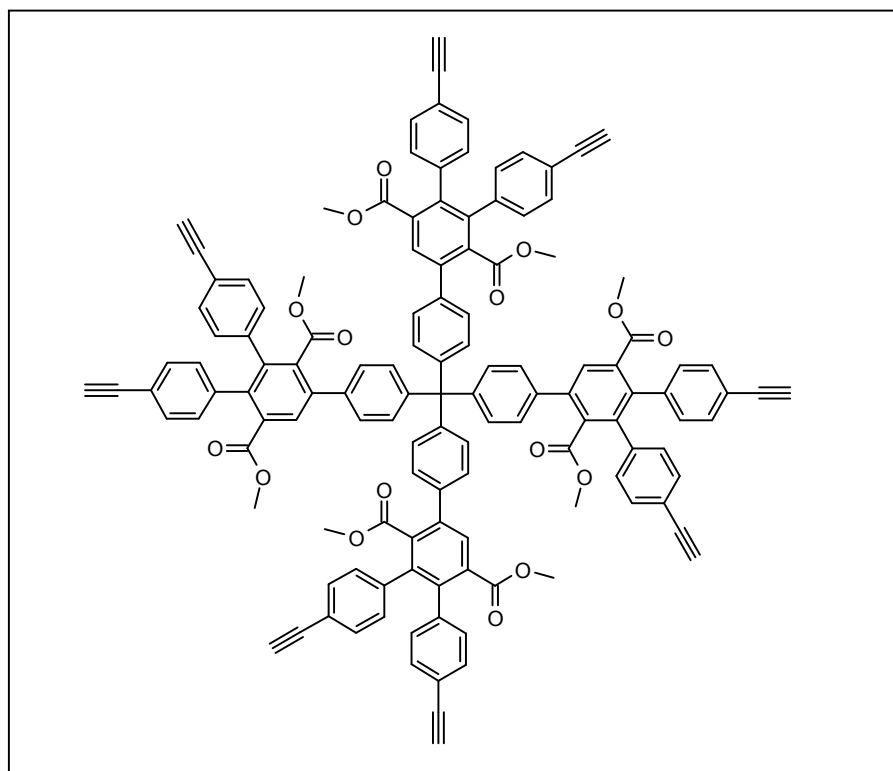
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 168.8, 168.0 ( $\text{C}_{\text{COOMe}}$ ), 146.3, 139.9, 139.1, 138.3, 137.7, 133.8, 131.5, 130.3, 130.2, 130.0, 128.2, 122.8, 122.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 107.1, 91.7 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 3163 ( $\text{M}^+ + \text{Na}$ )

**$\text{TdG}_1(\text{COOMe})_8(\text{Ethynyl})_8$  (44)**



In einem Schlenkrohr werden 0.398 g (0.13 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{COOMe})_8(\text{TiPS})_8$  in 10 ml THF gelöst. 0.385 g (1.21 mmol) TBAF werden separat in 4 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $\text{TdG}_1(\text{COOMe})_8(\text{TiPS})_8$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 15 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Pentan wird das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute:

200 mg (0.1 mmol; 85 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.83 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.32 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.21 – 7.18 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.89 (dd, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.49 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.19 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.03 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{ethinyl}}$ )

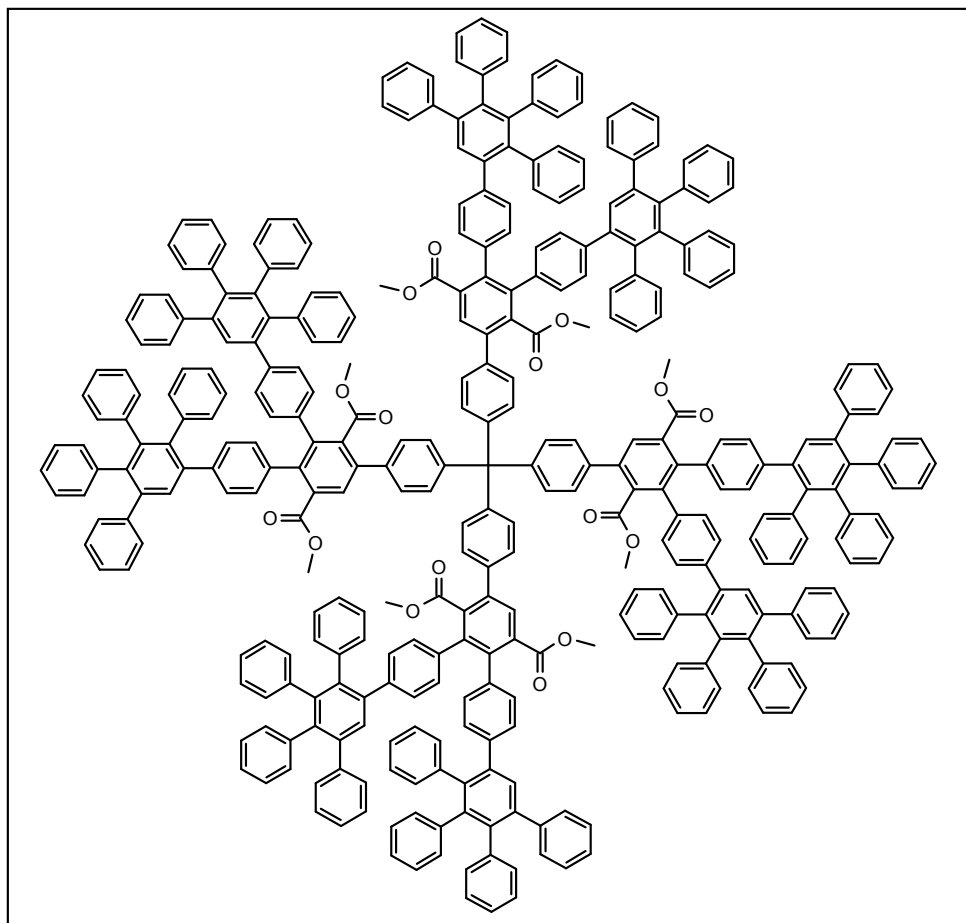
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 168.7, 167.9 ( $\text{C}_{\text{COOMe}}$ ), 146.5, 139.8, 139.6, 138.9, 138.7, 137.6, 136.9, 133.6, 131.6, 131.5, 130.4, 130.1, 128.1, 121.4, 120.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 83.5, 78.0 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 1913 ( $\text{M}^+ + \text{Na}$ ), 1930 ( $\text{M}^+ + \text{K}$ )

**$\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8$  (45)**



In einem Schlenkrohr werden 240 mg (0.127 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{COOMe})_8(\text{Ethinyl})_8$  und 508 mg (1.32 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 5 ml Xylol bei 160 °C 2 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Toluol/EE 40:1) wird das gereinigte Produkt mittels wiederholten Umfällens aus Methanol isoliert.

Ausbeute:

240 mg (0.051 mmol; 40 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.64 (s, 4H, H<sub>arom</sub>); 7.42 (m, 8H, H<sub>arom</sub>); 7.25 (s, 17H, H<sub>arom</sub>); 7.07 (m, 44H, H<sub>arom</sub>);  
6.79 (m, 142H, H<sub>arom</sub>); 6.64 (s, 12H, H<sub>methoxy</sub>); 3.37 (s, 12H, H<sub>methoxy</sub>); 3.09 (s, 12H, H<sub>methoxy</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 169.0, 168.9 (C<sub>COOMe</sub>), 146.4, 142.2, 141.1, 140.9, 140.6, 140.5, 140.4, 139.9,  
139.8, 139.6, 138.5, 136.9, 136.2, 134.4, 131.8, 131.5, 130.2, 129.5, 128.0, 127.2 (C<sub>arom</sub>)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

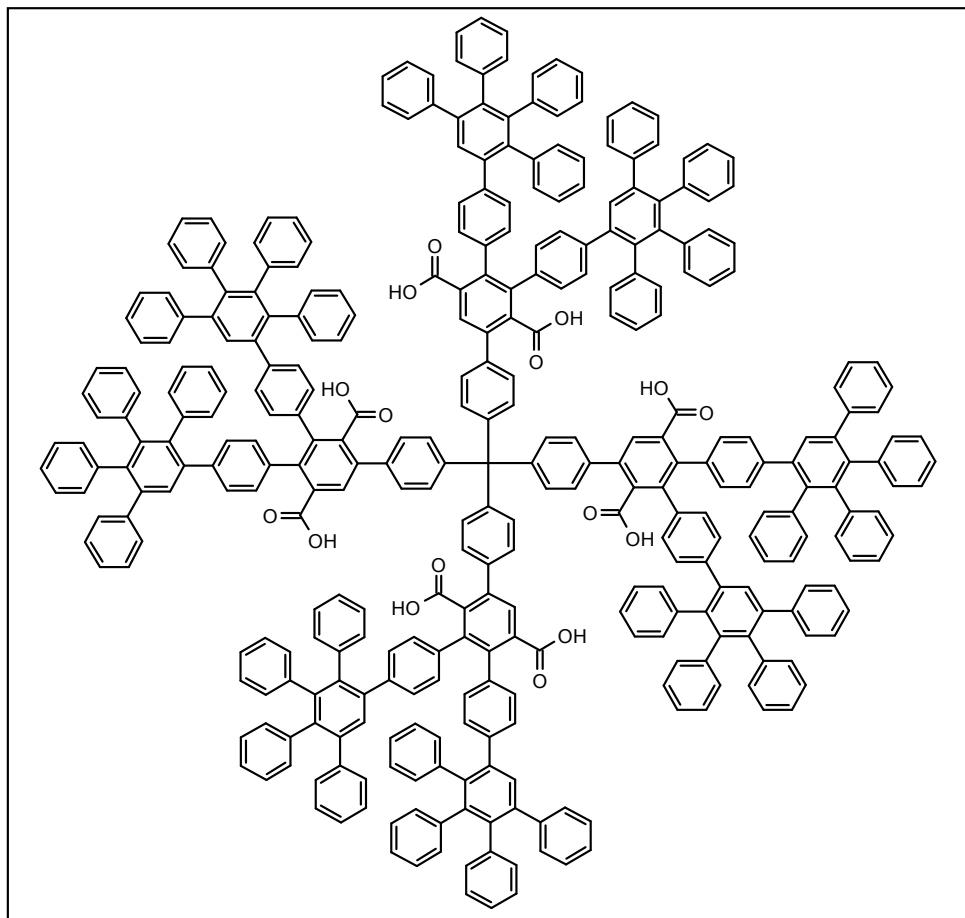
m/z [ue<sup>-1</sup>]: 4766 (M<sup>+</sup>+Na)

Elementaranalyse (C<sub>353</sub>H<sub>244</sub>O<sub>16</sub>):

Berechnet: C 89.41 % H 5.19 %

Gefunden: C 87.90 % H 5.09 %

**$TdG_2(COOH)_8(Cp)_8$  (51)**



In einem Mikrowellenröhrchen wird 0.060 g (0.012 mmol)  $TdG_2(COOMe)_8(Cp)_8$  in 4 ml Eisessig gelöst. Es wird 0.2 ml 48 % Bromwasserstoff-Lösung zugesetzt und 4 Stunden lang bei 140° C (40 W / 6 bar) in der Mikrowelle gerührt. Die Reaktionslösung wird in Wasser (pH 1-2) eingetroppt und die dabei entstehende Fällung abfiltriert. Die Fällung wird in THF gelöst und in Pentan nochmals gefällt.

Ausbeute:

49 mg (0.010 mmol; 88 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.64 (s, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.42 – 7.25 (m, 24H,  $H_{arom}$ ); 7.08 (m, 43H,  $H_{arom}$ ); 6.75 (m, 155H,  $H_{arom}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

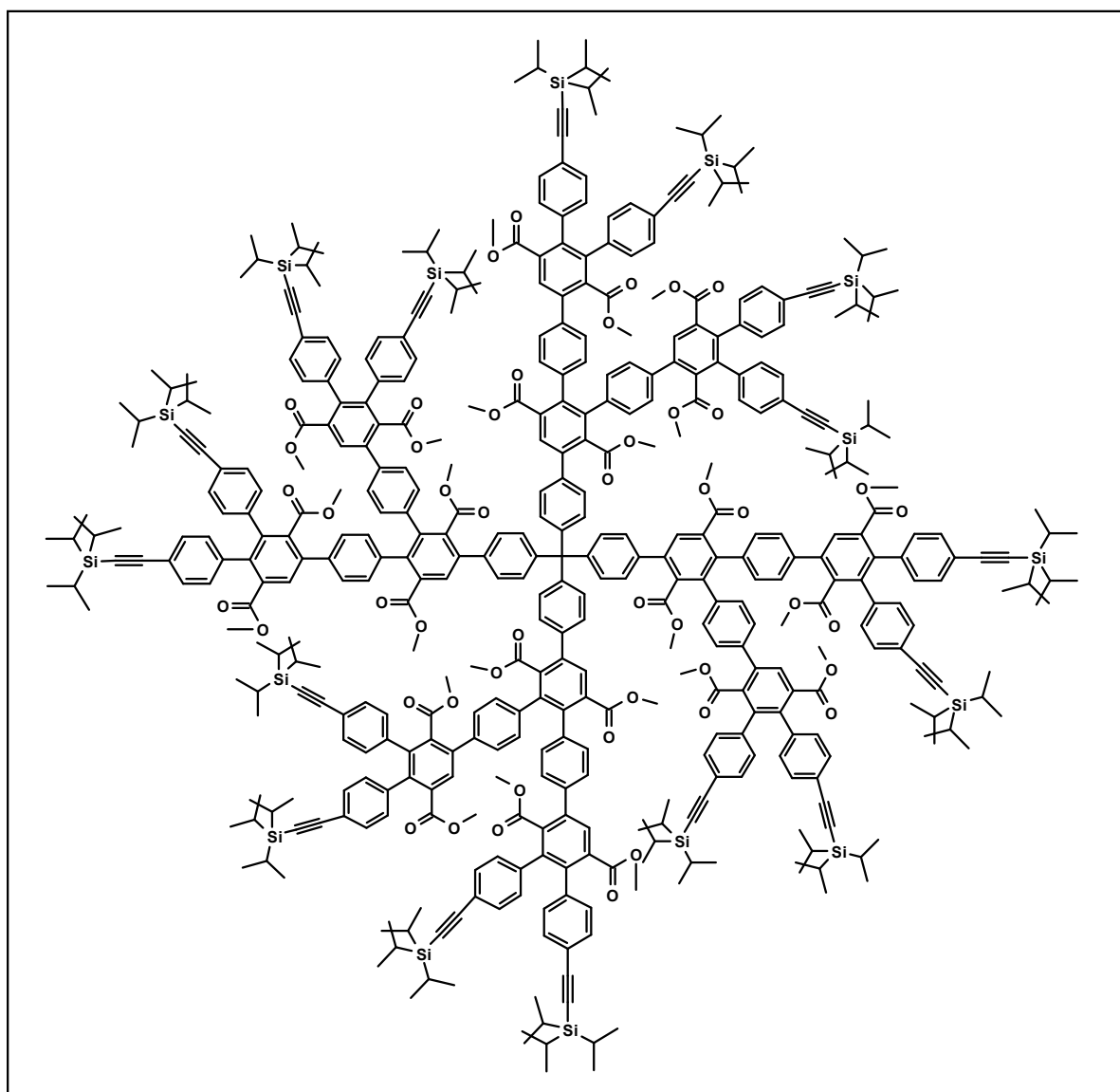
$m/z$  [ $ue^{-1}$ ]: 4632 ( $M^+$ )

Elementaranalyse ( $C_{345}H_{228}O_{16}$ ):

Berechnet: C 89.51 % H 4.96 %

Gefunden: C 78.54 % H 5.12 %

**$TdG_2(COOMe)_{24}(TiPS)_{16}$**



In einem Schlenkrohr werden 42 mg (0.022 mmol)  $TdG_1(COOMe)_8(Ethynyl)_8$  und 189 mg (0.27 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(carboxymethylester)-cyclopenta-2,4-dienon in 3 ml Xylol bei 160 °C 48 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Roh-Produkt erhalten werden.



Ausbeute:

160 mg ( 0.021 mmol; 95 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.85 (s, 4H, H<sub>arom</sub>); 7.73 (d, 8H, , <sup>3</sup>J = 4.64Hz, H<sub>arom</sub>); 7.37 (m, 18H, H<sub>arom</sub>); 7.17 (m, 52H, H<sub>arom</sub>); 7.06 (m, 18H, H<sub>arom</sub>), 6.88 (m, 35H, H<sub>arom</sub>); 3.52 (s, 12H, H<sub>methoxy</sub>); 3.47 (s, 12H, H<sub>methoxy</sub>); 3.46 (s, 12H, H<sub>methoxy</sub>); 3.26 (s, 12H, H<sub>methoxy</sub>); 3.16 (s, 12H, H<sub>methoxy</sub>); 3.14 (s, 12H, H<sub>methoxy</sub>); 1.03 (s, 336H, H<sub>tips</sub>)

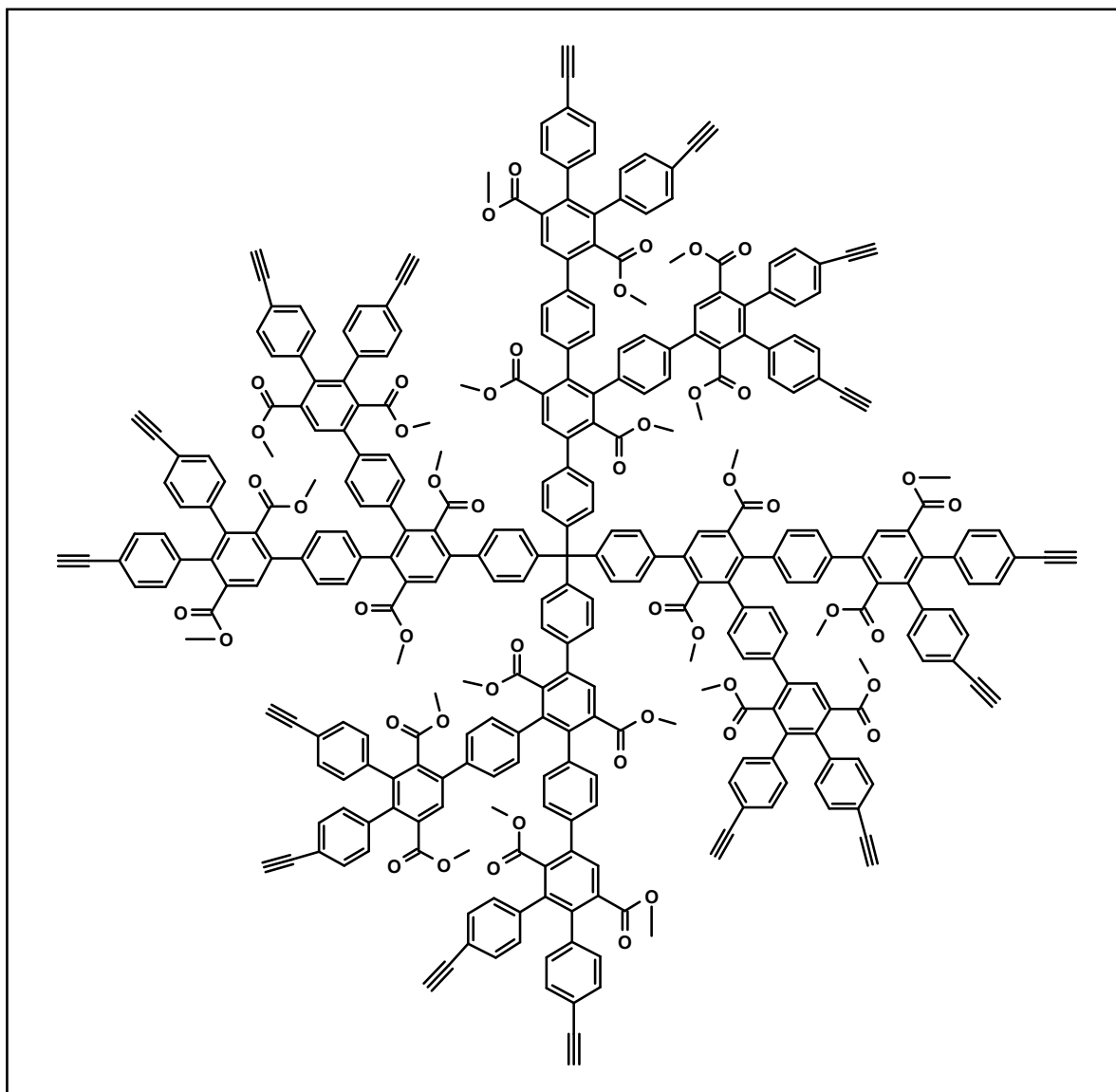
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 167.9, 139.7, 138.9, 138.2, 137.2, 136.9, 133.8, 131.5, 130.0, 127.8, 124.9, 122.8, 122.4 (C<sub>arom</sub>); 106.9, 91.5 (C<sub>acetylen</sub>); 18.8, 11.7 (C<sub>tips</sub>)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue<sup>-1</sup>]: 7356 (M<sup>+</sup>+Na)

**$TdG_2(COOMe)_{24}(Ethynyl)_{16}$  (46)**



In einem Schlenkrohr werden 0.100 g (0.014 mmol)  $TdG_2(COOMe)_{24}(TiPS)_{16}$  in 5 ml THF gelöst. 0.103 g (0.32 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $TdG_2(COOMe)_{24}(TiPS)_{16}$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 30 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Methanol wird das farblose Produkt rein erhalten.

Ausbeute:

64 mg (0.013 mmol; 97 %) als farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR-Spektrum (300MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 7.85 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.78 (d, 8H,  $^3\text{J} = 4.88\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.37 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.18 (m, 48H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.06 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.87 (m, 32H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.51 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.45 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.44 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.25 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.15 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.13 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.03 (s, 16H,  $\text{H}_{\text{ethinyl}}$ )

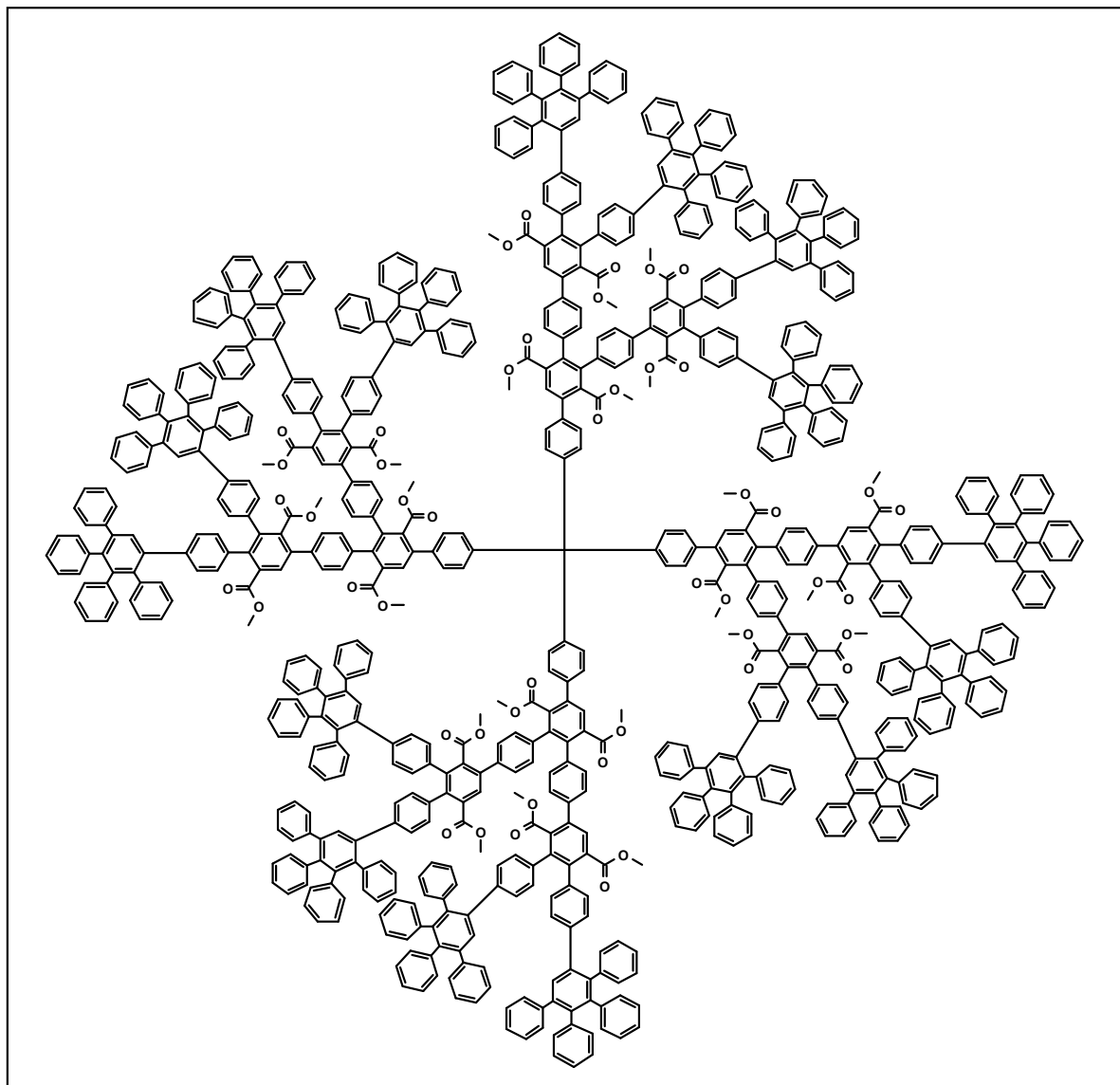
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 168.6, 167.9 ( $\text{C}_{\text{COOMe}}$ ), 139.6, 139.0, 138.9, 138.0, 136.9, 133.5, 131.5, 130.7, 130.4, 130.0, 128.1, 127.9, 121.3, 120.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 83.4, 78.0 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 4858 ( $\text{M}^+ + \text{Na}$ )

**$TdG_3(COOMe)_{24}(Cp)_{16}$  (47)**



In einem Schlenkrohr werden 58 mg (0.012 mmol)  $TdG_2(COOMe)_{24}(Ethynyl)_{16}$  und 111 mg (0.29 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 5 ml Xylol bei 160 °C 4 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das beige Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

100 mg ( 0.009 mmol; 75 %) als beiger Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.82 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.58 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.40 (m, 32H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.07 (m, 120H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  
6.79 (m, 276H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.61 (m, 34H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.49 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.33 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ );  
3.30 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.24 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.05 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.03 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 168.9 ( $\text{C}_{\text{COOMe}}$ ); 142.2, 141.1, 140.8, 140.6, 140.6, 140.5, 139.8, 139.6, 131.9,  
131.8, 130.3, 129.5, 127.9, 127.2, 126.9, 126.6, 125.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

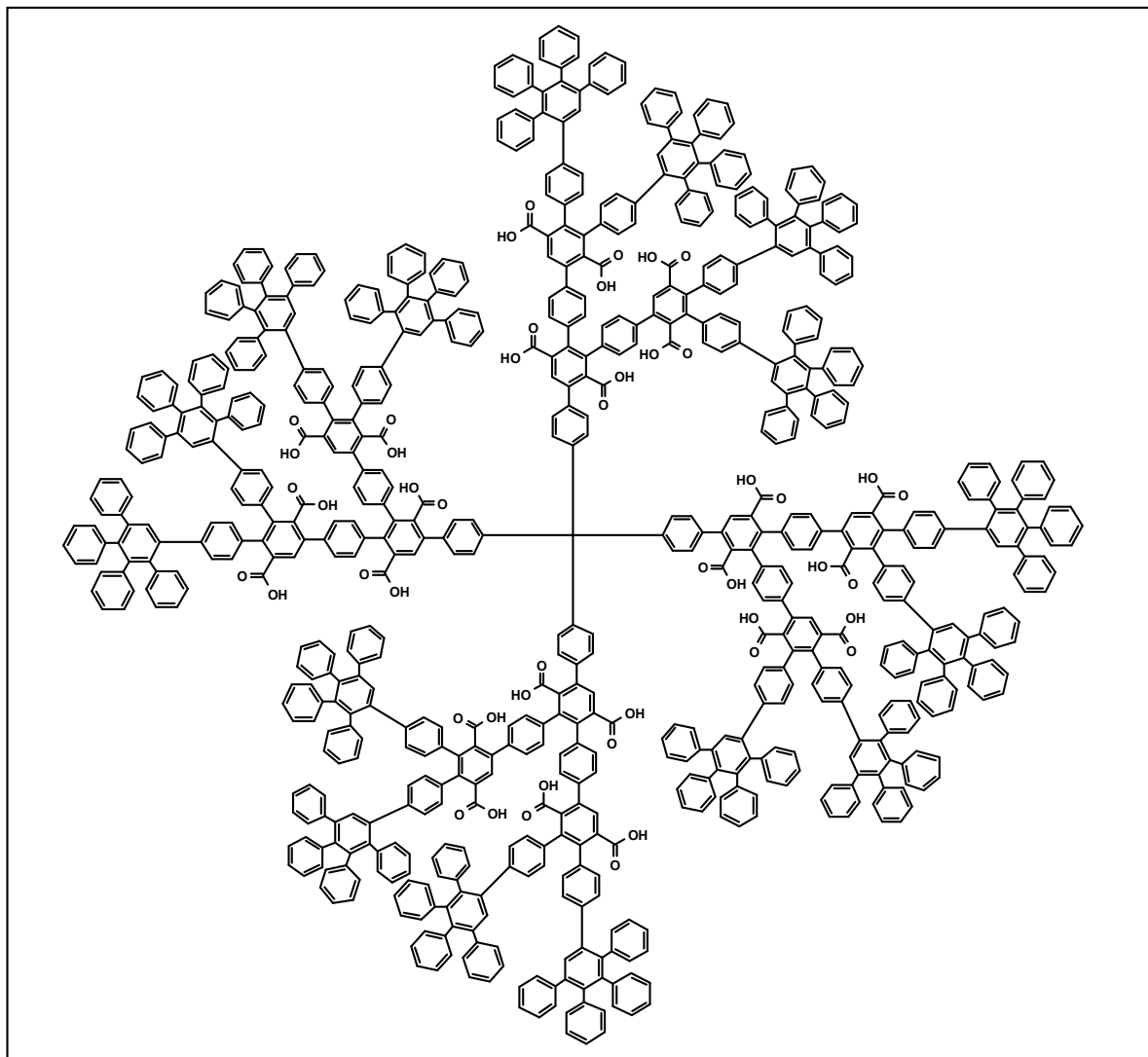
$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 10561 ( $\text{M}^+ + \text{Na}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{769}\text{H}_{540}\text{O}_{48}$ ):

Berechnet: C 87.56 % H 5.16 %

Gefunden: C 86.79 % H 5.10 %

**$TdG_3(COOH)_{24}(Cp)_{16}$  (52)**



In einem Mikrowellenröhrchen wird 0.030 g (0.003 mmol)  $TdG_3(COOH)_{24}(Cp)_{16}$  in 1.5 ml Eisessig gelöst. Es wird 0.05 ml 48 % Bromwasserstoff-Lösung zugesetzt und 4 Stunden lang bei 140 °C (40 W / 6 bar) in der Mikrowelle gerührt. Die Reaktionslösung wird in Wasser (pH 1-2) eingetropft und die dabei entstehende Fällung abfiltriert. Die Fällung wird in THF gelöst und in Pentan nochmals gefällt.

Ausbeute:

26 mg ( 0.02 mmol; 68 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum (300MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 7.86 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.68 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.59 – 7.32 (m, 41H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.11 (m, 81H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.78 (m, 236H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75MHz, d}^8\text{-THF, 303K):}$

$\delta$  (ppm) = 169.9, 169.5 ( $\text{C}_{\text{COOMe}}$ ); 142.6, 141.7, 141.4, 141.0, 140.8, 140.2, 140.0, 139.5, 138.6, 137.2, 135.2, 132.3, 132.0, 131.3, 130.6, 130.3, 129.5, 128.2, 127.5, 127.2, 126.8, 126.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

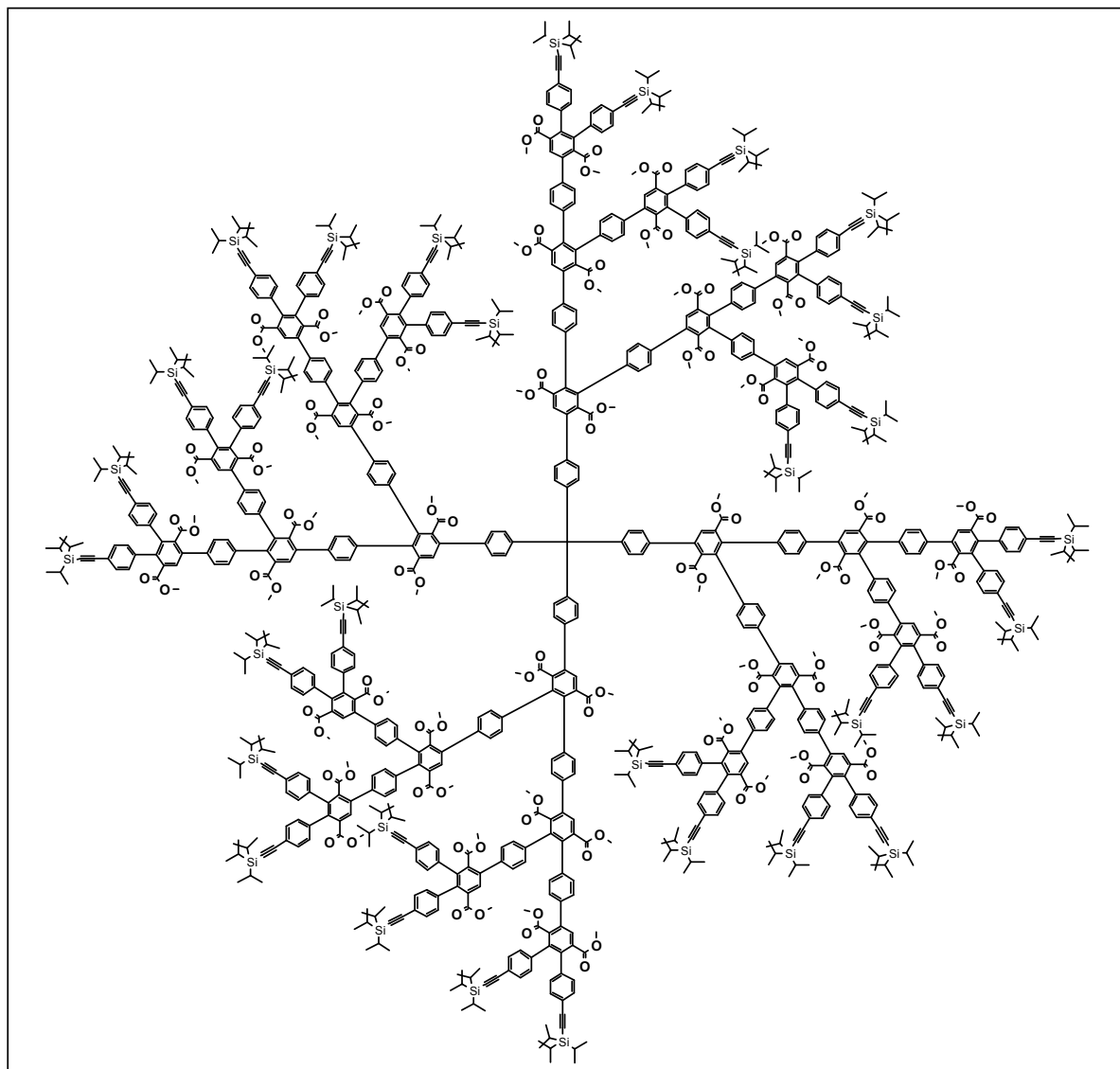
m/z [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 10351 ( $\text{M}^+ + \text{Ag}$ ), 20412 ( $2\text{x M}^+$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{745}\text{H}_{492}\text{O}_{48}$ ):

Berechnet: C 87.62 % H 4.86 %

Gefunden: C 81.09 % H 5.08 %

**$TdG_3(COOMe)_{56}(TiPS)_{32}$**



In einem Schlenkrohr werden 121 mg (0.025 mmol)  $TdG_2(COOMe)_{24}(Ethinyl)_{16}$  und 422 mg (0.59 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(carboxymethylester)-cyclopenta-2,4-dienon in 6 ml Xylol bei 160 °C 72 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Roh-Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

382 mg ( 0.024 mmol; 98 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C



$^1\text{H-NMR-Spektrum (300MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 7.95 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.86 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.79 (m, 14H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.48 (m, 18H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  
7.32 (m, 160H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.95 (m, 64H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.56 (m, 92H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.38 (s, 16H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$  );  
3.28 (m, 24H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.22 (m, 44H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 1.10 (s, 672H,  $\text{H}_{\text{tips}}$ )

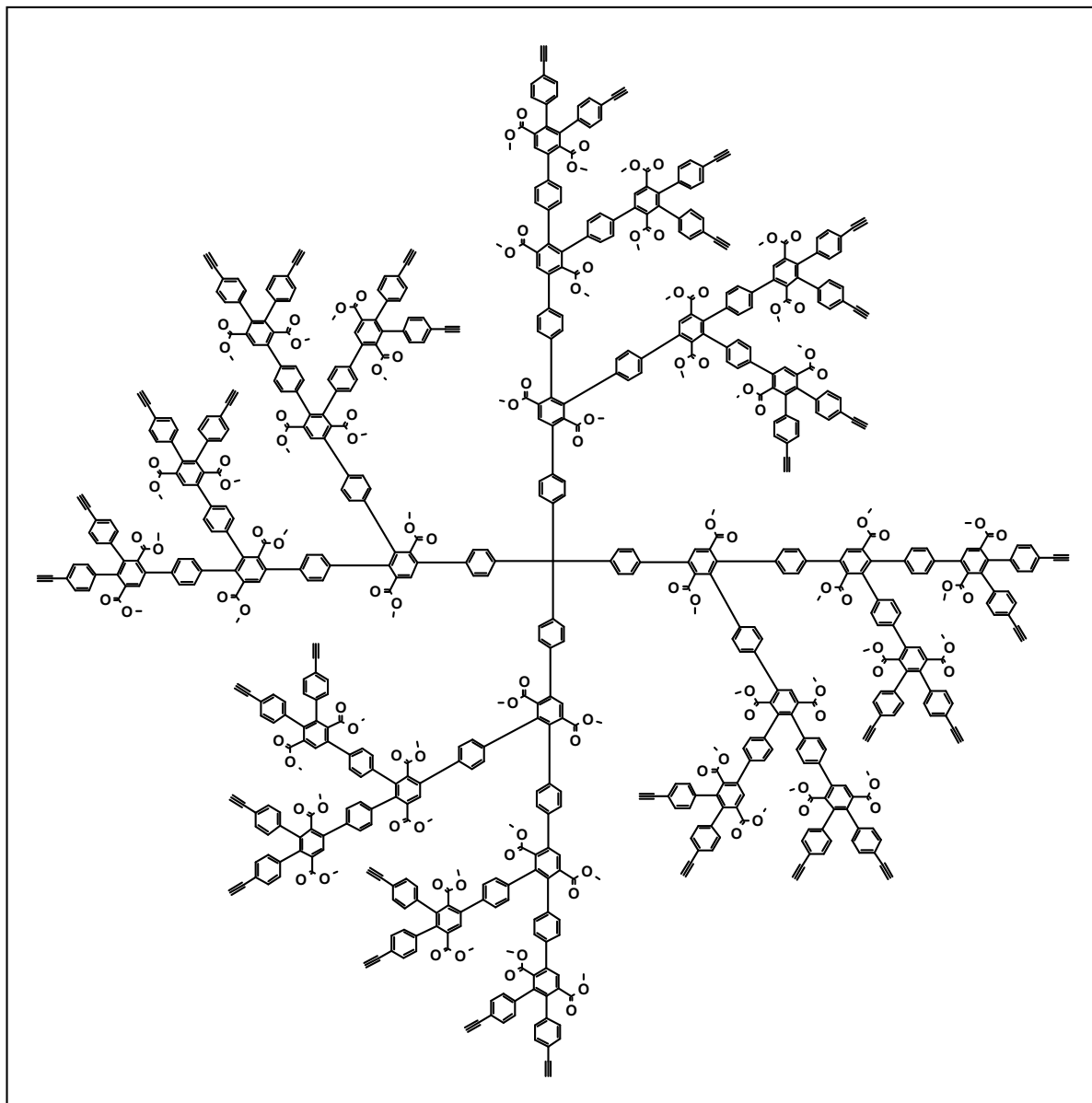
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 139.7, 138.9, 138.7, 131.4, 130.7, 130.3, 130.0, 127.9, 122.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 106.9, 106.0  
( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 15820 ( $\text{M}^+\text{+K}$ ), 31442 ( $2\text{xM}^+\text{+K}$ )

**TdG<sub>3</sub>(COOMe)<sub>56</sub>(Ethinyl)<sub>32</sub> (48)**



In einem Schlenkrohr werden 0.098 g (0.006 mmol) TdG<sub>3</sub>(COOMe)<sub>56</sub>(TiPS)<sub>32</sub> in 5 ml THF gelöst. 0.089 g (0.29 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von TdG<sub>3</sub>(COOMe)<sub>56</sub>(TiPS)<sub>32</sub> getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 20 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Methanol wird das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute:

61 mg (0.0056 mmol; 93 %) als farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR-Spektrum (300MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 7.95 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.83 (m, 26H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.48 (m, 23H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.34 – 7.09 (m, 152H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.95 (m, 60H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.61 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.52 (m, 62H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.37 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.28 (m, 22H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.19 (m, 42H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.11 (s, 32H,  $\text{H}_{\text{Ethiny}}$ )

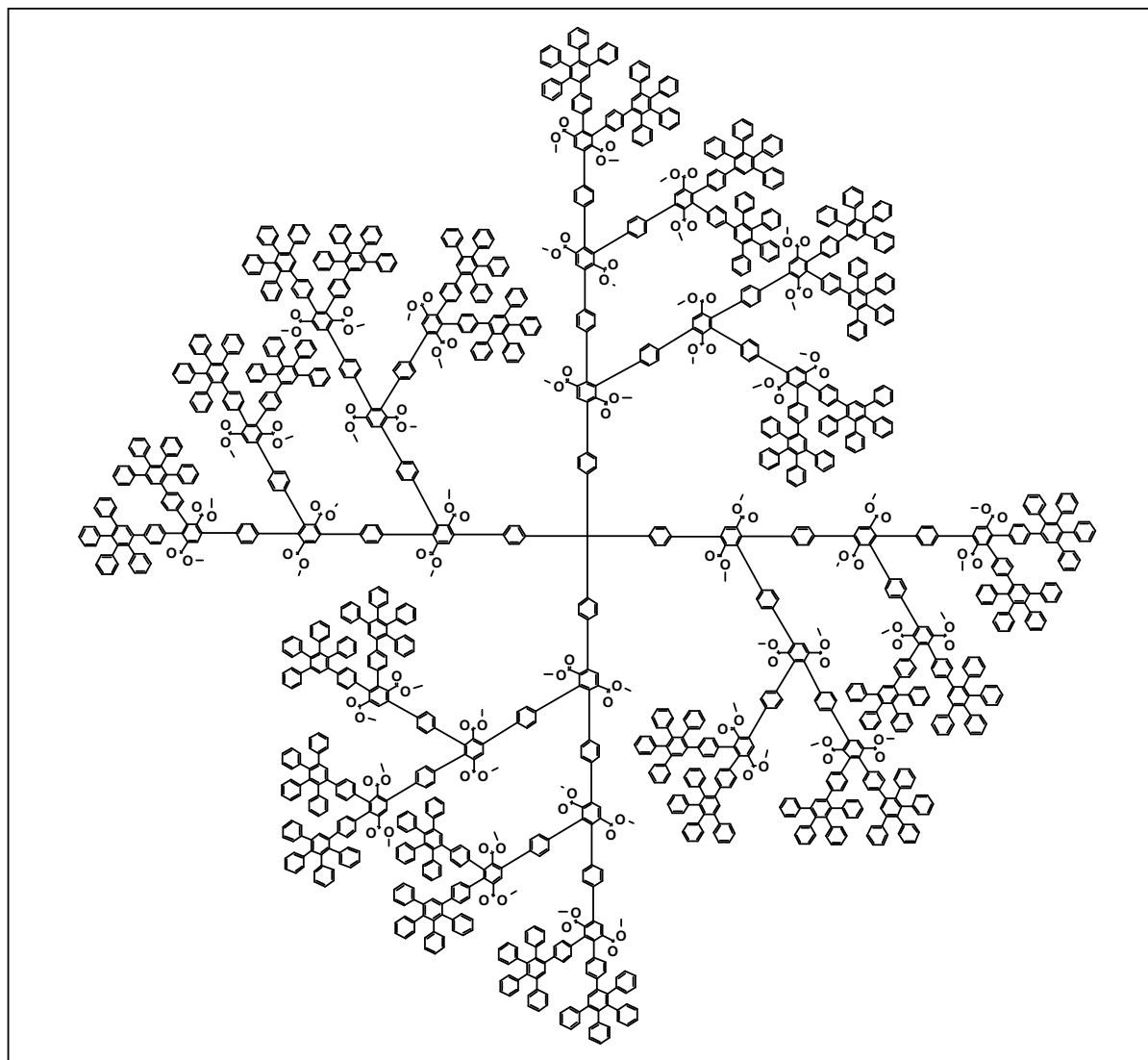
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 167.9 ( $\text{C}_{\text{COOMe}}$ ), 139.9, 139.8, 139.7, 139.6, 139.1, 138.9, 136.9, 133.5, 131.6, 130.4, 130.1, 127.9, 121.4, 120.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 83.4, 78.0 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 10753 ( $\text{M}^+\text{+Na}$ ), 22217 ( $2\times\text{M}^+$ )

**$TdG_4(COOMe)_{56}(Cp)_{32}$  (49)**



In einem Schlenkrohr werden 0.025 g (0.0023 mmol)  $TdG_3(COOMe)_{56}(Ethynyl)_{32}$  und 0.042 g (0.1 mmol) Tetracyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 165 °C 72 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Pentan kann das beige Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

21 mg ( 0.0009 mmol; 71 %) als beiger Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum (300MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 7.94 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.84 (s, 10H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.65 (m, 22H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.47 (m, 50H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  
7.31 (m, 26H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.15 (m, 245H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.84 (m, 566H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.59 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ );  
3.53 (m, 25H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.38 (m, 53H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.28 (m, 26H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.12 (m, 46H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ )

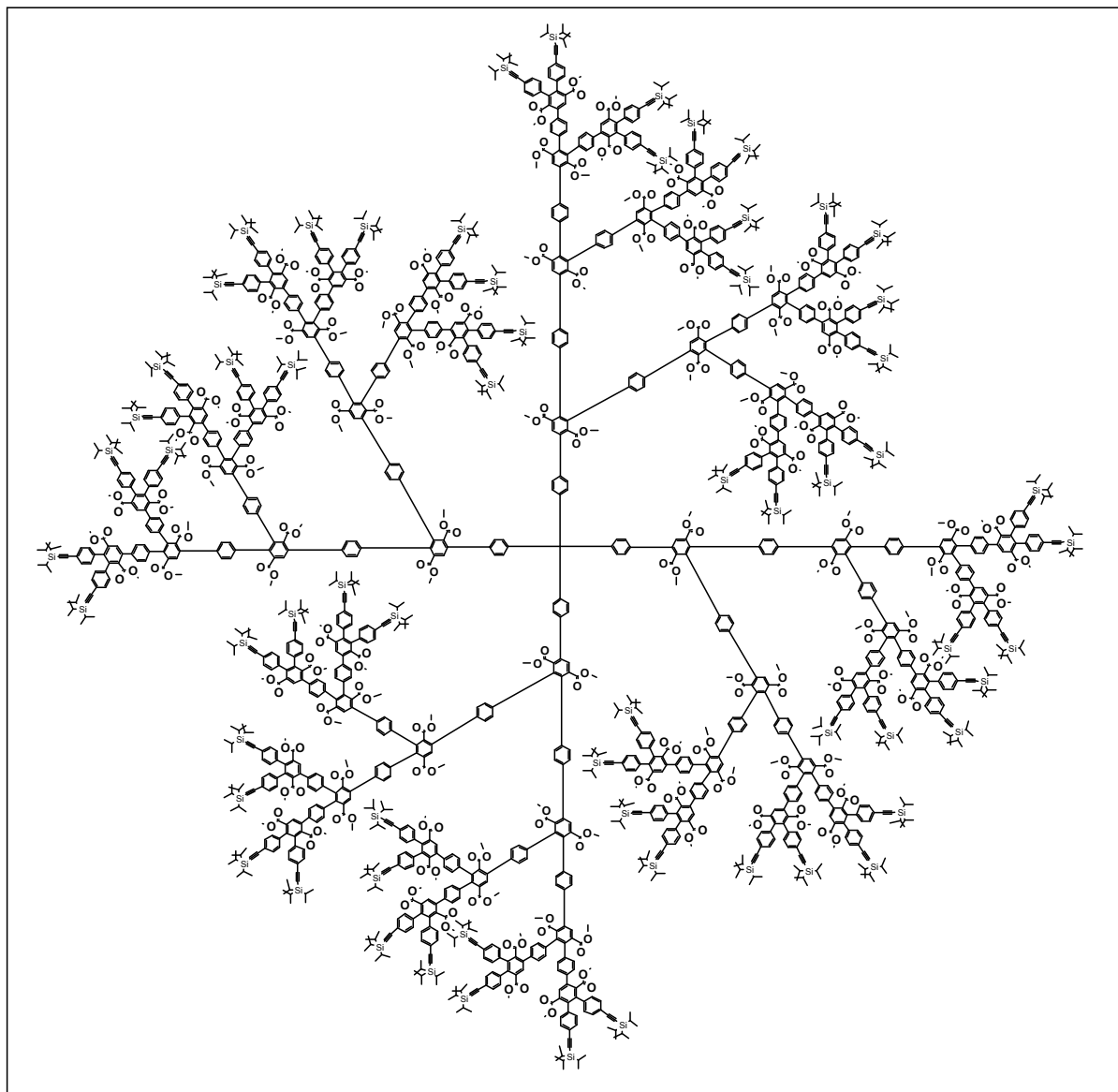
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75MHz, d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2, 303\text{K):}$

$\delta$  (ppm) = 168.9, 142.2, 142.1, 141.2, 140.5, 139.6, 131.8, 130.3, 129.7, 129.4, 127.9, 127.2,  
127.1, 126.9, 126.0, 125.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 21866 ( $\text{M}^+$ ), 43382 ( $2x \text{M}^+$ )

**$\text{TdG}_4(\text{COOMe})_{120}(\text{TiPS})_{64}$  (**50**)**



In einem Schlenkrohr werden 25 mg (0.023 mmol)  $\text{TdG}_3(\text{COOMe})_{56}(\text{Ethynyl})_{32}$  und 77 mg (0.11 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(carboxymethylester)-cyclopenta-2,4-dienon in 2.5 ml Xylol bei 160 °C 72 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

39 mg ( 0.001 mmol; 45 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.80 (m, 78H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.50 – 7.15 (m, 427H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.94 (m, 150H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.52 (m, 186H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.21 (m, 167H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 1.10 (s, 1276H,  $\text{H}_{\text{TIPS}}$ )

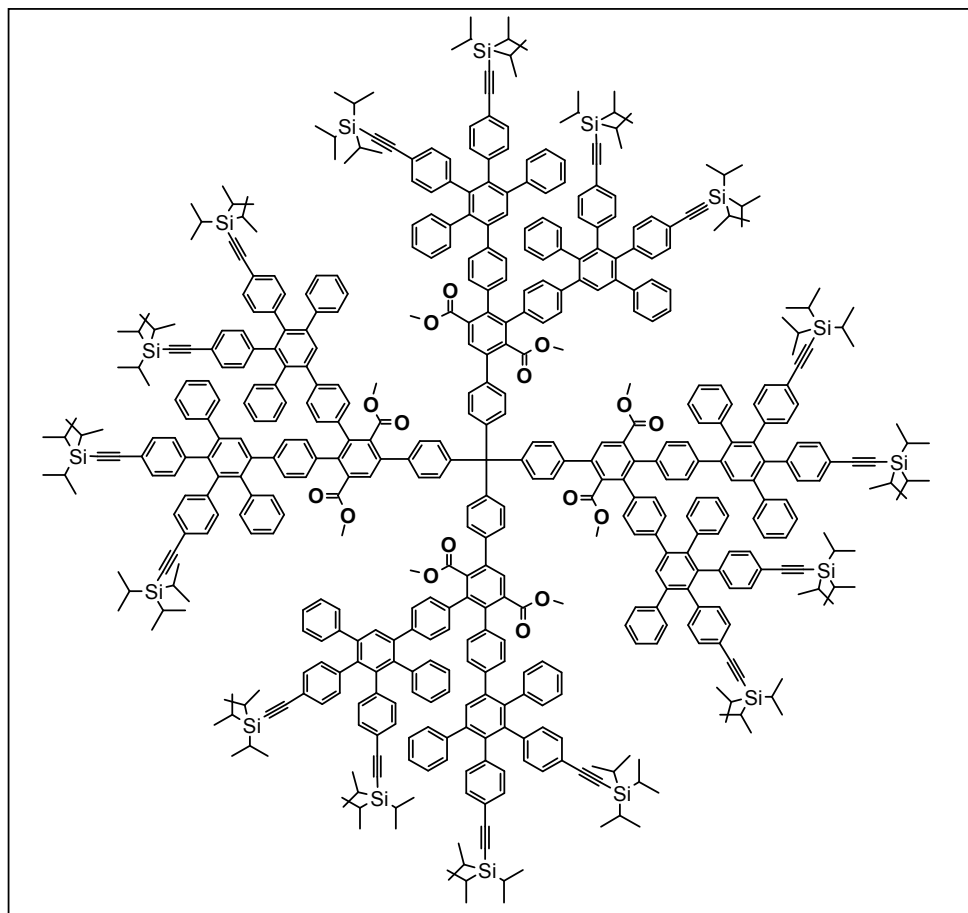
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 167.2 ( $\text{C}_{\text{COOMe}}$ ), 139.2, 139.1, 139.0, 138.9, 138.3, 138.1, 138.0, 137.4, 137.3, 136.2, 130.7, 130.5, 129.3, 127.1, 127.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 106.3, 90.4 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.0, 10.9 ( $\text{C}_{\text{TIPS}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 32283 ( $\text{M}^+ + \text{K}$ )

**$TdG_2(COOMe)_8(Cp)_8(TiPS)_{16}$  (55)**



In einem Schlenkrohr werden 0.140 g (0.074 mmol)  $TdG_1(COOMe)_8(Ethynyl)_8$  und 0.573 g (0.77 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(phenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 6 ml Xylol bei 160 °C 5 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Ein Umfällen in Methanol ergibt das farblose Produkt.

Ausbeute:

572 mg ( 0.074 mmol; 99 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $C^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.74 (s, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.51 (d, 9H,  $^3J = 5.14Hz$ ,  $H_{arom}$ ); 7.35 (m, 24H,  $H_{arom}$ ); 7.19 (m, 45H,  $H_{arom}$ ); 7.12 – 7.03 (m, 38H,  $H_{arom}$ ); 6.94 – 6.70 (m, 116H,  $H_{arom}$ ); 3.47 (s, 12H,  $H_{methoxy}$ ); 3.20 (s, 12H,  $H_{methoxy}$ ); 1.10 (s, 336H,  $H_{TiPS}$ )

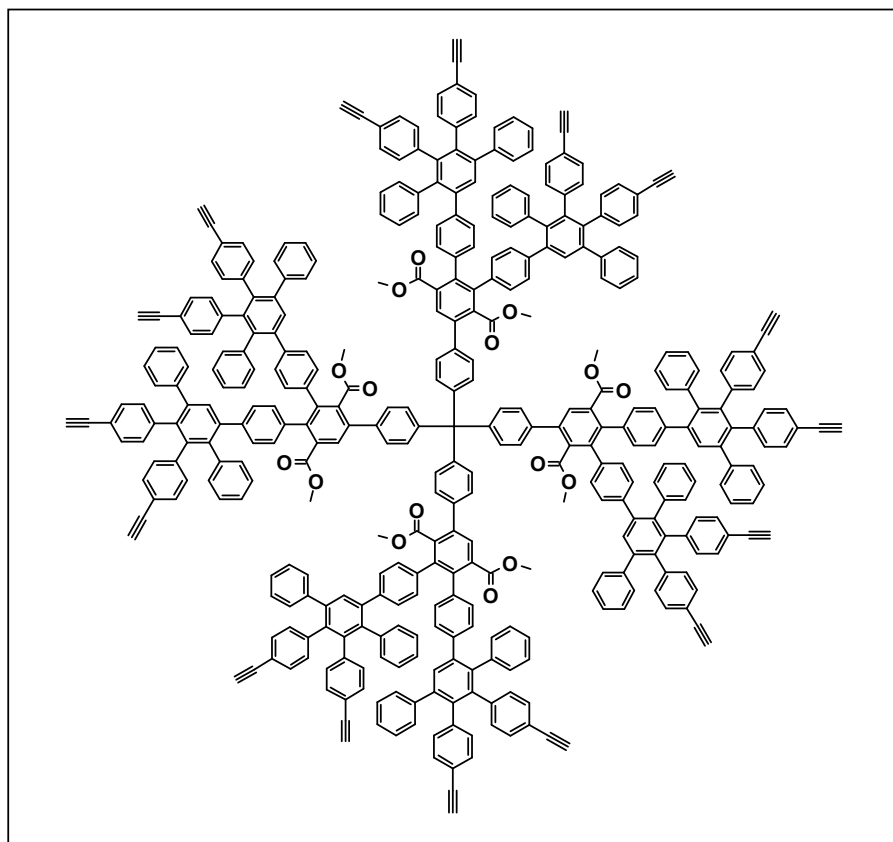
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 168.9 ( $\text{C}_{\text{COOMe}}$ ); 146.4, 141.8, 141.3, 141.1, 140.7, 140.0, 139.9, 139.7, 138.9, 137.7, 136.9, 136.4, 134.5, 131.8, 131.0, 130.8, 130.2, 128.7, 128.1, 127.5, 126.9, 126.3, 121.2, 120.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 107.3, 90.9 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.8, 11.7 ( $\text{C}_{\text{TIPS}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 7649 ( $\text{M}^+ + \text{Na}$ ), 7692 ( $\text{M}^+ + 2\text{Na}$ )

**$\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{Ethynyl})_{16}$**



In einem Schlenkrohr werden 0.564 g (0.074 mmol)  $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{TIPS})_{16}$  in 6 ml THF gelöst. 0.463 g (1.8 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur röhrenden Lösung von  $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{TIPS})_{16}$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 15 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Methanol / Pentan wird das farblose Produkt rein erhalten.

Ausbeute:

332 mg ( 0.064 mmol; 88 %) als farbloser Feststoff



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.75 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.54 (d, 8H,  $^3\text{J} = 4.84\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.35 (s, 18H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.18 (s, 42H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.11 – 6.71 (m, 147H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.48 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.19 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.04 (s, 16H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ )

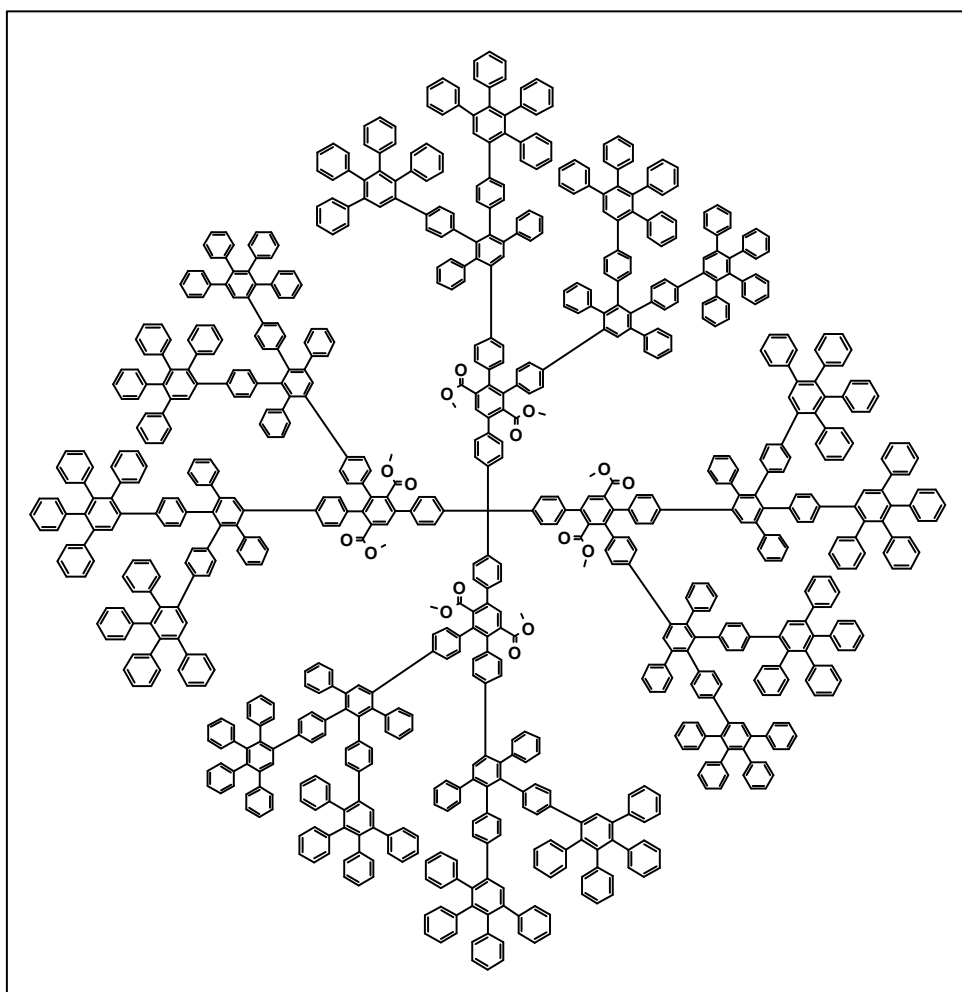
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 168.9 ( $\text{C}_{\text{COOMe}}$ ); 146.4, 141.2, 140.6, 139.9, 139.6, 138.8, 137.7, 137.0, 136.9, 136.4, 134.5, 131.8, 131.2, 130.9, 130.2, 129.4, 128.1, 127.5, 126.9, 126.3, 119.8, 119.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 83.8, 77.4 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 5167 ( $\text{M}^+\text{+K}$ ); 3948 ( $3/4 \text{M}^+\text{+K}$ );

**$\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8(\text{Cp})_{16}$  (56)**



In einem Schlenkrohr werden 0.300 g (0.059 mmol)  $\text{TdG}_2(\text{COOMe})_8(\text{Cp})_8\text{Ethynyl}_{16}$  und 0.468 g (1.2 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 6 ml Xylol bei  $160^\circ \text{C}$  3d lang gerührt. Nach

abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels säulenchromatographischer Auftrennung isoliert.

Ausbeute:

571 mg (0.052 mmol; 88 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.72 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.45 – 7.33 (m, 44H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.15 (m, 128H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.87 (m, 348H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.58 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.49 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.47 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ ); 3.19 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methoxy}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 142.2, 142.0, 141.7, 141.0, 140.9, 140.7, 140.5, 140.4, 139.5, 139.4, 139.2, 138.8, 131.9, 131.4, 130.3, 129.3, 128.9, 128.6, 127.9, 127.1, 126.8, 126.6, 125.9, 125.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 10851 ( $\text{M}^+\text{+Na}$ ), 10870 ( $\text{M}^+\text{+K}$ )

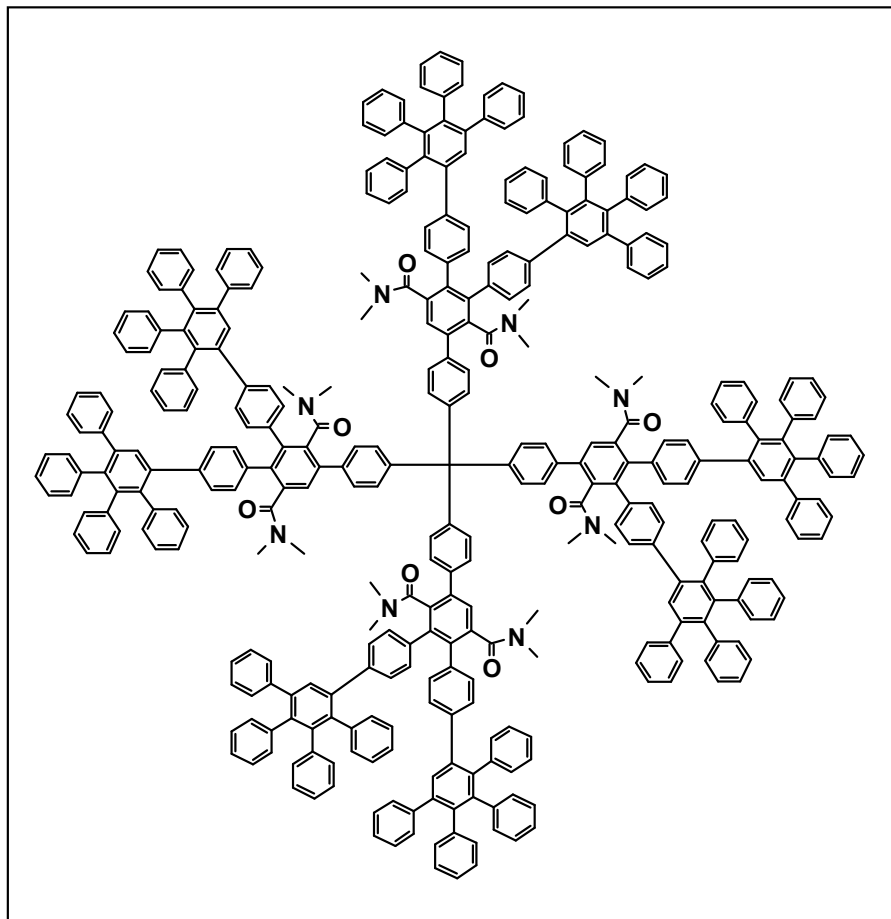
Elementaranalyse ( $\text{C}_{833}\text{H}_{564}\text{O}_{16}$ ):

Berechnet: C 92.39 % H 5.25 %

Gefunden: C 91.37 % H 5.32 %

### 3.4.7 Dimethylcarboxamid-funktionalisierte Polyphenylendendrimere

#### *TdG<sub>2</sub>(CONMe<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(Cp)<sub>8</sub> (53)*



In einem Mikrowellenröhrchen wird 0.030 g (0.064 mmol)  $TdG_2(COOH)_8(Cp)_8$  in 1 ml Chloroform gelöst. Es wird 2 ml HMPT zugesetzt und 24 Stunden lang bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird in Wasser (pH 6) eingetroppt und die dabei entstehende Fällung abfiltriert. Die Fällung wird in THF gelöst und in Pentan nochmals gefällt.

#### Ausbeute:

27 mg ( 0.055 mmol; 86 %) als farbloser Feststoff

#### Schmelzpunkt:

> 300 °C

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.41 (m, 23H, H<sub>arom</sub>); 7.07 (m, 51H, H<sub>arom</sub>); 6.78 (m, 146H, H<sub>arom</sub>); 2.62 (s, 48H, H<sub>NMe</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum(75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 142.2, 142.1, 141.1, 140.8, 140.6, 140.5, 140.4, 131.9, 131.7, 130.3, 130.2, 130.1, 127.9, 127.2, 127.1, 126.9, 126.6, 125.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 36.8, 35.2, 34.5 ( $\text{C}_{\text{methyl}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

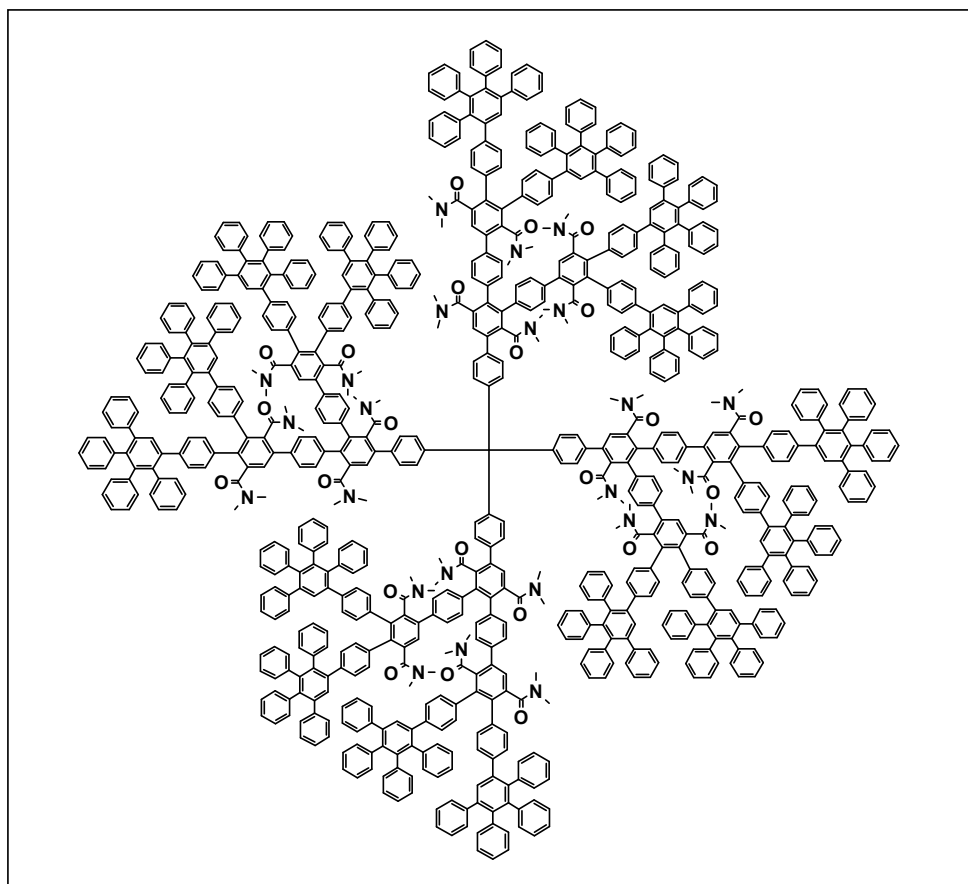
$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 4764 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{361}\text{H}_{268}\text{O}_8\text{N}_8$ ):

Berechnet: C 89.47 % H 5.57 % N 2.31 %

Gefunden: C 64.11 % H 6.19 % N 4.96 %

**$\text{TdG}_3(\text{CONMe}_2)_{24}(\text{Cp})_{16}$  (54)**



In einem Mikrowellenröhrchen wird 0.040 g (0.0039 mmol)  $\text{TdG}_3(\text{COOH})_{24}(\text{Cp})_{16}$  in 1 ml Dichlormethan gelöst. Es wird 2 ml HMPT zugesetzt und 2d lang bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird in Wasser (pH 6) eingetropft und die dabei entstehende Fällung abfiltriert. Die Fällung wird in Dichlormethan gelöst und in Pentan nochmals gefällt.

Ausbeute:

34 mg (0.0031 mmol; 79 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.42 (m, 49H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.07 (m, 131H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.78 (m, 352H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 2.62 (s, 67H,  $\text{H}_{\text{NMe}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 142.2, 140.9, 140.8, 140.7, 140.6, 140.5, 139.6, 131.9, 131.8, 131.7, 130.3, 127.9, 127.8, 127.2, 127.1, 126.9, 126.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 10890 ( $\text{M}^+\text{+K}$ )

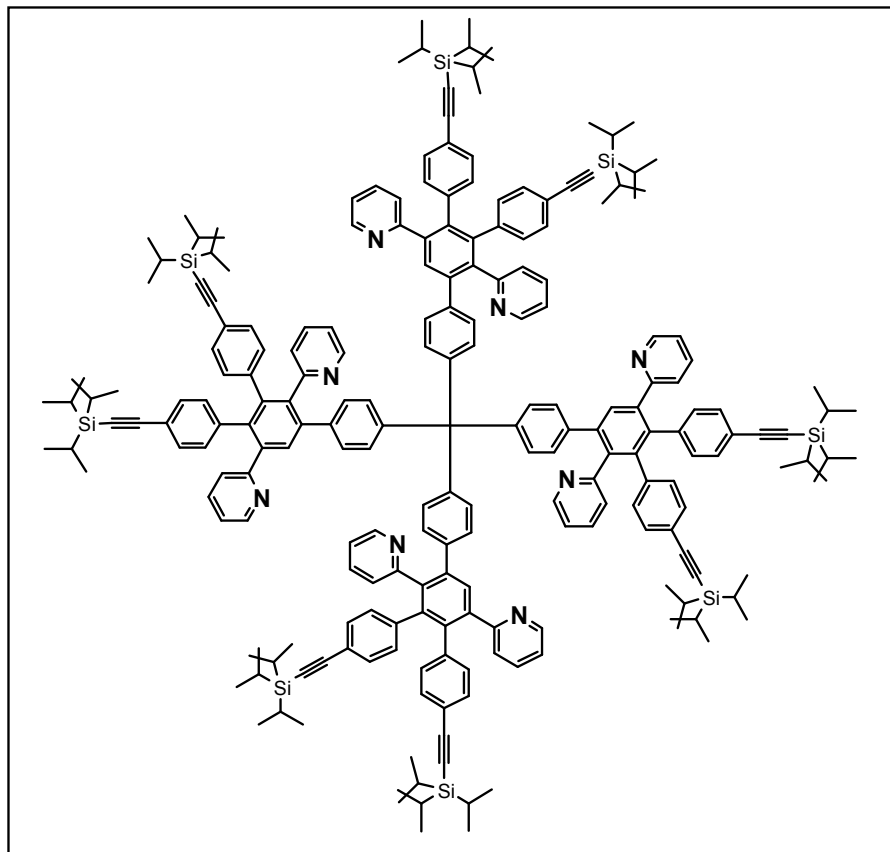
Elementaranalyse ( $\text{C}_{793}\text{H}_{604}\text{O}_{24}\text{N}_{24}$ ):

Berechnet: C 87.76 % H 5.61 % N 3.10 %

Gefunden: C 77.93 % H 5.57 % N 3.44 %

### 3.4.8 Pyridin-inkorporierte Polyphenylendendrimere

#### $TdG_1(C_5H_4N)_8(TIPS)_8$



In einem Schlenkrohr werden 10 mg (0.024 mmol) Td-Kern und 217 mg (0.29 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(2,2'-pyridyl)-cyclopenta-2,4-dienon 2 ml Xylol bei 150 °C 72 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels säulenchromatographischer Aufreinigung isoliert.

#### Ausbeute:

58 mg (0.017 mmol; 71 %) als gelber Feststoff

#### Schmelzpunkt:

> 300 °C

#### $^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz, $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.55 (d, 4H,  $^3J = 4.18\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 8.26 (d, 4H,  $^3J = 4.22\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.77 (s, 4H,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.44 (m, 4H,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.27 (m, 4H,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.11 (d, 12H,  $^3J = 8.31\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 7.03 (d, 8H,  $^3J = 8.25\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 6.93 (m, 37H,  $H_{\text{arom}}$ ); 6.68 (d, 8H,  $^3J = 8.46\text{Hz}$ ,  $H_{\text{arom}}$ ); 1.10 (s, 168H,  $H_{\text{tips}}$ )

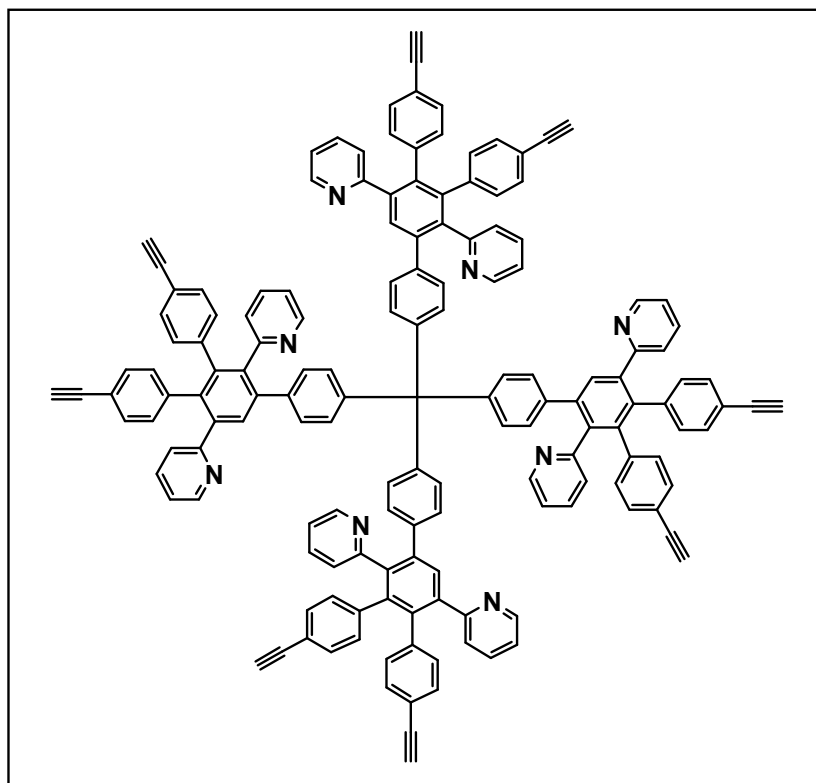
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 158.9, 149.2, 148.2, 144.6, 140.9, 140.4, 140.0, 139.8, 138.8, 138.2, 135.2, 134.6, 131.3, 131.1, 130.8, 130.4, 130.3, 128.4, 126.6, 125.0, 121.4, 121.1, 120.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 106.9, 90.7, 90.5 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ), 18.4, 11.3 ( $\text{C}_{\text{TIPS}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 3292 ( $\text{M}^+$ )

**$\text{TdG}_1(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_8(\text{Ethynyl})_8$  (68)**



In einem Schlenkrohr werden 0.057 g (0.017 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_8(\text{TIPS})_8$  in 10 ml THF gelöst. 0.036 g (0.13 mmol) TBAF werden separat in 4 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $\text{TdG}_1(\text{COOMe})_8(\text{TIPS})_8$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 1 Stunde wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Durch mehrmaliges Umfällen aus Petrolether wird das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute:

28 mg (0.013 mmol; 78 %) als farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.50 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.26 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.07 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.83 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.53 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.35 – 6.90 (m, 42H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.83 (d, 6H,  $^3\text{J} = 7.71\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.71 (d, 4H,  $^3\text{J} = 8.49\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.12 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{acetylen}}$ ); 3.09 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{acetylen}}$ )

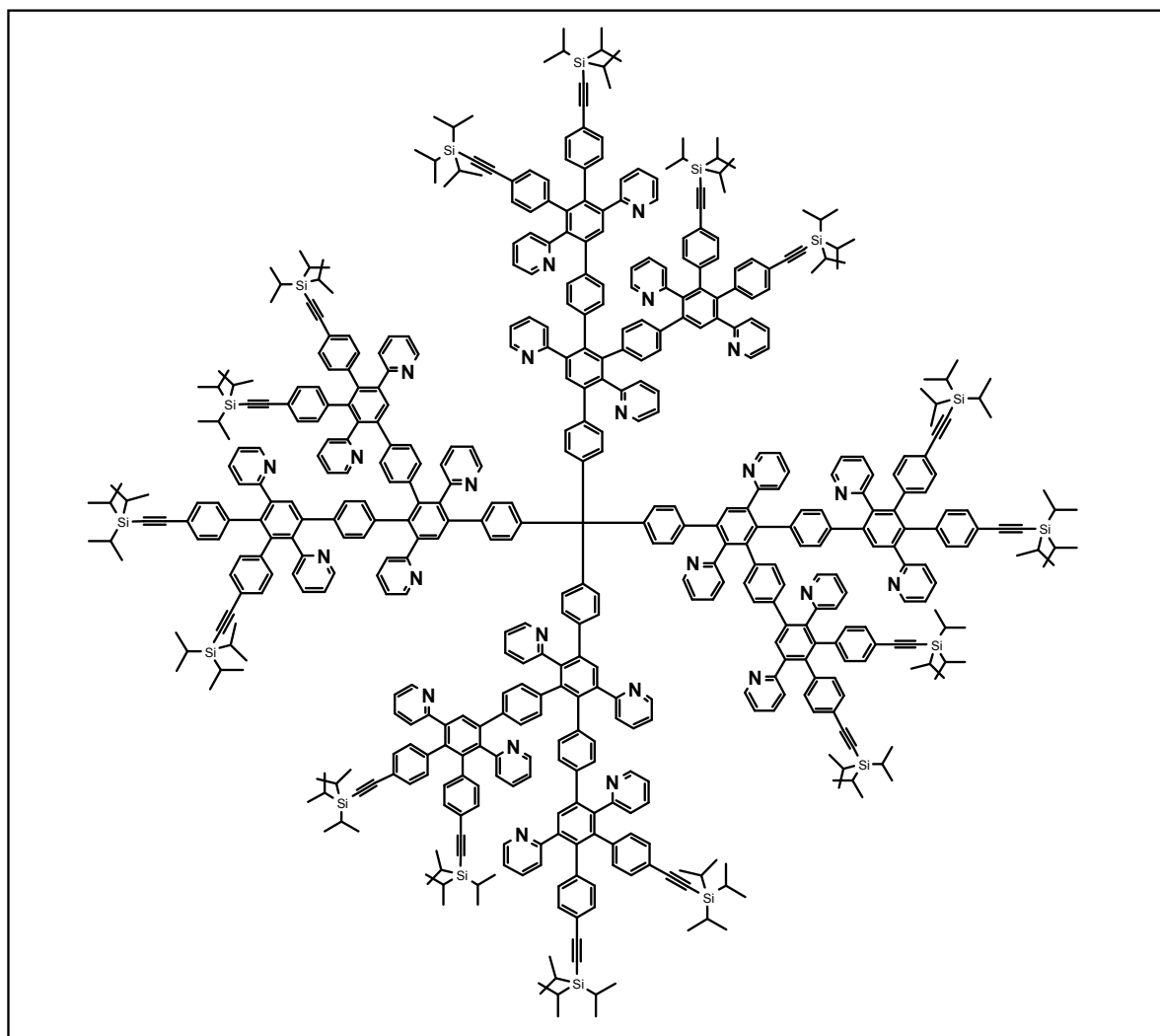
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 159.1, 158.9, 149.6, 148.6, 145.0, 141.3, 140.9, 140.8, 140.7, 140.2, 139.0, 138.6, 135.6, 135.0, 131.8, 131.5, 131.3, 130.9, 130.7, 128.8, 127.0, 125.5, 121.9, 121.3, 120.0, 119.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 83.8, 77.5 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 2042 ( $\text{M}^+$ )

**$\text{TdG}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_{24}(\text{TiPS})_{16}$**





In einem Schlenkrohr werden 25 mg (0.01 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_8(\text{Ethynyl})_8$  und 0.162 g (0.22 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(2,2'-pyridyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 1.5 ml Xylol bei 150 °C 48 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Methanol kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

51 mg ( 0.0065 mmol; 65 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.52 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.25 – 8.18 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.72 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.65 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.59 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.40 (m, 14H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.24 (m, 14H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.08 (m, 28H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.00 (m, 18H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.89 – 6.57 (m, 109H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 1.09 (s, 336H,  $\text{H}_{\text{tips}}$ )

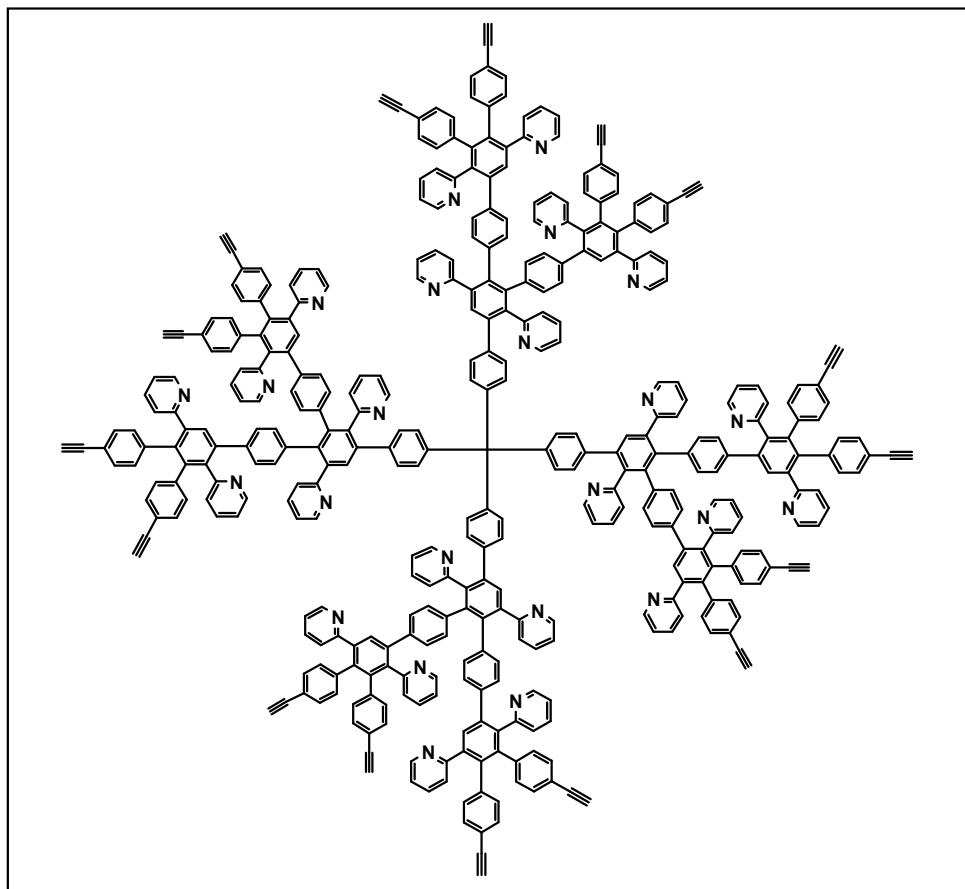
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 143.9, 140.6, 135.1, 134.8, 134.7, 134.6, 134.4, 134.2, 134.1, 134.0, 131.3, 128.5, 125.1, 121.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 106.9, 93.8 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.4, 11.3 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 7796 ( $\text{M}^+$ )

**$TdG_2(C_5H_4N)_{24}(Ethynyl)_{16}$  (69)**



In einem Schlenkrohr werden 0.050 g (0.0064 mmol)  $TdG_2(C_5H_4N)_{24}(TiPS)__{16}$  in 5 ml THF gelöst. 0.029 g (0.11 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $TdG_2(C_5H_4N)_{24}(TiPS)__{16}$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 30 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt.

Ausbeute:

32 mg ( 0.0060 mmol; 93 %) als farbloser Feststoff

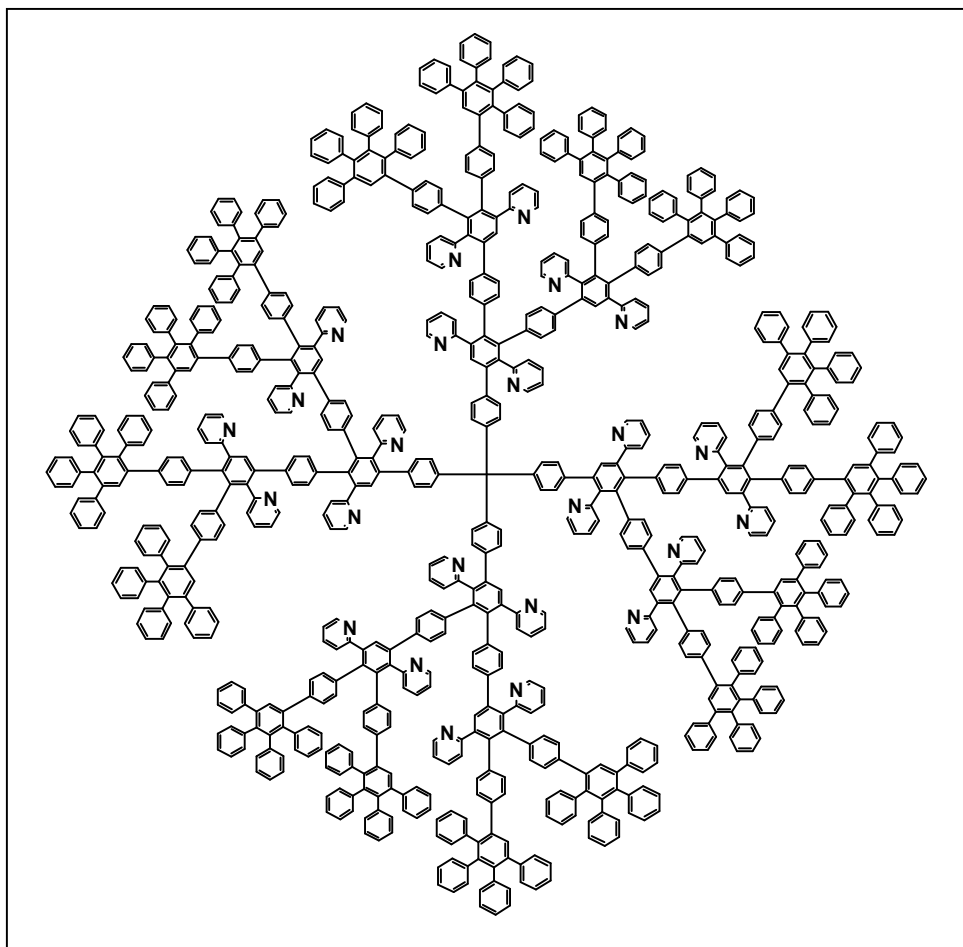
$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.51 (m, 12H,  $H_{arom}$ ); 8.23 (m, 12H,  $H_{arom}$ ); 7.71 (s, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.67 (s, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.61 (m, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.38 (m, 14H,  $H_{arom}$ ), 7.22 (m, 14H,  $H_{arom}$ ); 7.07 (m, 46H,  $H_{arom}$ ); 6.85 – 6.58 (m, 112H,  $H_{arom}$ ); 3.05 (s, 16H,  $H_{Ethynyl}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $ue^{-1}$ ]: 5295 ( $M^+$ )

**$TdG_3(C_5H_4N)_{24}(Cp)_16$  (70)**



In einem Schlenkrohr werden 28 mg (0.0051 mmol)  $TdG_2(C_5H_4N)_{24}(Ethynyl)_{16}$  und 0.041 g (0.11 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 140 °C 3 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels wiederholten Umfällens aus Petrolether kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

41 mg (0.0037 mmol; 72 %) als beiger Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.49 (m, 11H,  $H_{arom}$ ); 8.17 (m, 11H,  $H_{arom}$ ); 7.70 (s, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.62 (s, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.55 (s, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.40 (d, 9H,  $^3J = 2.41$  Hz,  $H_{arom}$ ); 7.35 (d, 20H,  $^3J = 2.06$  Hz,  $H_{arom}$ ); 7.14 (m, 124H,  $H_{arom}$ ); 6.92 – 6.55 (m, 370H,  $H_{arom}$ )

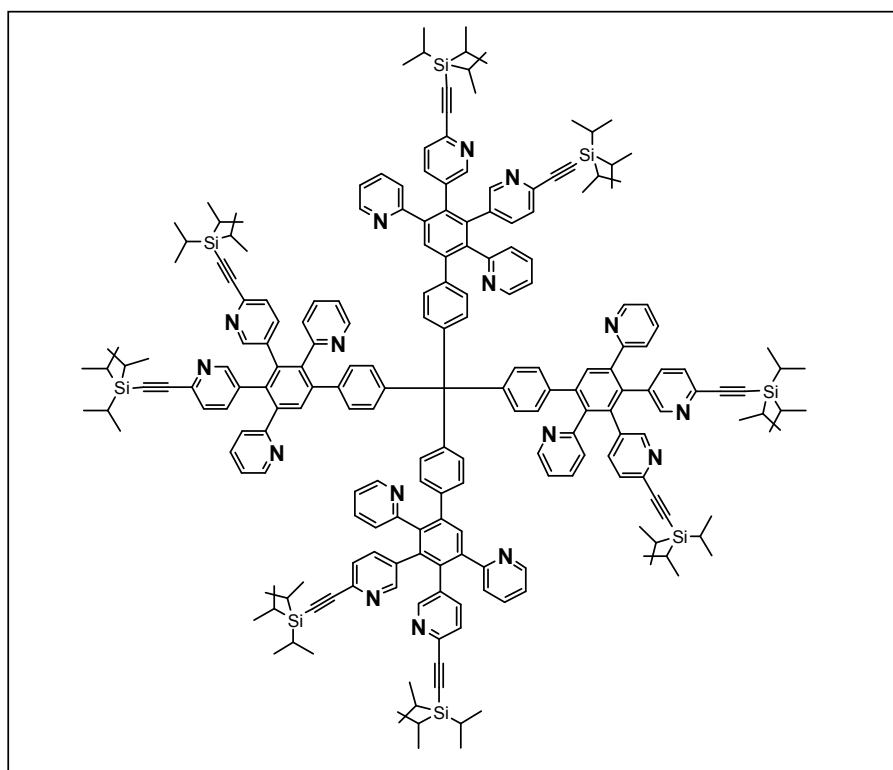
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum(75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 141.7, 140.7, 140.5, 140.1, 139.1, 139.0, 131.5, 131.0, 129.9, 128.5, 127.5, 126.8, 126.5, 125.6, 125.5, 125.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 10989 ( $\text{M}^+$ )

**$\text{TdG}_1(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_{16}(\text{TiPS})_8$**



In einem Schlenkrohr werden 10 mg (0.024 mmol) Td-Kern und 217 mg (0.29 mmol) 3,4-Bis [(6-tri-iso-propylsilylethynyl)pyridin-3-yl]-2,5-bis(2,2'-pyridyl)-cyclopenta-2,4-dienon 2 ml Xylol bei 150 °C 72 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels säulenchromatographischer Aufreinigung isoliert.

Ausbeute:

76 mg ( 0.023 mmol; 95 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.52 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.31 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.09 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.82 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.55 (t, 4H,  $^3\text{J} = 7.74\text{Hz} / 7.73\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.33 – 6.81 (m, 54H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.69 (d, 3H,  $^3\text{J} = 8.43\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 1.10 (s, 168H,  $\text{H}_{\text{tips}}$ )

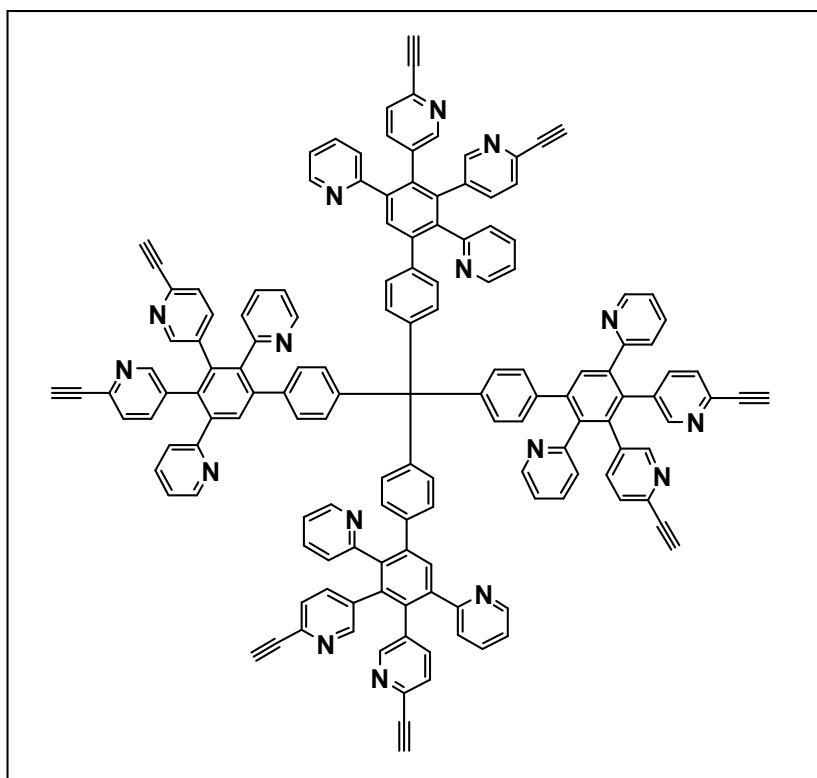
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 158.7, 158.2, 152.0, 149.7, 148.9, 145.7, 142.0, 141.6, 140.6, 139.8, 139.3, 138.6, 138.0, 136.3, 135.7, 135.4, 135.0, 132.3, 130.8, 129.8, 128.9, 127.2, 126.6, 126.4, 125.4, 122.4, 121.2, 120.3, 115.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 106.8, 90.6, ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.5, 11.3 ( $\text{C}_{\text{TIPS}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 3302 ( $\text{M}^+$ ), 3409 ( $\text{M}^+ + \text{Ag}$ )

**$\text{TdG}_1(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_{16}(\text{Ethynyl})_8$  (75)**



In einem Schlenkrohr werden 0.079 g (0.024 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_{16}(\text{TiPS})_8$  in 5 ml THF gelöst. 0.055 g (0.21 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $\text{TdG}_1(\text{COOMe})_{16}(\text{TiPS})_8$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 1 Stunde wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Petrolether wird das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute:

15 mg (0.007 mmol; 31 %) als gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.50 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.27 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.08 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.83 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.53 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.27 – 6.90 (m, 41H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.83 (d, 6H,  $^3\text{J} = 7.76$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.72 (d, 5H,  $^3\text{J} = 8.45$ Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 3.11 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{acetylen}}$ ); 3.09 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{acetylen}}$ )

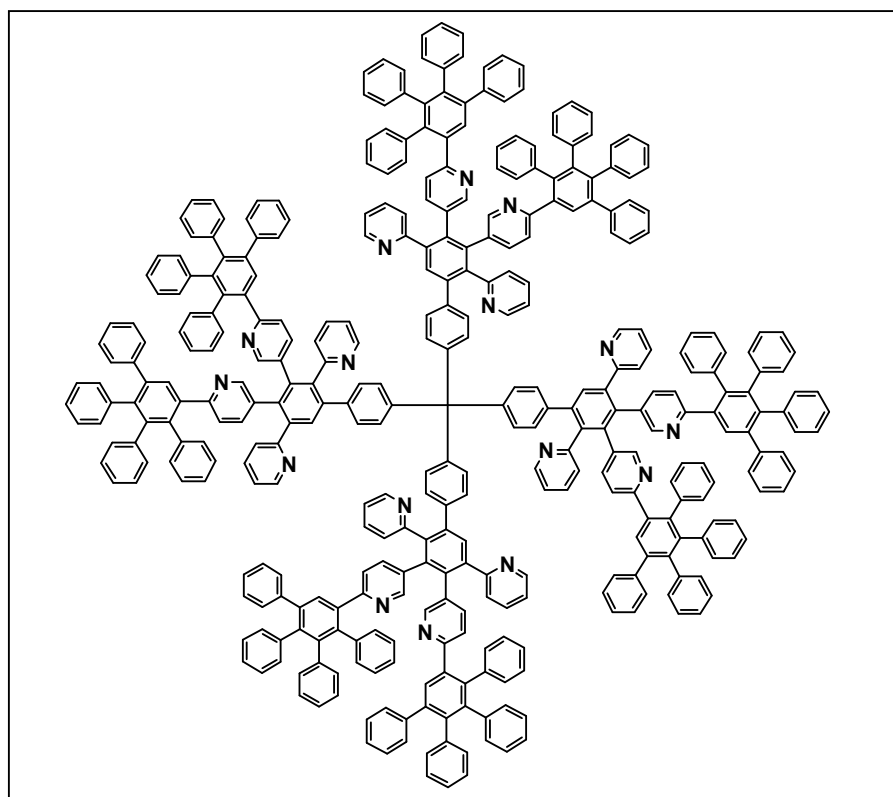
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 158.4, 158.1, 152.0, 149.7, 148.9, 145.2, 142.0, 141.6, 140.6, 140.2, 139.9, 139.0, 138.6, 138.0, 136.3, 135.7, 135.4, 135.2, 132.1, 130.8, 129.8, 128.9, 127.0, 126.6, 126.4, 125.4, 122.3, 121.7, 120.3, 115.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 82.9, 77.3 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 2050 ( $\text{M}^+$ ), 1642 ( $3/4\text{M}^+ + \text{Ag}$ )

**$\text{TdG}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_{16}(\text{Cp})_8$  (76)**



In einem Schlenkrohr werden 10 mg (0.005 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_{16}(\text{Ethynyl})_8$  und 0.019 g (0.05 mmol) Tetracyclophosphor-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 150 °C 48 Stunden lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeignet und der Rück-

stand in Dichlormethan gelöst. Mittels säulenchromatographischer Trennung kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

21 mg (0.004 mmol; 80 %) als beiger Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.51 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.25 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.95 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.79 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.67 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.49 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.14 (m, 68H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.97 – 6.45 (m, 180H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ )

*Integration der aromatischen Protonen-Signale führt aufgrund der Überlagerung mit BHT-Signal(  $\delta$  (ppm) = 6.96) zu einem zu hohen Wert!*

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 149.7, 142.0, 141.5, 141.2, 140.7, 140.4, 140.2, 139.5, 136.2, 131.8, 131.5, 131.0, 130.7, 130.2, 129.8, 129.6, 128.7, 127.9, 127.8, 127.6, 127.1, 126.9, 126.6, 126.1, 125.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

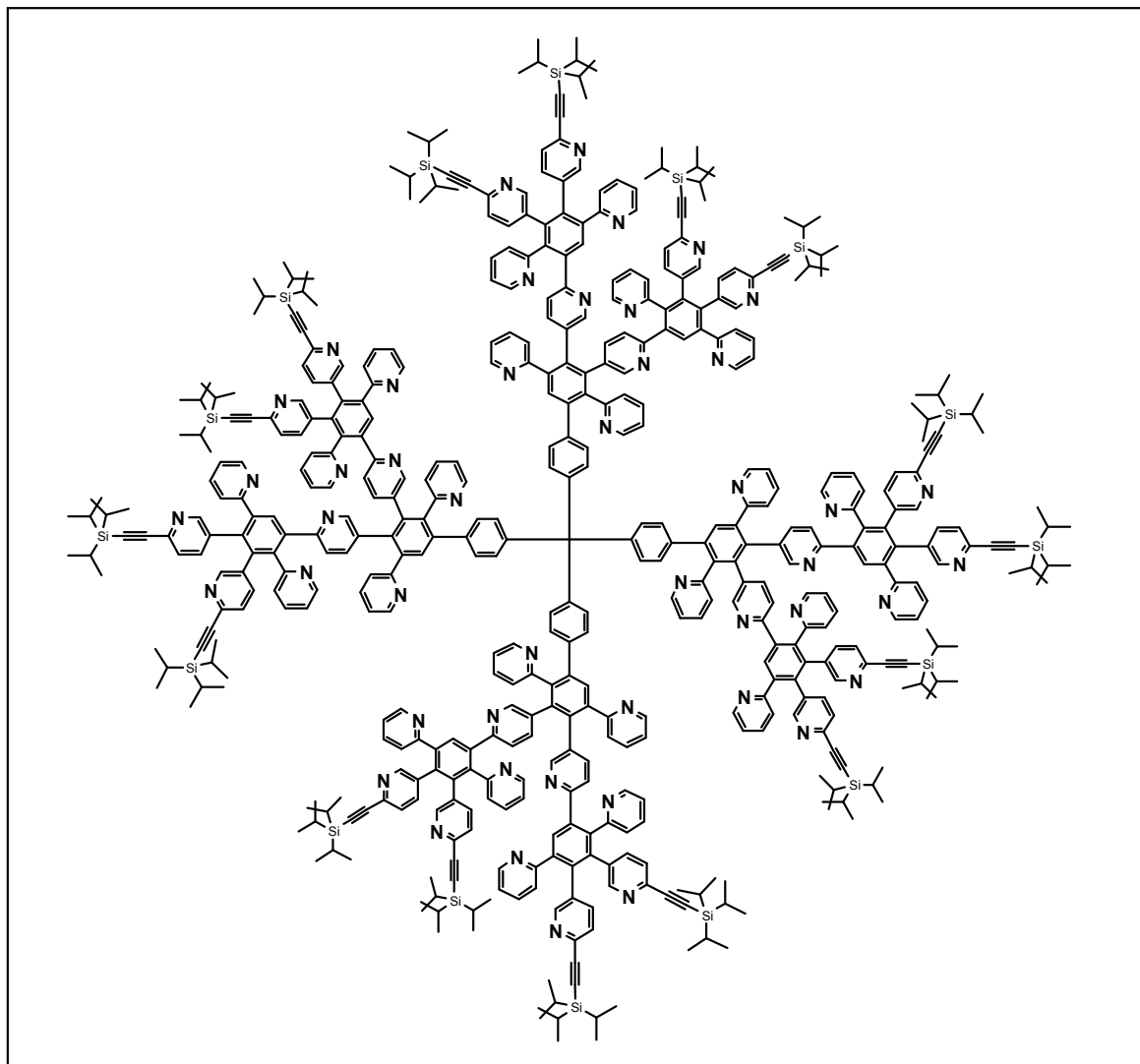
$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 4902 ( $\text{M}^+$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{369}\text{H}_{244}\text{N}_{16}$ ):

Berechnet: C 90.41 % H 5.02 % N 4.57 %

Gefunden: C 85.33 % H 7.46 % N 4.58 %

**$TdG_2(C_5H_4N)_{48}(TiPS)_{16}$**



In einem Schlenkrohr werden 0.015 g (0.005 mmol)  $TdG_1(C_5H_4N)_{16}(Ethynyl)_8$  und 0.081 g (0.11 mmol) 3,4-Bis[(6-tri-iso-propylsilylethynyl)pyridin-3-yl]-2,5-bis(2,2'-pyridyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol und 0.1 ml THF bei 165 °C 5 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels säulen-chromatographischer Trennung kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

29 mg (0.004 mmol; 79 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

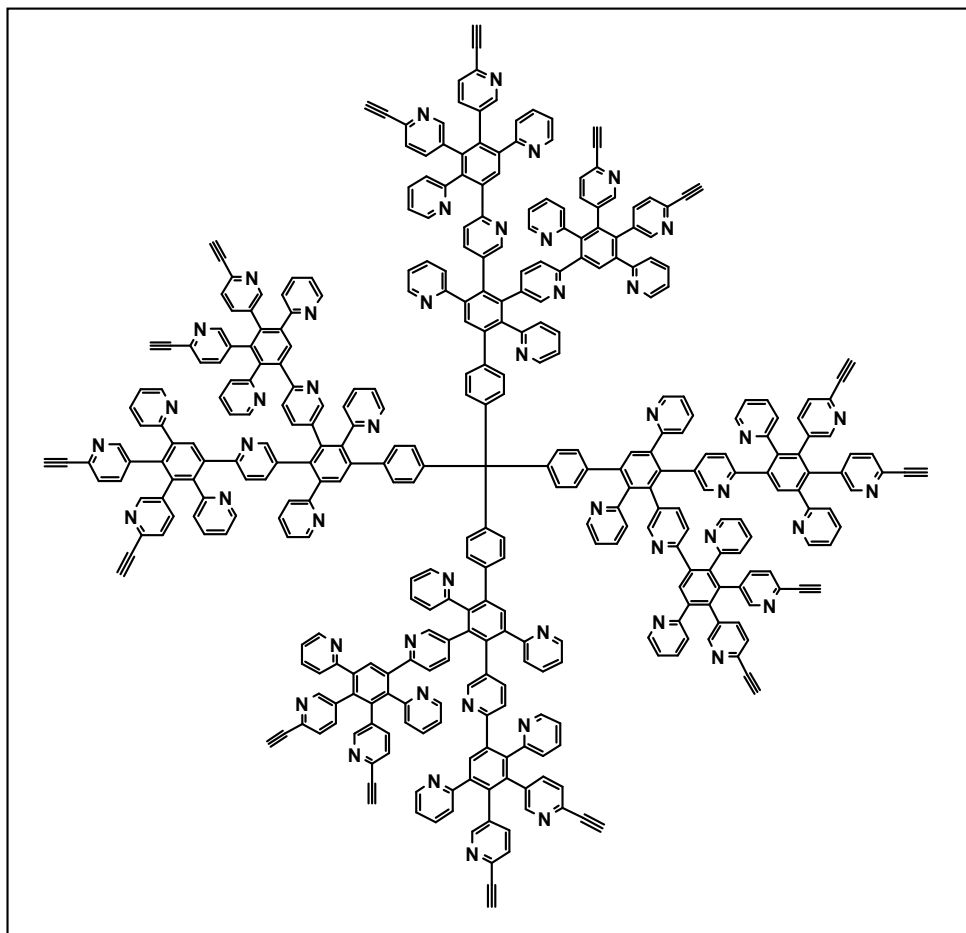
$\delta$  (ppm) = 8.54 – 6.61 (196H,  $H_{arom}$ ); 1.08 (s, 336H,  $H_{tips}$ )



MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $ue^{-1}$ ]: 7426 ( $M^+$ )

***TdG<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>48</sub>(Ethynyl)<sub>16</sub> (77)***



In einem Schlenkrohr werden 0.021 g (0.0027 mmol)  $TdG_2(C_5H_4N)_{48}(TiPS)_{16}$  in 5 ml THF gelöst. 0.010 g (0.038 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $TdG_2(C_5H_4N)_{48}(TiPS)_{16}$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 30 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt.

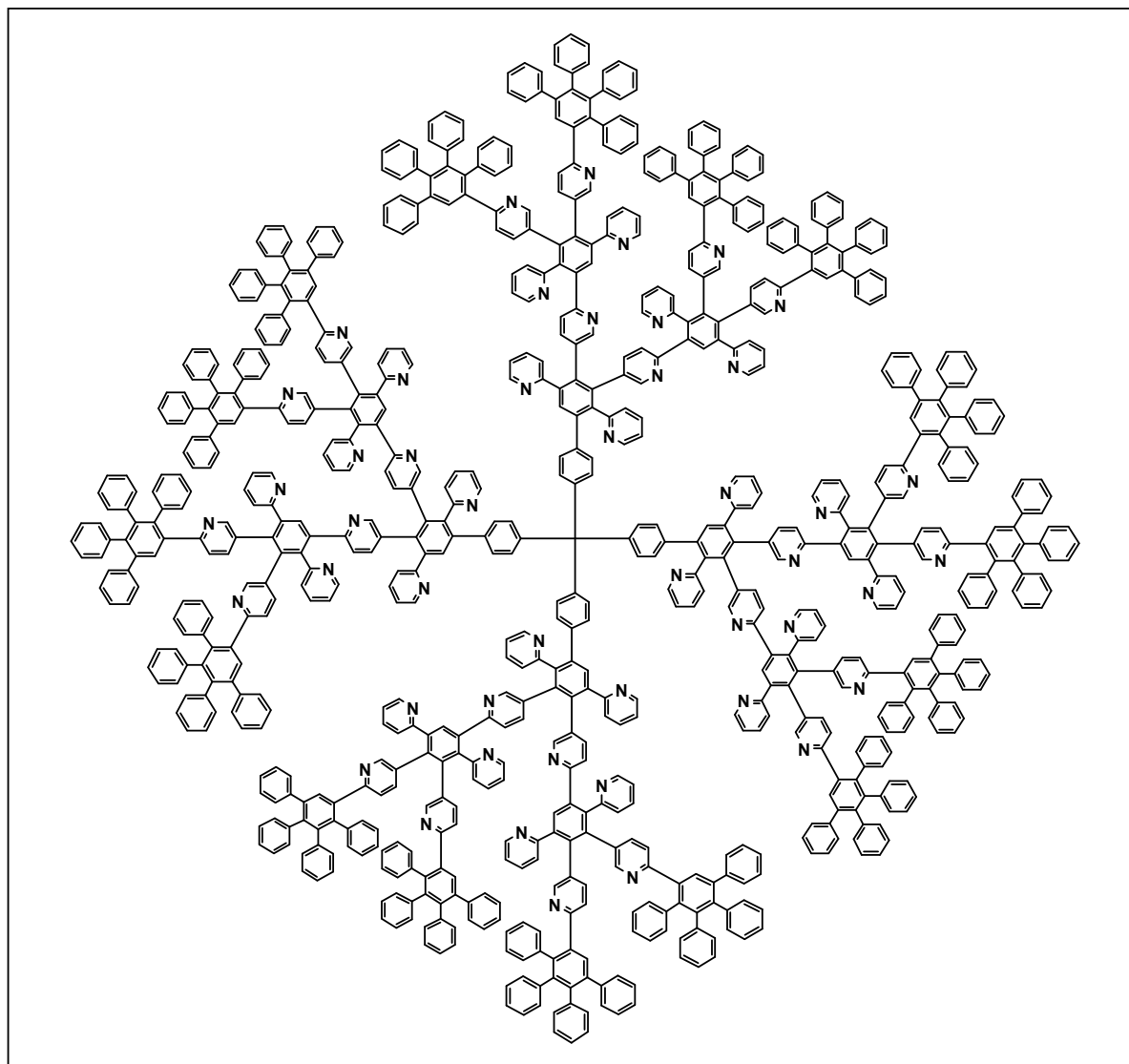
Ausbeute:

14 mg (0.0026 mmol; 97 %) als farbloser Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.58 – 6.69 (196H,  $H_{arom}$ ); 3.11 (s, 16H,  $H_{acetylen}$ )

**$TdG_3(C_5H_4N)_{48}(Cp)_16$  (78)**



In einem Schlenkrohr werden 0.014 g (0.0026 mmol)  $TdG_2(C_5H_4N)_{48}(Ethynyl)_{16}$  und 0.024 g (0.062 mmol) Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon in 3 ml Xylol und 0.2 ml THF bei 160 °C 2 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels säulenchromatographischer Trennung kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

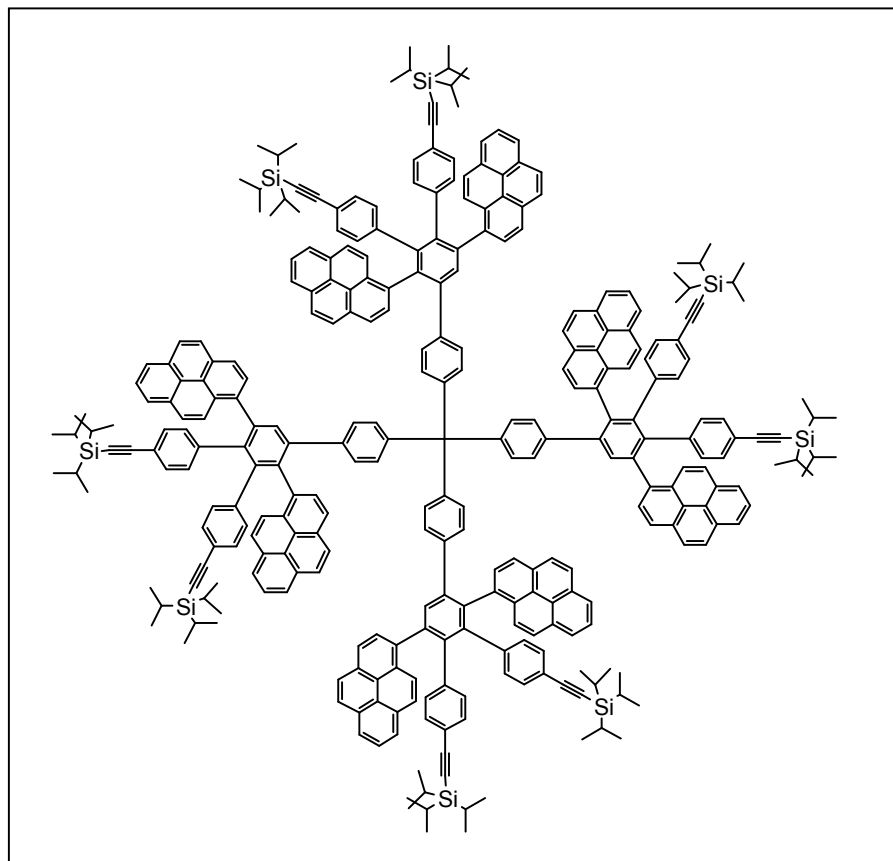
26 mg (0.0023 mmol; 88 %) als gelber Feststoff

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $ue^{-1}$ ]: 11021 ( $M^+$ )

### 3.4.9 Pyren-inkorporierte Polyphenylendendrimere

#### $TdG_1(C_{16}H_9)_8(TIPS)_8$ (37)



In einem Schlenkrohr werden 0.010 g (0.036 mmol) Td-Kern und 0.286 g (0.29 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(1,1'-pyrenyl)-cyclopenta-2,4-dienon 2 ml Xylol bei 160 °C 6 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Ausfällung aus Methanol gereinigt und im Anschluß mittels Gel-Permeations-Chromatographie isoliert.

#### Ausbeute:

38 mg (0.009 mmol; 25 %) als farbloser Feststoff

#### Schmelzpunkt:

> 300 °C

#### $^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz, $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.25 – 8.00 (m, 79H,  $H_{arom}$ ); 7.88 (s, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.86 (s, 4H,  $H_{arom}$ ); 7.16 – 6.92 (m, 43H,  $H_{arom}$ ); 0.96 (s, 168H,  $H_{tips}$ )

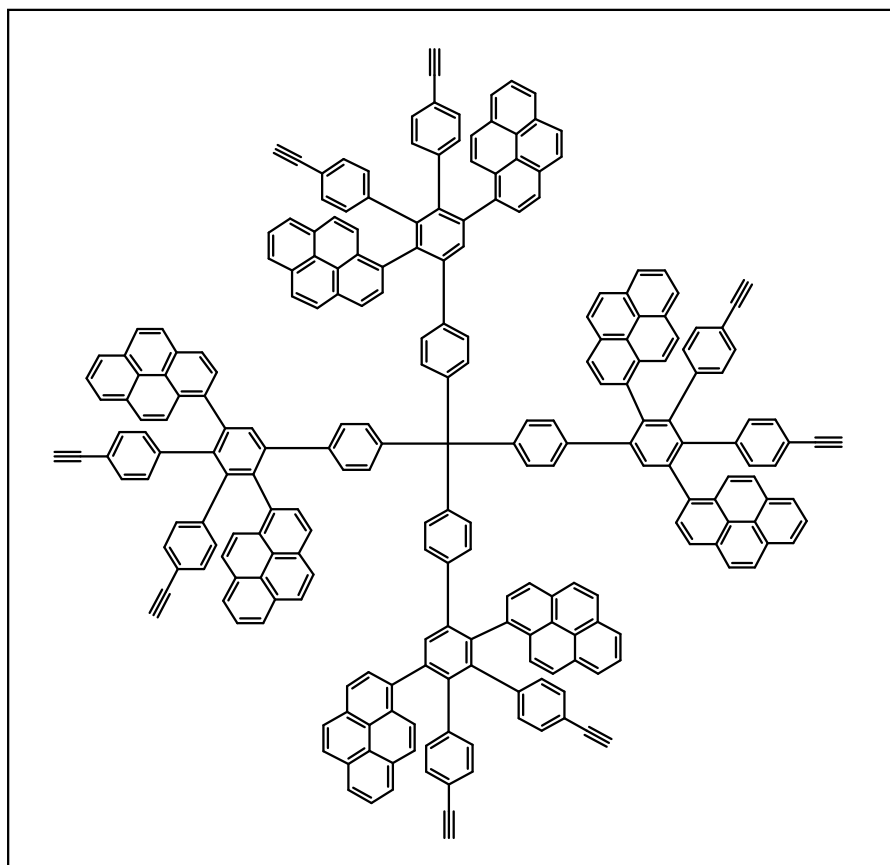
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 140.3, 137.4, 135.4, 132.8, 131.9, 131.6, 130.8, 130.1, 129.5, 128.6, 127.8, 127.5, 127.1, 125.7, 125.4, 125.2, 121.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 107.1, 90.8 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.7, 11.6 ( $\text{C}_{\text{tips}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 4283 ( $\text{M}^+$ ), 3213 ( $\frac{3}{4} \text{M}^+$ )

**$\text{TdG}_1(\text{C}_{16}\text{H}_9)_8(\text{Ethynyl})_8$  (38)**



In einem Schlenkrohr werden 0.037 g (0.009 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{C}_{16}\text{H}_9)_8(\text{TiPS})_8$  in 10 ml THF gelöst. 0.020 g (0.076 mmol) TBAF werden separat in 2 ml THF aufgelöst und zur rührenden Lösung von  $\text{TdG}_1(\text{C}_{16}\text{H}_9)_8(\text{TiPS})_8$  getropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 1 Stunde wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Petrolether wird das farblose Produkt erhalten.

Ausbeute:

27 mg (0.0089 mmol; 98 %) als farbloser Feststoff

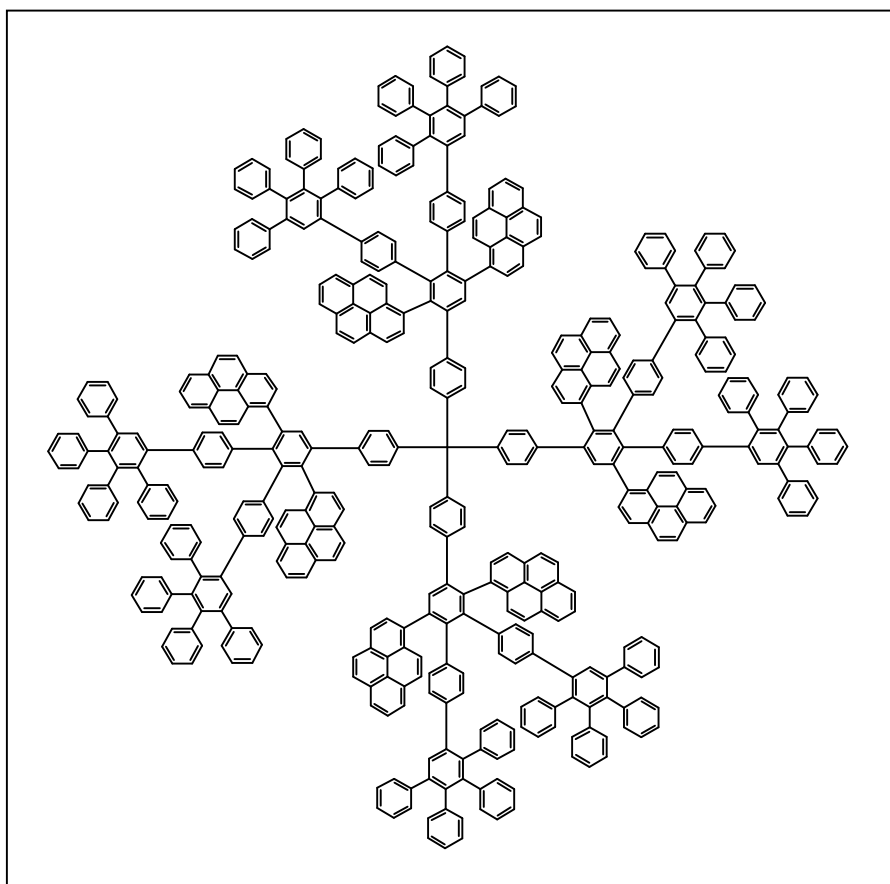
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.28 (m, 54H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.94 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.81 – 7.20 (m, 65H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.98 – 6.57 (m, 52H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 2.87 (s, 8H,  $\text{H}_{\text{acetylen}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 3025 ( $\text{M}^+$ ), 2350 ( $\frac{3}{4} \text{M}^+$ ), 1666 ( $\frac{1}{2} \text{M}^+$ )

**$\text{TdG}_2(\text{C}_{16}\text{H}_9)_8(\text{Cp})_8$  (39)**



In einem Schlenkrohr werden 0.020 g (0.007 mmol)  $\text{TdG}_1(\text{C}_{16}\text{H}_9)_8(\text{Ethynyl})_8$  und 0.026 g (0.068 mmol) Tetracyclopenta-2,4-dienon in 2 ml Xylol bei 165 °C 4 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels Ausfällens aus Methanol und anschließend aus Petrolether kann das farblose Produkt erhalten werden.

Ausbeute:

35 mg (0.006 mmol; 85 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

> 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.17 (m, 35H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.89 – 6.98 (m, 100H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 6.88 – 6.13 (m, 156H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 142.2, 140.9, 140.8, 140.5, 140.2, 139.5, 138.1, 131.8, 131.3, 130.2, 129.5, 128.7, 127.8, 127.1, 126.7, 126.5, 125.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

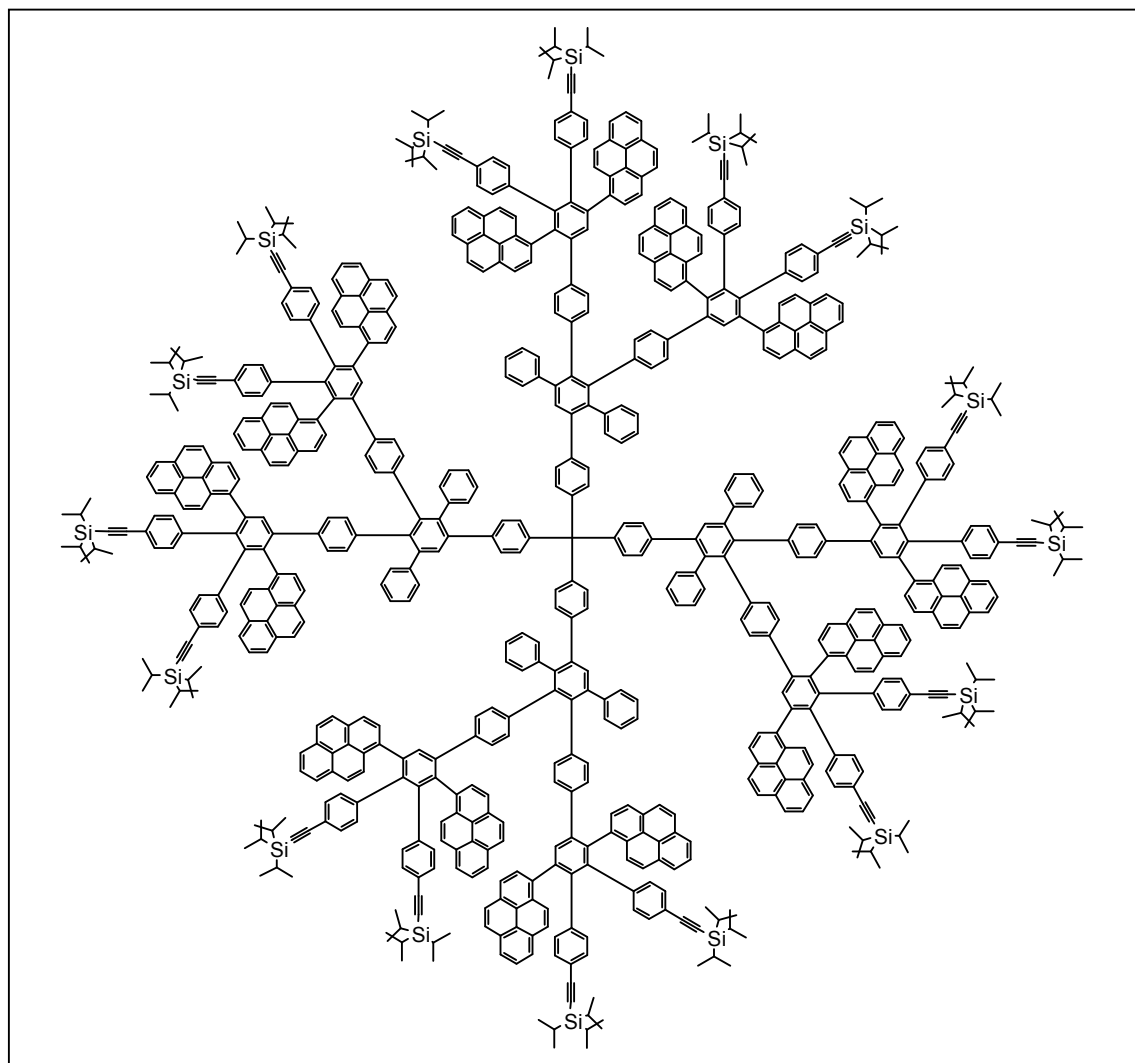
$m/z$  [ $\text{ue}^{-1}$ ]: 5915 ( $\text{M}^+ + \text{K}$ ), 4440 ( $1/2 \text{M}^+$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{465}\text{H}_{292}$ ):

Berechnet: C 94.99 % H 5.01 %

Gefunden: C 91.88 % H 5.13 %

**$\text{TdG}_2(\text{Cp})_8(\text{C}_{16}\text{H}_9)_{16}(\text{TIPS})_{16}$  (43)**



In einem Schlenkrohr werden 0.035 g (0.017 mmol) TdG<sub>1</sub>(phenyl)(Ethynyl)<sub>8</sub> und 0.20 g (0.21 mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(1,1'-pyrenyl)-cyclopenta-2,4-dienon in 4 ml Xylol bei 150 °C 16 d lang gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird das Reaktionsgemisch eingeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Mittels Ausfällens aus Methanol und säulenchromatographischer Aufreinigung kann das farblose Produktgemisch erhalten werden. Obwohl das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dem entstandenen Produktgemisch, die gewünschte Verbindung als Hauptkomponente attestiert, ist doch mit Verunreinigungen durch nicht strukturperfekte niedermolekulare Dendrimer-Fragmente zu rechnen. Die Existenz dieser Verunreinigungen wird im MALDI-TOF-Massenspektrum sichtbar (siehe Seite 90).

#### Ausbeute:

117 mg als farbloser Feststoff

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.25 – 8.17 (m, 82H, H<sub>arom</sub>); 8.14 (d, 48H, <sup>3</sup>J = 3.36Hz, H<sub>arom</sub>); 8.06 – 8.01 (m, 64H, H<sub>arom</sub>); 7.91 (d, 27H, <sup>3</sup>J = 7.91Hz, H<sub>arom</sub>); 7.16 (d, 38H, <sup>3</sup>J = 6.87Hz, H<sub>arom</sub>); 6.98 (d, 48H, <sup>3</sup>J = 8.26Hz, H<sub>arom</sub>); 1.08 (s, 336H, H<sub>arom</sub>)

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

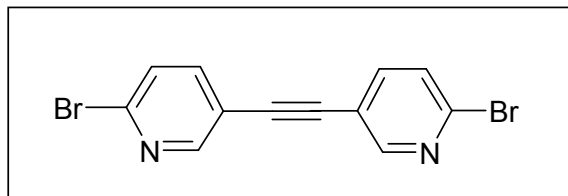
δ (ppm) = 133.3, 131.8, 131.3, 130.6, 130.3, 129.9, 129.2, 128.9, 128.6, 128.3, 127.7, 127.0, 126.5, 125.9, 125.7, 125.3, 125.0, 124.9, 124.3 (C<sub>arom</sub>); 106.8, 93.1 (C<sub>acetylen</sub>); 18.7, 11.6 (C<sub>tips</sub>)

#### MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue<sup>-1</sup>]: 9787 (M<sup>+</sup>+Na), 8804, 7453, 6384

### 3.4.10 Sonstige Bausteine

#### Bis(6-bromo-3-pyridyl)acetylen (71)



In einem 500 ml Schlenkcolben werden 14.19 g (50 mmol) 3-Iod-6-brom-pyridin in 250 ml Toluol gelöst. Es werden 0.95 g (5 mmol) Kupfer-(I)-iodid, 40.86 g (269 mmol) DBU und 2.1 g (3 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium-(II)-chlorid zugegeben. Im Anschluß werden 3.71 ml (26.5 mmol) Trimethylsilyl-acetylen und 0.36 ml Wasser zugetropft. Es wird 18 Stunden bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wird mit einem Gemisch aus Ether/THF 3:1 verdünnt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Essigester = 10:1) gereinigt.

#### Ausbeute:

10.1 g (29 mmol; 59 %) als brauner Feststoff

#### Schmelzpunkt:

229 - 231°C

#### R<sub>f</sub>-Wert:

0.4 (Laufmittel: Dichlormethan/Essigester 10:1)

#### FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 337.3 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{12}H_6Br_2N_2$  = 338.00)

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

$\delta$  (ppm) = 8.51 (dd, 2H,  $^3J$  = 0.76, 2.40 Hz,  $H_{arom}$ ); 7.68 (dd, 2H,  $^3J$  = 2.43, 8.27 Hz,  $H_{arom}$ ); 7.53 (dd, 2H,  $^3J$  = 0.79, 8.19 Hz,  $H_{arom}$ );

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

$\delta$  (ppm) = 152.7, 142.2, 140.9, 128.2, 119.1 ( $C_{arom}$ ); 89.4 ( $C_{acetylen}$ )

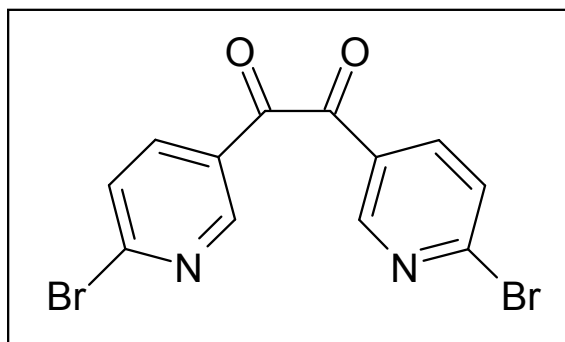


Elementaranalyse (C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>):

Berechnet: C 44.10 % H 2.85 % N 7.91%

Gefunden: C 43.44 % H 1.61 % N 8.51%

**1,2-bis(6-bromo-3-pyridyl)ethandion (72)**



In einem 250 ml Rundkolben werden 0.588 g (1.74 mmol) Bis(6-bromo-3-pyridyl)acetylen in 50 ml Chloroform gelöst. Es werden 0.085 g (1 mmol) Natriumhydrogencarbonat, 0.42 g (3.5 mmol) Magnesiumsulfat und 20 ml Aceton zugesetzt. Der Ansatz wird mittels Wasserbad auf 10 °C gekühlt. 1.1 g (6.96 mmol) Kaliumpermanganat wird hinzu gegeben und 2 d bei RT gerührt. Mittels Zugabe von Natriumnitrit wird die Reaktion gestoppt. Danach wird mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser extrahiert. Das Rohprodukt wird säulen-chromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Essigester = 9.9:0.1) gereinigt.

Ausbeute:

0.283 g (0.76 mmol; 44 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt:

197 °C

R<sub>f</sub>-Wert:

0.2 (Laufmittel: Dichlormethan/Essigester = 9.9:0.1)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

m/z (u e<sub>0</sub><sup>-1</sup>) = 369.9 (M<sup>+</sup>, 100%)

(berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = 370.0)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.94 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 2.45 Hz, H<sub>arom</sub>); 8.17 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 2.48, 8.35 Hz, H<sub>arom</sub>); 7.73 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.36 Hz, H<sub>arom</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

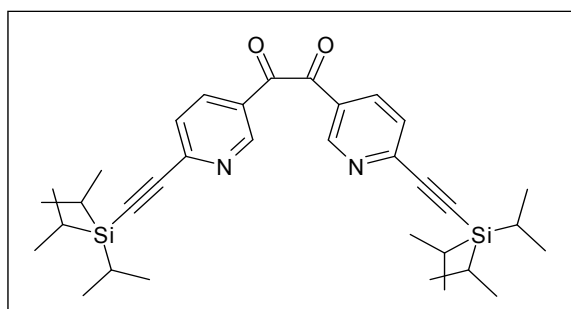
$\delta$  (ppm) = 189.7 (C=O); 152.4, 149.4, 139.4, 129.3, 127.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ ):

Berechnet: C 38.95 % H 1.63 % N 7.57 %

Gefunden: C 32.74 % H 1.49 % N 6.02 %

**1,2-Bis(6-(triisopropylsilylethynyl)-3-pyridyl)ethandion (73)**



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 0.986 g (27 mmol) 1,2-bis(6-bromo-3-pyridyl)ethandion in 12 ml Toluol und 14 ml Triethylamin suspendiert. Es werden 0.103 g (0.54 mmol) Kupfer-(I)-iodid, 0.19 g (0.27 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium-(II)-chlorid und 0.142 g (0.54 mmol) Triphenylphosphin zugegeben und der Ansatz auf 80° C erwärmt. Im Anschluß werden 1.25 ml (5.9 mmol) Triisopropylsilyl-acetylen über eine Dauer von 30 Minuten zugetropft. Es wird 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Die entstandene Suspension wird mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute:

1.21 g (21.1 mmol; 78 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt:

128 °C

$R_f$ -Wert:

0.3 (Laufmittel: Dichlormethan)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 571.9 ( $\text{M}^+$ , 100%)

(berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$  = 572.95)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 9.12 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 8.28 (dd, 2H,  $^3J = 0.75, 2.53$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.60 (dd, 2H,  $^3J = 0.55, 7.33$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

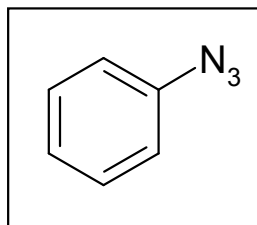
$\delta$  (ppm) = 190.1 (C=O); 151.9, 148.6, 137.5, 127.9, 127.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 105.7, 97.9 ( $\text{C}_{\text{acetylen}}$ ); 18.7, 11.6 ( $\text{C}_{\text{TIPS}}$ );

Elementaranalyse ( $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ ):

Berechnet: C 71.28 % H 8.44 % N 4.89 %

Gefunden: C 69.86 % H 7.48 % N 4.40%

**Phenylazid**



In einem Rundkolben werden 3 g (32 mmol) Anilin mit 45 ml THF verdünnt und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zur gekühlten Reaktionslösung werden langsam 11.5 ml t-Butylnitrid und 10.6 ml TMS-azid zugetropft. Es wird 18 Stunden lang bei RT gerührt. Die hellorange Lösung wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Hexan) gereinigt.

Ausbeute:

1.79 g (15 mmol; 47 %) als gelbes Öl

R<sub>f</sub>-Wert:

0.7 (Laufmittel: Hexan)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 118.9 ( $\text{M}^+$ , 100%)

(berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 = 119.13$ )

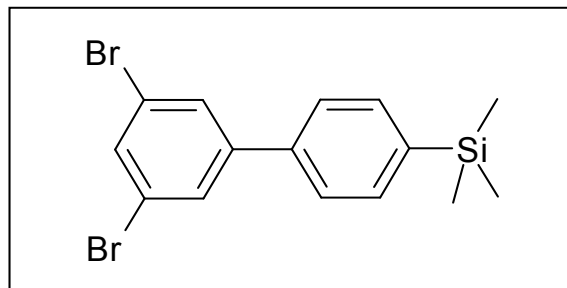
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.37 (t, 2H,  $^3J = 7.48$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.16 (t, 1H,  $^3J = 7.46$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.06 (d, 2H,  $^3J = 7.47$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 131.2, 125.2, 119.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ )

**4-Trimethylsilyl-3',5'-dibrom-biphenyl (89)**



In einem 50 ml Schlenkkolben wird 0.944 g (3 mmol) Tribrombenzol und 0.291 g (1.5 mmol) Trimethylsilylphenylboronsäure in 15 ml Toluol gelöst. Als Katalysator wird 0.221 g (0.19 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium(0) zugegeben. Es wird 0.510 g (3.5 mmol) Kaliumcarbonat in 4 ml Wasser gelöst und hinzugegeben. Bei 80 °C wird 24 Stunden gerührt. Nach abgelaufener Reaktionsdauer wird die Suspension abfiltriert, das Filtrat mit Ether verdünnt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Hexan) gereinigt.

Ausbeute:

0.538 g (1.4 mmol; 93 %) als farbloser Feststoff

Schmelzpunkt:

47 °C

$R_f$ -Wert:

0.8 (Laufmittel: Hexan)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 384.6 ( $\text{M}^+$ , 100%)

(berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Si}$  = 384.19)

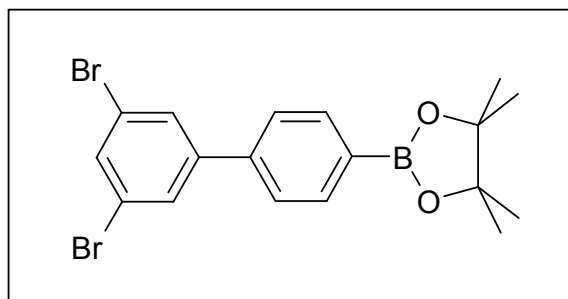
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.70 (d, 2H,  $^3J = 7.32$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.66 (t, 1H,  $^3J = 7.28$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.62 (d, 2H,  $^3J = 7.43$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.54 (d, 2H,  $^3J = 7.43$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 0.32 (s, 9H,  $\text{H}_{\text{TMS}}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 145.5, 141.4, 138.7, 134.9, 134.4, 132.9, 129.2, 126.6, 123.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 1.1 ( $\text{C}_{\text{methyl}}$ )

**4-(Pinacolboryl)-3',5'-dibrom-biphenyl (90)**



In einem 250 ml Schlenkkolben wird 8.981 g (23.4 mmol) m-(4-Trimethylsilylphenyl)-dibrombenzol in 20 ml Dichlormethan gelöst. Es wird 24 ml (24 mmol) Bortribromid zuge-  
tropft und 3 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird mittels Hochvakuum bis  
zum trockenen Rückstand bei RT eingedampft. Der Rückstand wird darauf wieder in Dich-  
lormethan gelöst und auf 0° C gekühlt. Eine Lösung von 8.142 g (69 mmol) Pinacol in 30 ml  
Dichlormethan wird langsam hinzuge-  
tropft und bei RT 12 Stunden lang gerührt. Zur Beendi-  
gung der Reaktion wird mit 100 ml Dichlormethan verdünnt und mit gesättigter Natriumsulfit-  
Lösung mehrmals ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und  
einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel,  
Laufmittel: Hexan/Essigester 4:1) gereinigt.

Ausbeute:

8.788 g (20 mmol; 85 %) als gelber Feststoff

$R_f$ -Wert:

0.7 (Laufmittel: Hexan/Essigester 4:1)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u \text{ e}_0^{-1}$ ) = 368.3 ( $\text{M}^+$ , 100%)

(berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{O}_2$  = 368.07)

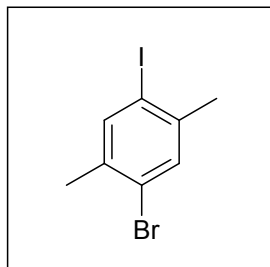
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.87 (d, 2H,  $^3J$  = 8.28 Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.72 (d, 2H,  $^3J$  = 1.73 Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.67 (t, 1H,  $^3J$  =  
1.72 Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.54 (d, 2H,  $^3J$  = 8.28 Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 1.36 (s, 12H,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 144.9, 141.0, 135.7, 133.2, 129.4, 126.7, 123.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 84.4 ( $\text{C}_{\text{boronylester}}$ ); 24.8 ( $\text{C}_{\text{methyl}}$ )

**1-Iod-4-brom-p-Xylol**



In einem 250 ml Schlenkkolben wird 10.0 g (37 mmol) p-Dibromxylole in 50ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionslösung wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und im Anschluß 23.5 ml (37 mmol) n-Butyllithium zugetropft. Nach 2 Stunden Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  wird 11.278 g (44.4 mmol) Iod in 23 ml Tetrahydrofuran gelöst und zugetropft. Die Kühlung wird hierauf entfernt und noch 30 Minuten weitergerührt. Die Zugabe von 80 ml gesättigter Natriumsulfit-Lösung führt zur Beendigung der Reaktion. Es wird mit Ether verdünnt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Hexan) gereinigt.

Ausbeute:

9.548 g (30.7 mmol; 83 %) als farbloser Feststoff

$R_f$ -Wert:

0.8 (Laufmittel: Hexan)

Schmelzpunkt:

$76^\circ\text{C}$

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u\ e_0^{-1}$ ) = 310.5 ( $\text{M}^+$ , 100%)

(berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrI}$  = 310.96)

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.68 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.40 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 2.36 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ ); 2.30 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

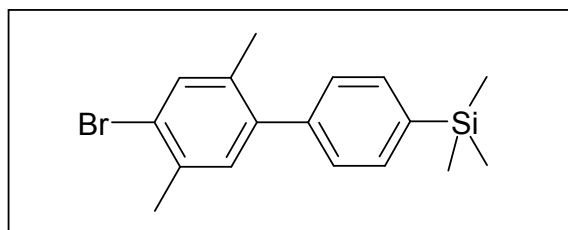
$\delta$  (ppm) = 141.1, 140.7, 137.5, 133.2, 125.0, 99.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 27.3, 21.9 ( $\text{C}_{\text{methyl}}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}$ ):

Berechnet: C 30.90 % H 2.59 %

Gefunden: C 30.45 % H 2.65 %

**1-Brom-4-(4-[Trimethylsilyl]phenyl)-p-Xylol (92)**



In einem 100 ml Schlenkcolben wird 4.65 g (15 mmol) p-Brom-Iodxylole und 3.104 g (16 mmol) Trimethylsilylphenylboronsäure in 40 ml Toluol gelöst. 2.62 g (18.9 mmol) Kaliumcarbonat in 10 ml Wasser gelöst und zusammen mit 2 ml Ethanol zugetropft. 0.866 g (0.75 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium(0) zugegeben und 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach abgelaufener Reaktionsdauer wird die Suspension abfiltriert, das Filtrat mit Dichlormethan verdünnt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Hexan) gereinigt.

Ausbeute:

5.553 g (57.3 mmol; 63 %) als farbloser Feststoff

$R_f$ -Wert:

0.6 (Laufmittel: Hexan)

Schmelzpunkt:

67°C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u \text{ e}_0^{-1}$ ) = 333.8 ( $\text{M}^+$ , 100%)

(berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{Si}$  = 333.35)

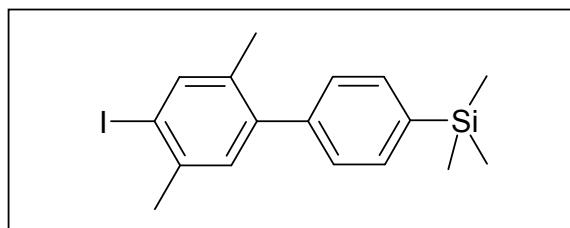
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.61 (d, 2H,  $^3J = 8.17$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.46 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.31 (d, 2H,  $^3J = 8.17$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.11 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 2.39 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ ); 2.22 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ ); 0.32 (s, 9H,  $\text{H}_{\text{TMS}}$ );

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 141.6, 139.4, 135.3, 134.0, 132.4, 128.7, 123.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 22.4 ( $\text{C}_{\text{methyl}}$ ), 19.9 ( $\text{C}_{\text{methyl}}$ ), - 1.06 ( $\text{C}_{\text{TMS}}$ )

**1-Iod-4-(4-[Trimethylsilyl]phenyl)-p-Xylol (93)**



In einem 1000 ml Schlenkkolben wird 36.33 g (109 mmol) 1-Bromo-4-(4-[Trimethylsilyl]phenyl)-p-Xylol in 200 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionslösung wird auf  $-78$  °C gekühlt und im Anschluß 69 ml (110 mmol) n-Butyllithium zugetropft. Nach 2.5 Stunden Rühren bei  $-78$  °C wird 33.248 g (131 mmol) Iod in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und zugetropft. Die Kühlung wird hierauf entfernt und noch 15 Stunden weitergerührt. Die Zugabe von 300 ml gesättigter Natriumsulfit-Lösung führt zur Beendigung der Reaktion. Es wird mit Ether verdünnt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Hexan) gereinigt.

Ausbeute:

17.82 g (46.9 mmol; 43 %) als gelber Feststoff

$R_f$ -Wert:

0.7 (Laufmittel: Hexan)

Schmelzpunkt:

$71$  °C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 380.4 ( $\text{M}^+$ , 100%)

(berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{Si}$  = 380.35)



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.79 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.62 (d, 2H,  $^3\text{J} = 8.12$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.34 (d, 2H,  $^3\text{J} = 8.12$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 7.14 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ); 2.46 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ ); 2.24 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ ); 0.37 (s, 9H,  $\text{H}_{\text{TMS}}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75MHz,  $\text{d}^2\text{-CD}_2\text{Cl}_2$ , 303K):

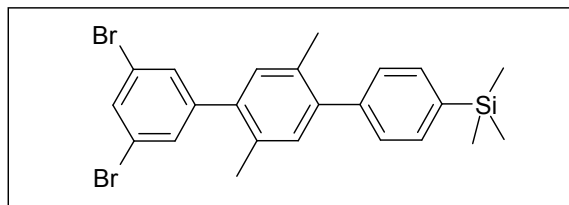
$\delta$  (ppm) = 142.5, 141.8, 140.7, 139.5, 139.1, 135.6, 133.5, 131.3, 129.0, 99,9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 27.7, 19.7 ( $\text{C}_{\text{methyl}}$ ); 0.3 ( $\text{C}_{\text{TMS}}$ )

Elementaranalyse ( $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Si}$ ):

Berechnet: C 53.69 % H 5.57 %

Gefunden: C 54.38 % H 6.17 %

**4-(Trimethylsilyl)-2',5'-dimethyl-3'',5''-dibrom-terphenyl (94)**



In einem 250 ml Schlenkcolben wird 7.87 g (20 mmol) 1-Iodo-4-(4-[Trimethylsilyl]phenyl)-p-Xylol und 5.58 g (20 mmol) Dibromphenylboronsäure in 100 ml Toluol gelöst. 4.14 g (30 mmol) Kaliumcarbonat in 15 ml Wasser gelöst und zusammen mit 20 ml Ethanol zugegibt. 1.6 g (1.4 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium(0) zugegeben und 4 d bei 75 °C gerührt. Nach abgelaufener Reaktionsdauer wird die Suspension abfiltriert, das Filtrat mit Dichlormethan verdünnt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Pentan) gereinigt.

Ausbeute:

6.54 g (13.4 mmol; 67 %) als farbloser Feststoff

$R_f$ -Wert:

0.6 (Laufmittel: Pentan)

Schmelzpunkt:

111° C

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 488.8 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{15}H_{12}Br_2O$  = 488.34)

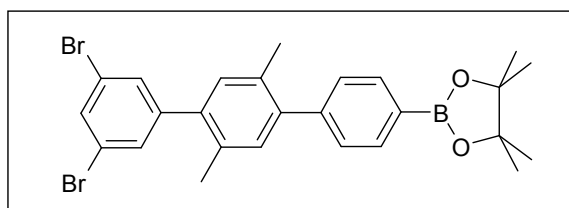
$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.73 (d, 2H,  $^3J$  = 8.16 Hz,  $H_{arom}$ ); 7.65 (t, 1H,  $^3J$  = 1.71 Hz,  $H_{arom}$ ); 7.45 (m, 2H,  $H_{arom}$ ); 7.39 (d, 2H,  $^3J$  = 8.18 Hz,  $H_{arom}$ ); 7.11 (s, 1H,  $H_{arom}$ ); 6.85 (s, 1H,  $H_{arom}$ ); 2.47 (s, 6H,  $H_{methyl}$ ); 0.39 (s, 9H,  $H_{TMS}$ )

$^{13}C$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 157.6, 149.9, 142.8, 141.2, 138.7, 134.9, 133.5, 128.1, 127.2, 122.9 ( $C_{arom}$ ); 20.4 ( $C_{methyl}$ ), 0.4 ( $C_{TMS}$ )

**4-(Pinacolboryl)-2',5'-dimethyl-3'',5''-dibrom-terphenyl (95)**



In einem 100 ml Schlenkkolben wird 4.884 g (10 mmol) 4-(Trimethylsilyl)-2',5'-dimethyl-3'',5''-dibromo-terphenyl in 20 ml Dichlormethan gelöst. Es wird 11 ml (11 mmol) Bortribromid zutropft und 4 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird mittels Hochvakuum bis zum trockenen Rückstand bei RT eingedampft. Der Rückstand wird darauf wieder in Dichlormethan gelöst und auf 0° C gekühlt. Eine Lösung von 3.54 g (30 mmol) Pinacol in 15 ml Dichlormethan wird langsam hinzutropft und bei RT 12 Stunden lang gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wird mit Dichlormethan verdünnt und mit gesättigter Natriumsulfit-Lösung mehrmals ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Hexan/Essigester 4:1) gereinigt.

Ausbeute:

3.956 g (7.3 mmol; 73 %) als gelber Feststoff

$R_f$ -Wert:

0.7 (Laufmittel: Hexan/Essigester 9:1)

FD-Massenspektrum (FD, 8kV):

$m/z$  ( $u e_0^{-1}$ ) = 542.12 ( $M^+$ , 100%)

(berechnet für  $C_{26}H_{27}BBr_2O_2 = 542.4$ )

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 7.86 (d, 2H,  $^3J = 8.14$  Hz,  $H_{arom}$ ); 7.69 (t, 1H,  $^3J = 1.76$  Hz,  $H_{arom}$ ); 7.49 (m, 2H,  $H_{arom}$ ); 7.38 (d, 2H,  $^3J = 8.12$  Hz,  $H_{arom}$ ); 7.16 (s, 1H,  $H_{arom}$ ); 7.10 (s, 1H,  $H_{arom}$ ); 2.27 (s, 6H,  $H_{methyl}$ ); 1.37 (s, 12H,  $H_{methyl}$ )

$^{13}C$ -NMR-Spektrum (75MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

$\delta$  (ppm) = 145.7, 144.6, 142.0, 140.7, 138.4, 135.6, 133.2, 132.9, 122.8 ( $C_{arom}$ ); 84.2 ( $C_{boronylester}$ ); 23.2 ( $C_{methyl}$ ), 19.8 ( $C_{methyl}$ )

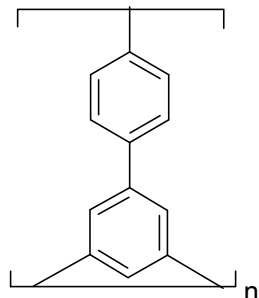
Elementaranalyse ( $C_{26}H_{27}O_2BBr_2$ ):

Berechnet: C 57.61 % H 5.02 %

Gefunden: C 59.69 % H 5.31 %

### 3.4.11 Hyperverzweigte Polymere

#### ***Biphenyl-Suzuki-Polymerisat (91)***



In einem 50 ml Schlenkkolben wird 4.422 g (10 mmol) 4-(Pinacolboron)-3',5'-dibromo-biphenyl in 10 ml Lösungsmittelgemisch (Toluol/Ethanol/THF 10:3:2) gelöst. 2.07 g (15 mmol) Kaliumcarbonat in 5 ml Wasser gelöst und zugetropft. 0.215 g (0.19 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium(0) zugegeben und 3 d bei 100 °C gerührt. Nach abgelaufener Reaktionsdauer wird die Suspension abfiltriert, das Filtrat mit Dichlormethan verdünnt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und in kaltem Methanol eingetroppt. Dabei fällt das gereinigte Polymer als farbloser Feststoff aus.

#### Ausbeute:

1.273 mg farbloser Feststoff

#### GPC (UV-Detektor S3702):

M<sub>n</sub> = 3493 g/mol; M<sub>w</sub> = 10572 g/mol; D(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) = 3.03

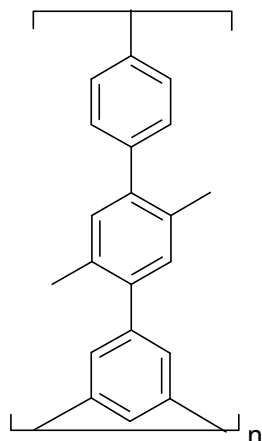
#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.79 (m, H<sub>arom</sub>); 7.58 (m, H<sub>arom</sub>); 7.32 (m, H<sub>arom</sub>); 7.20 – 6.73 (m, H<sub>arom</sub>)

#### MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue<sup>-1</sup>]: 31848 (M<sup>+</sup>)

**Terphenyl-Suzuki-Polymerisat (96)**



In einem 50 l Schlenkkolben wird 0.57 g (1 mmol) 4-(Pinacolboron)-2',5'-dimethyl-3'',5''-dibromo-terphenyl in 4 ml Lösungsmittelgemisch (Toluol/Ethanol/THF 10:3:2) gelöst. 0.16 g (1.16 mmol) Kaliumcarbonat in 1 ml Wasser gelöst und zugetropft. 0.125 g (0.1 mmol) Tetraakis-(triphenylphosphin)-Palladium(0) zugegeben und 3 d bei 100 °C gerührt. Nach abgelaufener Reaktionsdauer, wird die Suspension abfiltriert, das Filtrat mit Dichlormethan verdünnt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und in kaltem Methanol eingetroppt. Dabei fällt das gereinigte Polymer als farbloser Feststoff aus.

Ausbeute:

154 mg weißer Feststoff

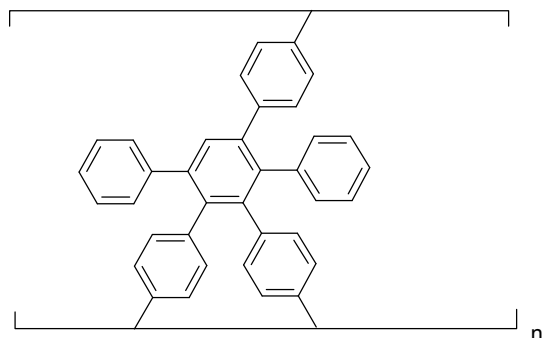
GPC (UV-Detektor S3702):

Mn = 5179 g/mol; Mw = 23276 g/mol; D(Mw/Mn) = 4.49

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.83 (m, H<sub>arom</sub>); 7.69 (m, H<sub>arom</sub>); 7.56 (m, H<sub>arom</sub>); 7.49 (m, H<sub>arom</sub>); 7.35 (m, H<sub>arom</sub>); 7.24 (m, H<sub>arom</sub>); 7.10 (m, H<sub>arom</sub>); 7.00 (m, H<sub>arom</sub>); 6.85 (m, H<sub>arom</sub>); 6.72 (m, H<sub>arom</sub>); 6.52 (m, H<sub>arom</sub>); 6.29 (m, H<sub>arom</sub>); 6.26 (m, H<sub>arom</sub>)

**Tetraphenyl-Cyclopentadienon-Polymerisat (86)**



0.522 g (0.7 mmol) 3,4-Bis[(4-tri-iso-propylsilylethynyl)-phenyl]-2,5-diphenyl-cyclopenta-2,4-dienon werden bei 0 °C in 20 ml THF gelöst. Es wird 0.36 g (1.4 mmol) TBAF in 10 ml THF gelöst und langsam hinzuge tropft. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 15 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in 30 ml Xylol aufgenommen und 4 d lang bei 150 °C gerührt. Zur Aufreinigung wird das Xylol abrotiert und das in DCM gelöste Polymer in Methanol gefällt.

Ausbeute:

290 mg brauner Feststoff

GPC (UV-Detektor S3702):

Mn = 4914 g/mol; Mw = 19662 g/mol; D(Mw/Mn) = 4.00

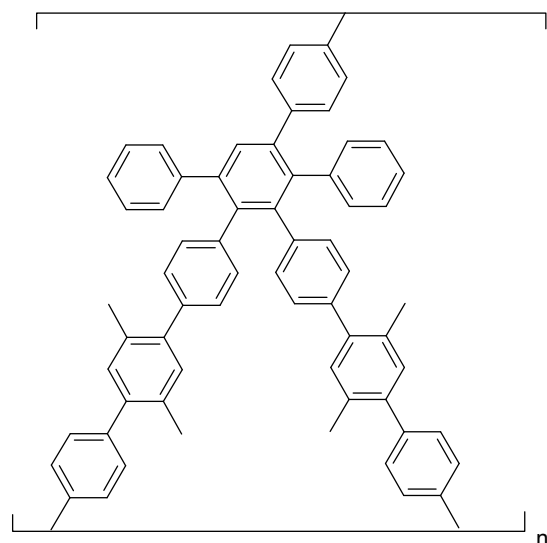
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.36 (m, H<sub>arom</sub>); 7.08 (m, H<sub>arom</sub>); 6.70 (m, H<sub>arom</sub>); 6.53 (m, H<sub>arom</sub>)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue<sup>-1</sup>]: 12906 (M<sup>+</sup>)

**Quaterphenyl-Cyclopentadienon-Polymerisat**



0.19 g (0.25mmol) 3,4-Bis[(4''-tri-iso-propylsilylethynyl)-2',5'-dimethyl-terphenyl]-2,5-diphenyl-cyclopenta-2,4-dienon werden bei 0 °C in 10 ml THF gelöst. Es wird 0.1 g (0.4 mmol) TBAF in 5 ml THF gelöst und langsam hinzugegeben. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 10 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Der Rückstand wird in 20 ml Toluol aufgenommen und 4 d lang bei 130 °C gerührt.

Ausbeute:

156 mg brauner Feststoff

GPC (UV-Detektor S3702):

M<sub>n</sub> = 2194 g/mol; M<sub>w</sub> = 22280 g/mol; D(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) = 10.15

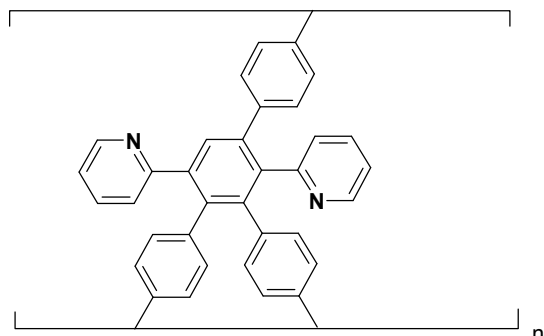
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 7.79 (m, H<sub>arom</sub>); 7.58 (m, H<sub>arom</sub>); 7.32 (m, H<sub>arom</sub>); 6.70 (m, H<sub>arom</sub>)

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue<sup>-1</sup>]: 26684 (M<sup>+</sup>)

**Dipyridyl-Cyclopentadienon-Polymerisat (87)**



0.25 g (0.2mmol) 3,4-Bis(4-tri-iso-propylsilylethynylphenyl)-2,5-bis(2,2'-pyridyl)-cyclopenta-2,4-dienon werden bei 0 °C in 10 ml THF gelöst. Es wird 0.065 g (0.25 mmol) TBAF in 5 ml THF gelöst und langsam hinzugegossen. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 10 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Der Rückstand wird in 5 ml Xylol aufgenommen und 4 d lang bei 150 °C gerührt. Zur Aufreinigung wird das Xylol abrotiert und das in DCM gelöste Polymer in Petrolether gefällt.

Ausbeute:

53 mg beiger Feststoff

GPC (UV-Detektor S3702):

$M_n = 2441$  g/mol;  $M_w = 18580$  g/mol;  $D(M_w/M_n) = 7.61$

$^1H$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $d^2$ - $CD_2Cl_2$ , 303K):

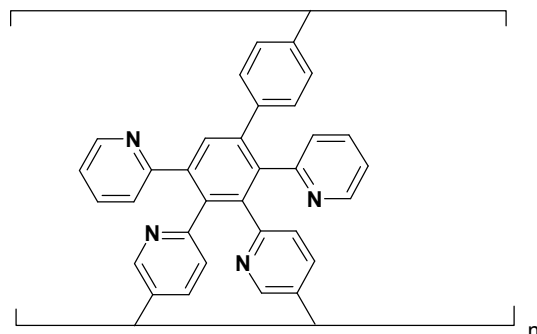
$\delta$  (ppm) = 8.79 (m,  $H_{arom}$ ); 8.52 (m,  $H_{arom}$ ); 8.21 (m,  $H_{arom}$ ); 7.99 (m,  $H_{arom}$ ); 7.71 (m,  $H_{arom}$ );  
7.08 - 6.67 (m,  $H_{arom}$ )

MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z$  [ $ue^{-1}$ ]: 25865 ( $M^+$ )



**Tetrapyridyl-Cyclopentadienon-Polymerisat (88)**



0.186 g (0.25mmol) 3,4-Bis[(6-tri-iso-propylsilylethynyl)pyridin-3-yl]-2,5-bis(2,2'-pyridyl)-cyclopenta-2,4-dienon werden bei 0 °C in 10 ml THF gelöst. Es wird 0.065 g (0.25 mmol) TBAF in 5 ml THF gelöst und langsam hinzugegeben. Die Reaktion wird bei RT gerührt und in regelmäßigen Abständen mittels DC bzw. FD-Masse kontrolliert. Nach 10 Minuten wird die Reaktion mittels Zugabe von Wasser beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Der Rückstand wird in 5 ml Xylol aufgenommen und 4 d lang bei 150 °C gerührt. Zur Aufreinigung wird das Xylol abrotiert und das in DCM gelöste Polymer in n-Heptan gefällt.

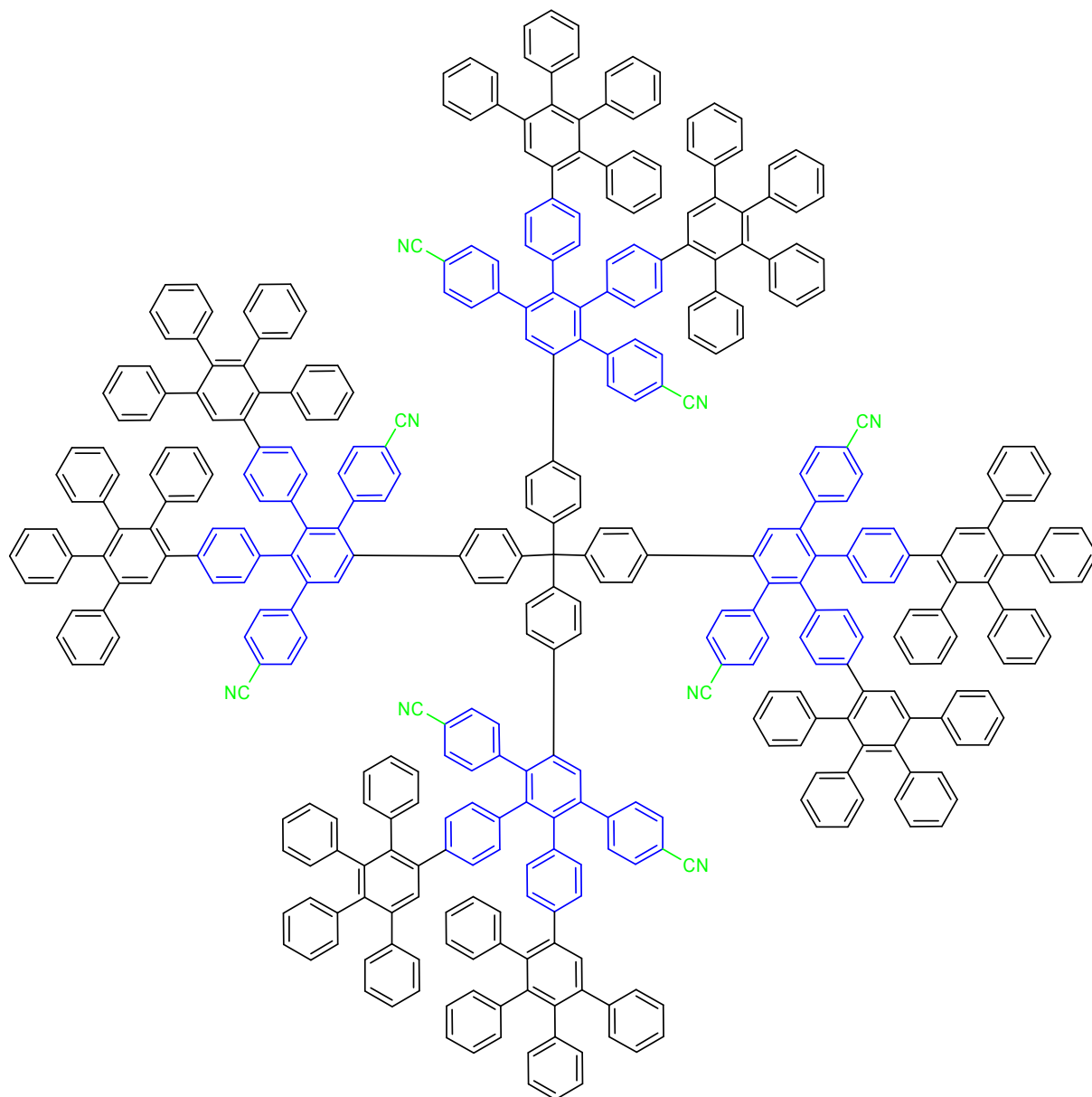
GPC (UV-Detektor S3702):

M<sub>n</sub> = 78116 g/mol; M<sub>w</sub> = 92361 g/mol; D(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) = 1.18

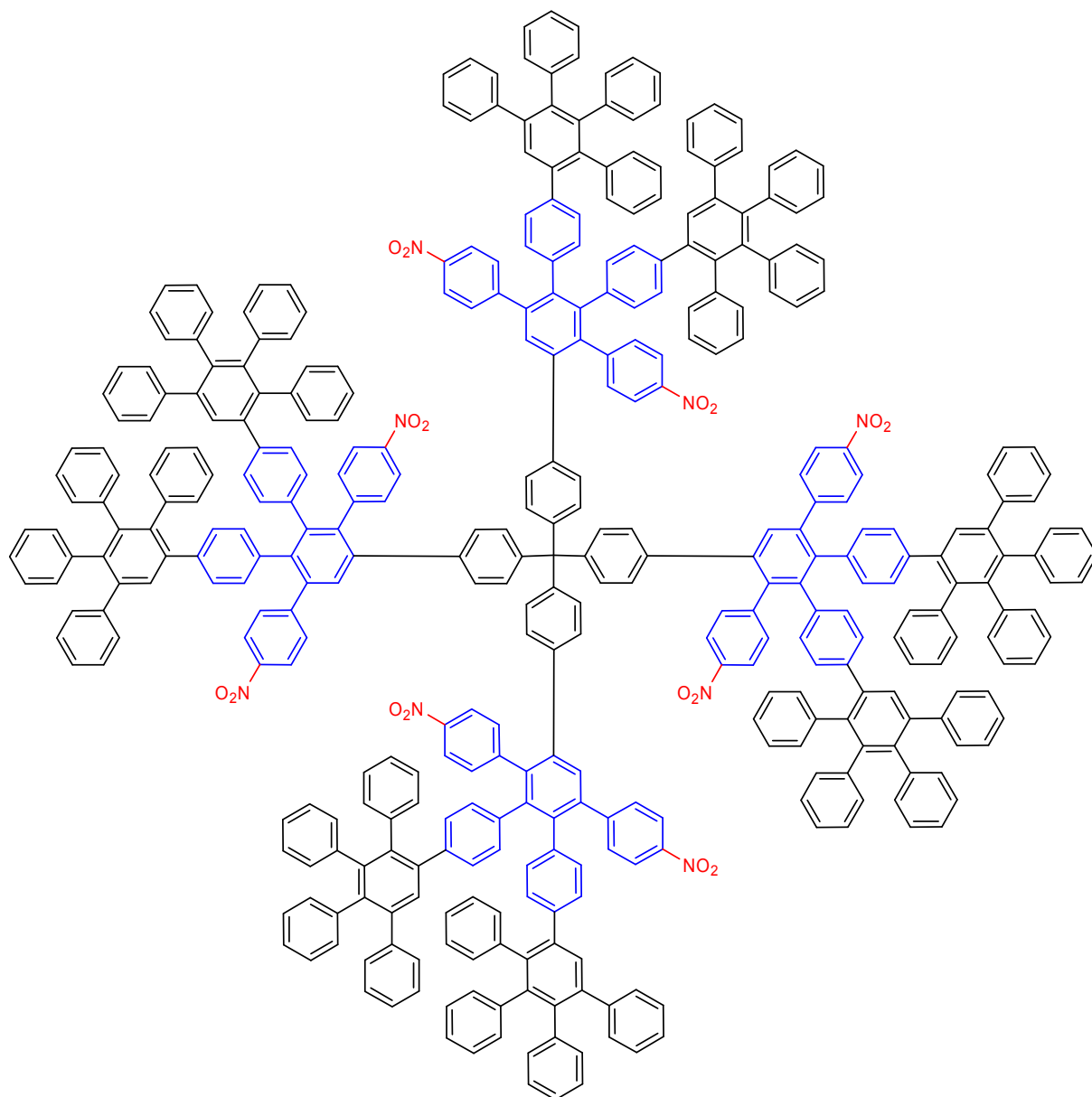
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, d<sup>2</sup>-CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 303K):

δ (ppm) = 8.83 (m, H<sub>arom</sub>); 8.62 (m, H<sub>arom</sub>); 8.22 (m, H<sub>arom</sub>); 7.99 (m, H<sub>arom</sub>); 7.12 - 6.71 (m, H<sub>arom</sub>)

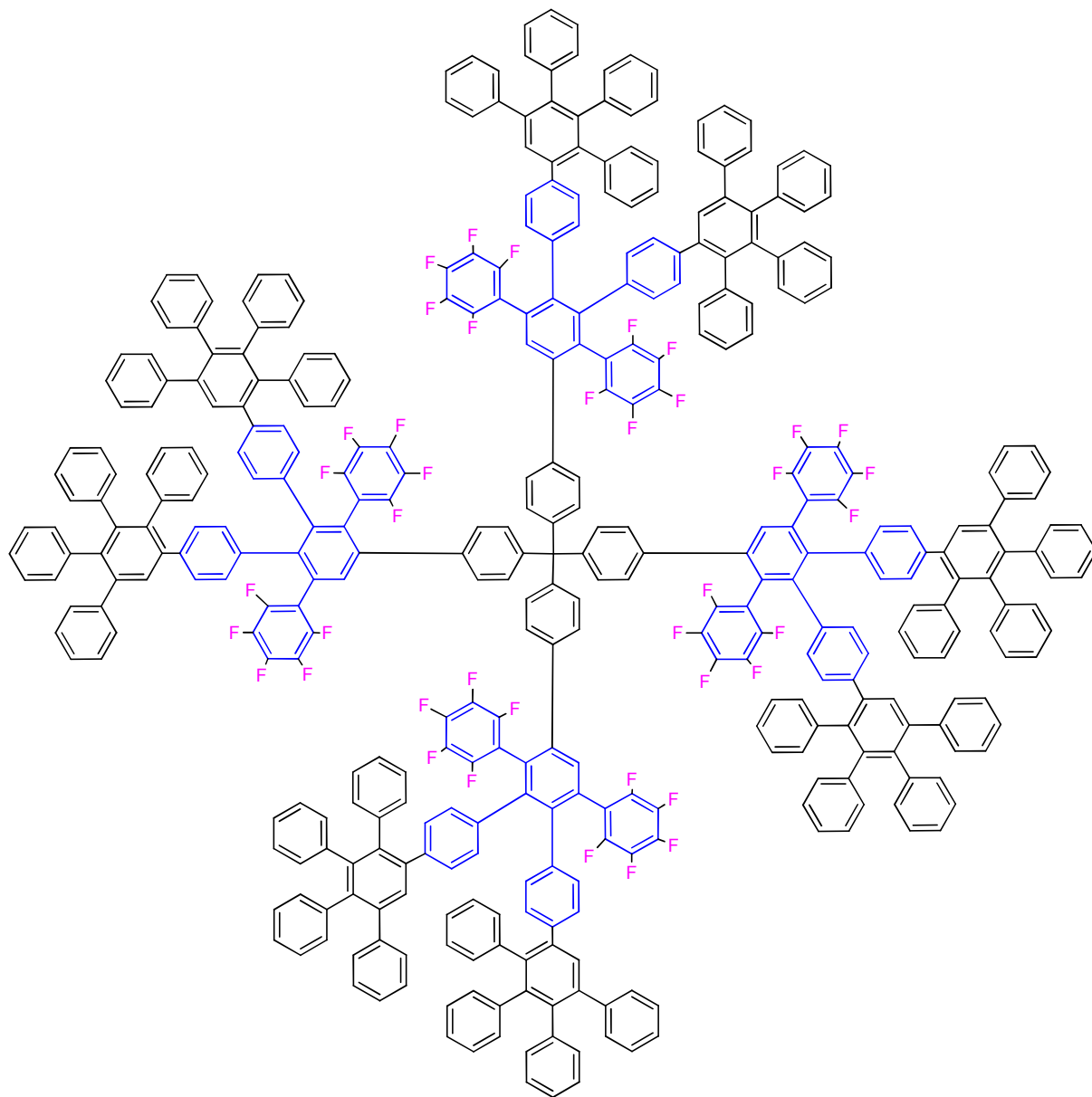
## ANHANG

 $TdG_2(CN)_8(Cp)_8$  (28)

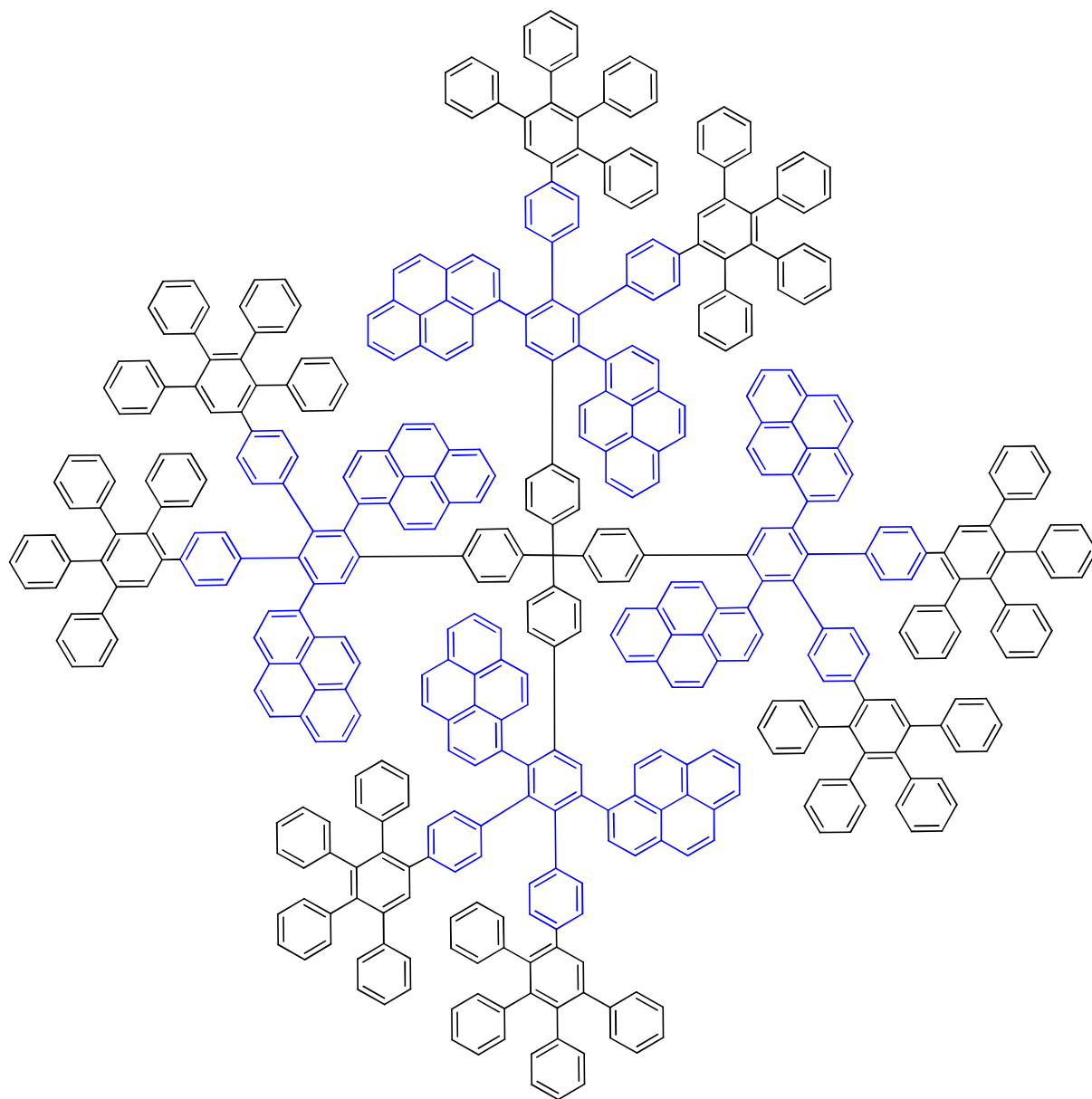
$C_{393}H_{252}N_8$   
Exact Mass: 5082,00  
Mol. Wt.: 5086,26  
C, 92,80; H, 4,99; N, 2,20

**$TdG_2(NO_2)_8(Cp)_8$  (24)**

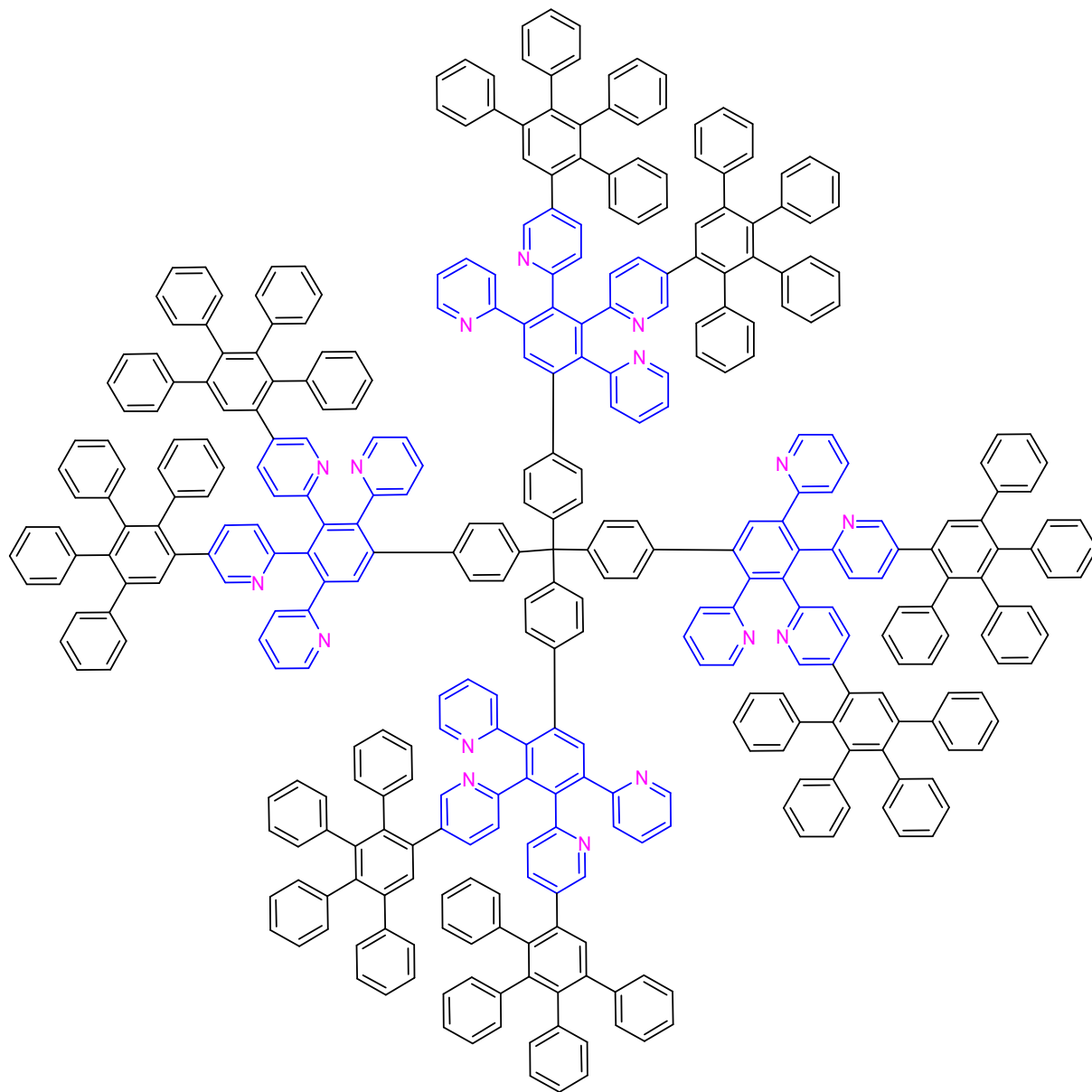
$C_{385}H_{252}N_8O_{16}$   
Exact Mass: 5241,92  
Mol. Wt.: 5246,16  
C, 88,14; H, 4,84; N, 2,14; O, 4,88

**$TdG_2F_{40}(Cp)_8$  (32)**

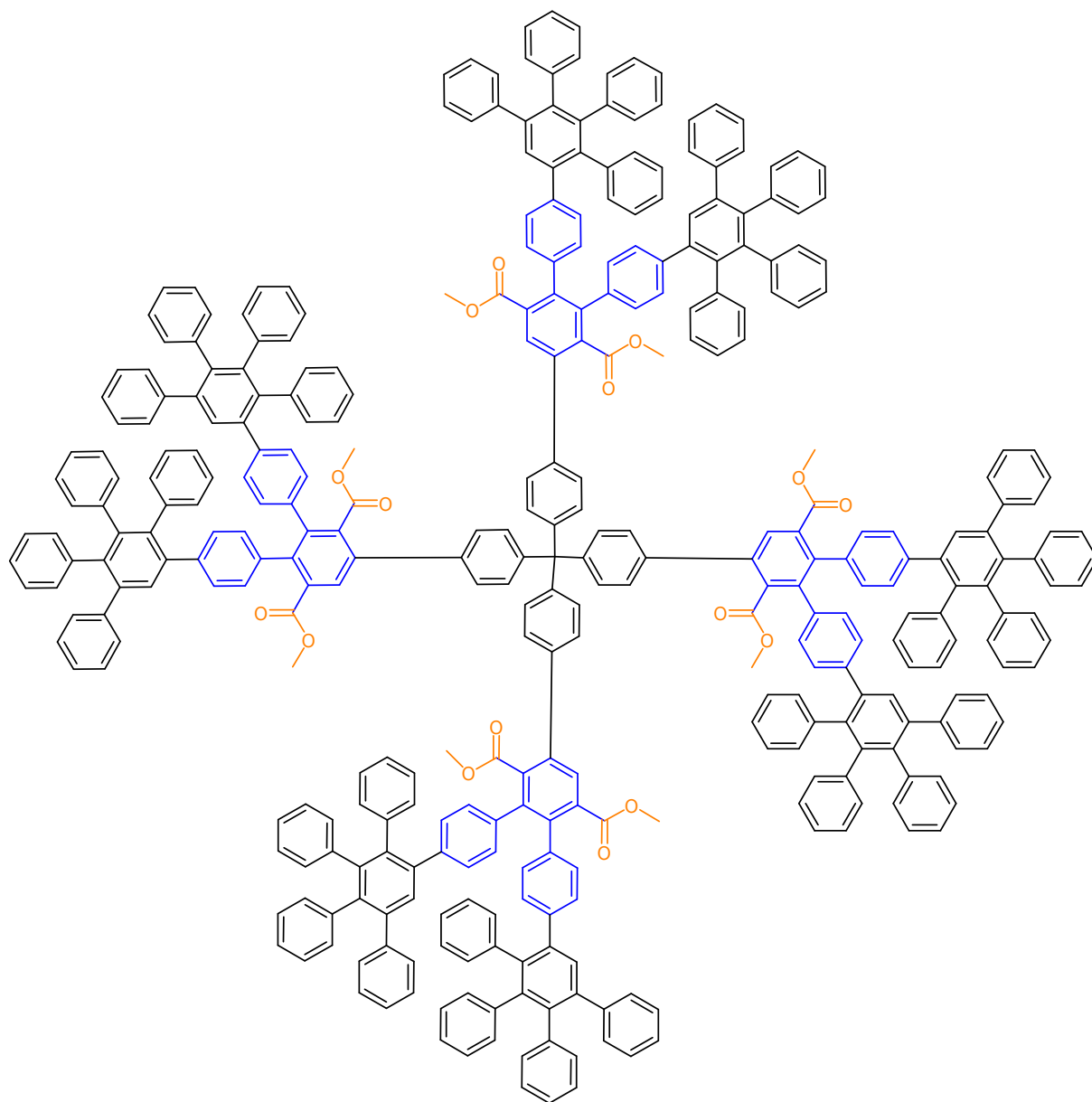
$C_{385}H_{220}F_{40}$   
Exact Mass: 5601,66  
Mol. Wt.: 5605,80  
C, 82,49; H, 3,96; F, 13,56

**$TdG_2(C_{16}H_9)_8(Cp)_8$  (39)**

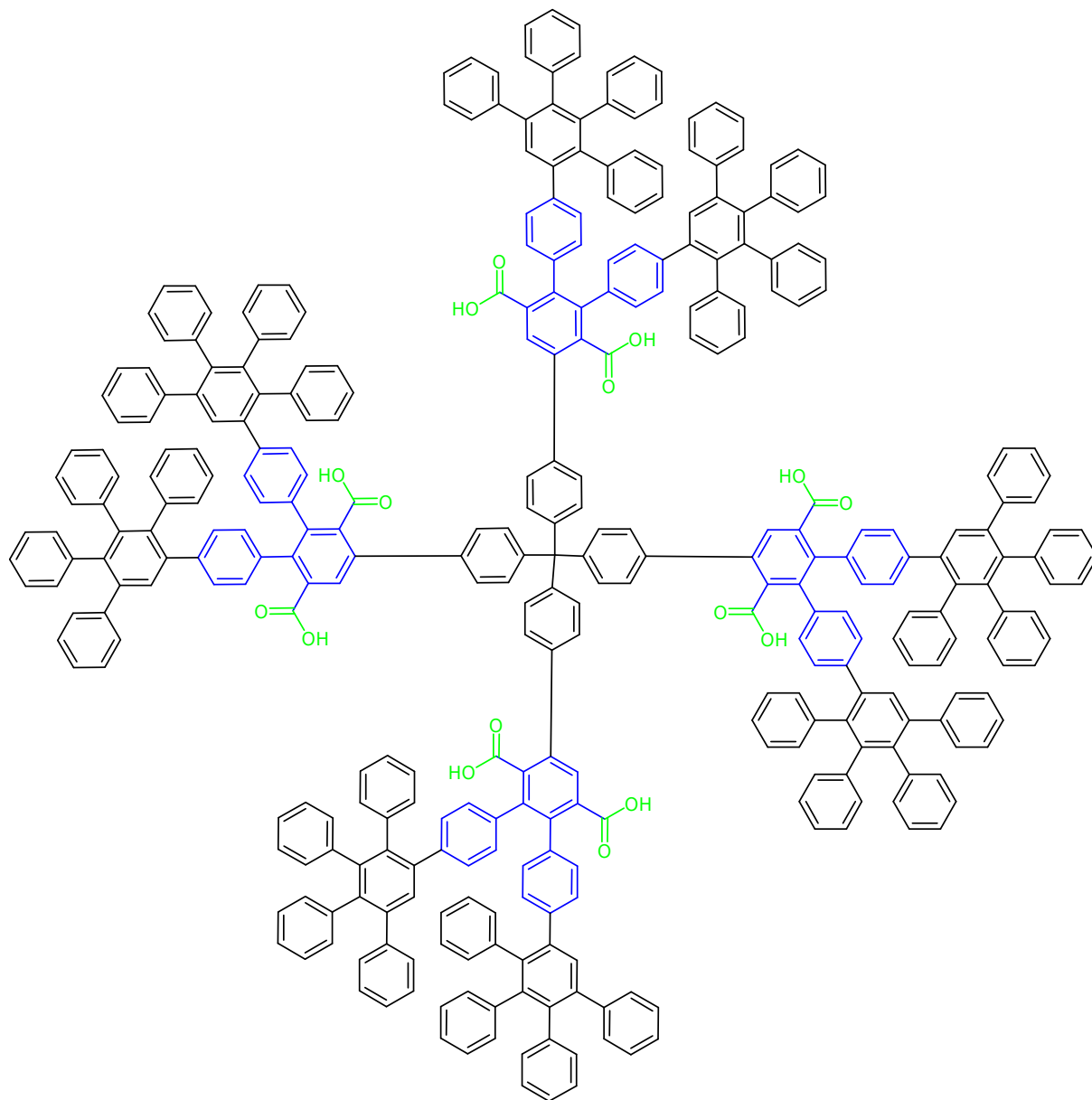
$C_{465}H_{292}$   
Exact Mass: 5874,28  
Mol. Wt.: 5879,29  
C, 94,99; H, 5,01

**$TdG_2(C_5H_4N)_{16}(Cp)_8$  (76)**

$C_{369}H_{244}N_{16}$   
Exact Mass: 4897,96  
Mol. Wt.: 4901,99  
C, 90,41; H, 5,02; N, 4,57

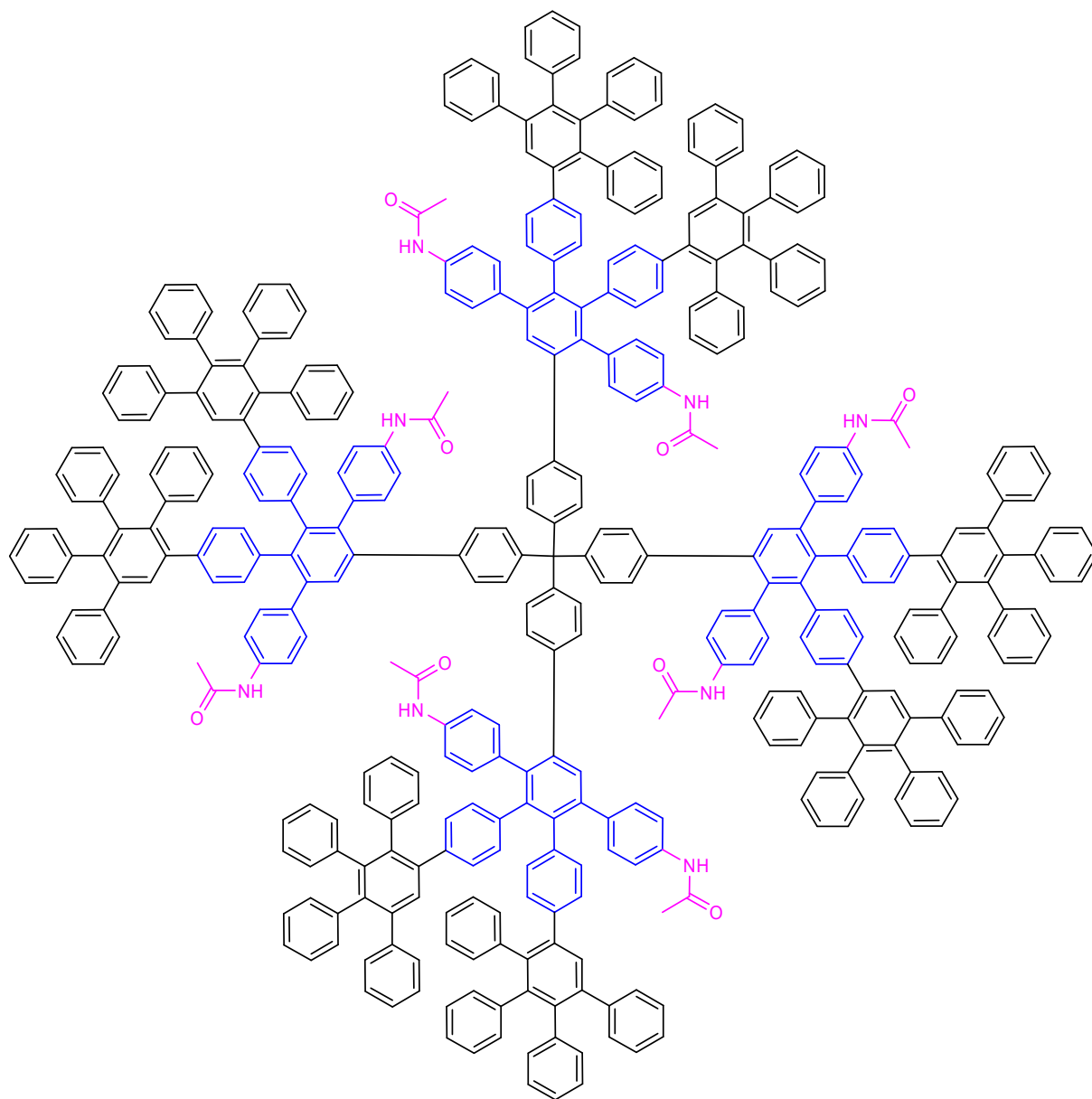
**$TdG_2(COOMe)_8(Cp)_8$  (45)**

$C_{353}H_{244}O_{16}$   
Exact Mass: 4737,83  
Mol. Wt.: 4741,70  
C, 89,41; H, 5,19; O, 5,40

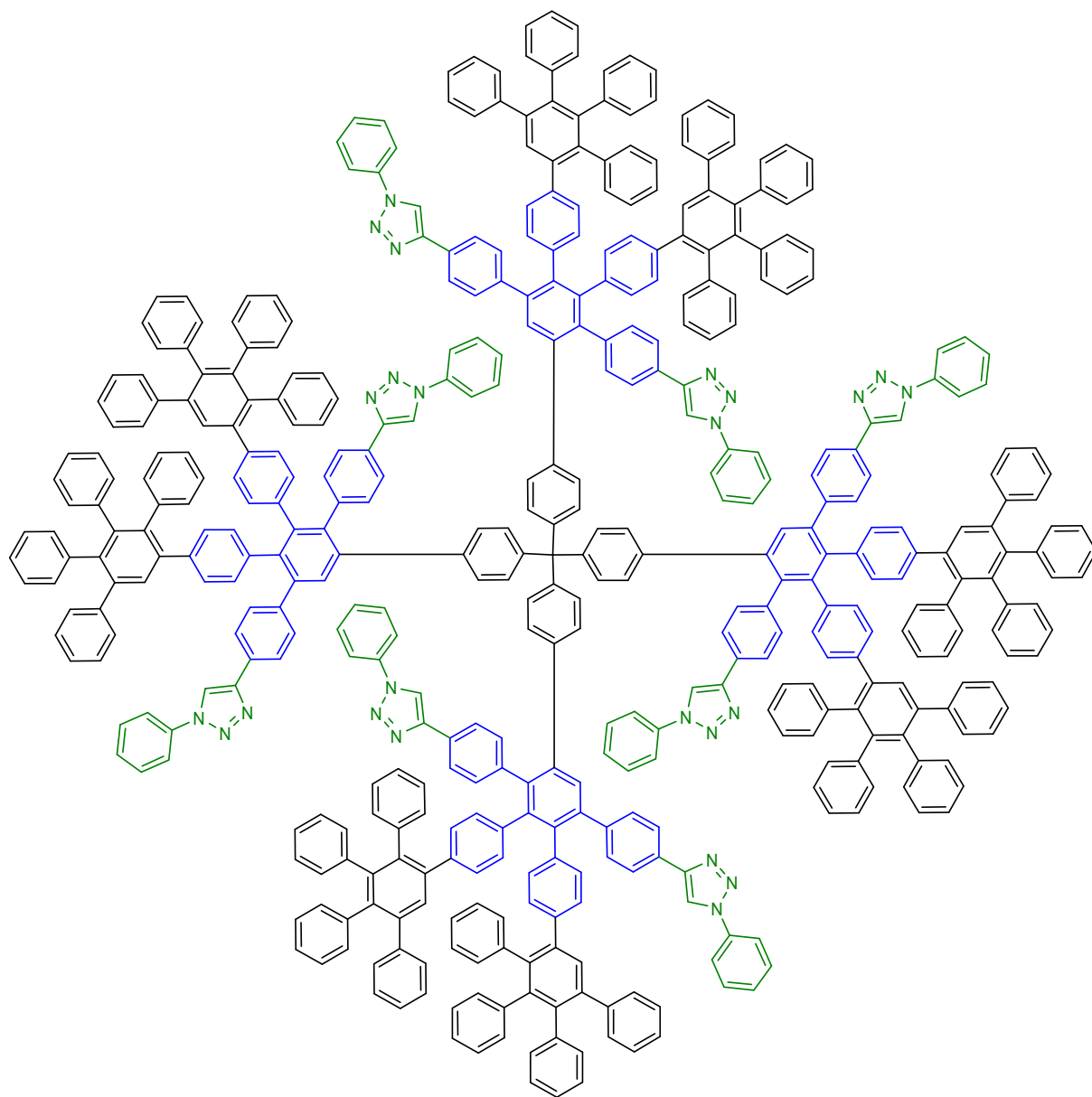
**$TdG_2(COOH)_8(Cp)_8$  (51)**

$C_{345}H_{228}O_{16}$   
Exact Mass: 4625,70  
Mol. Wt.: 4629,49  
C, 89,51; H, 4,96; O, 5,53

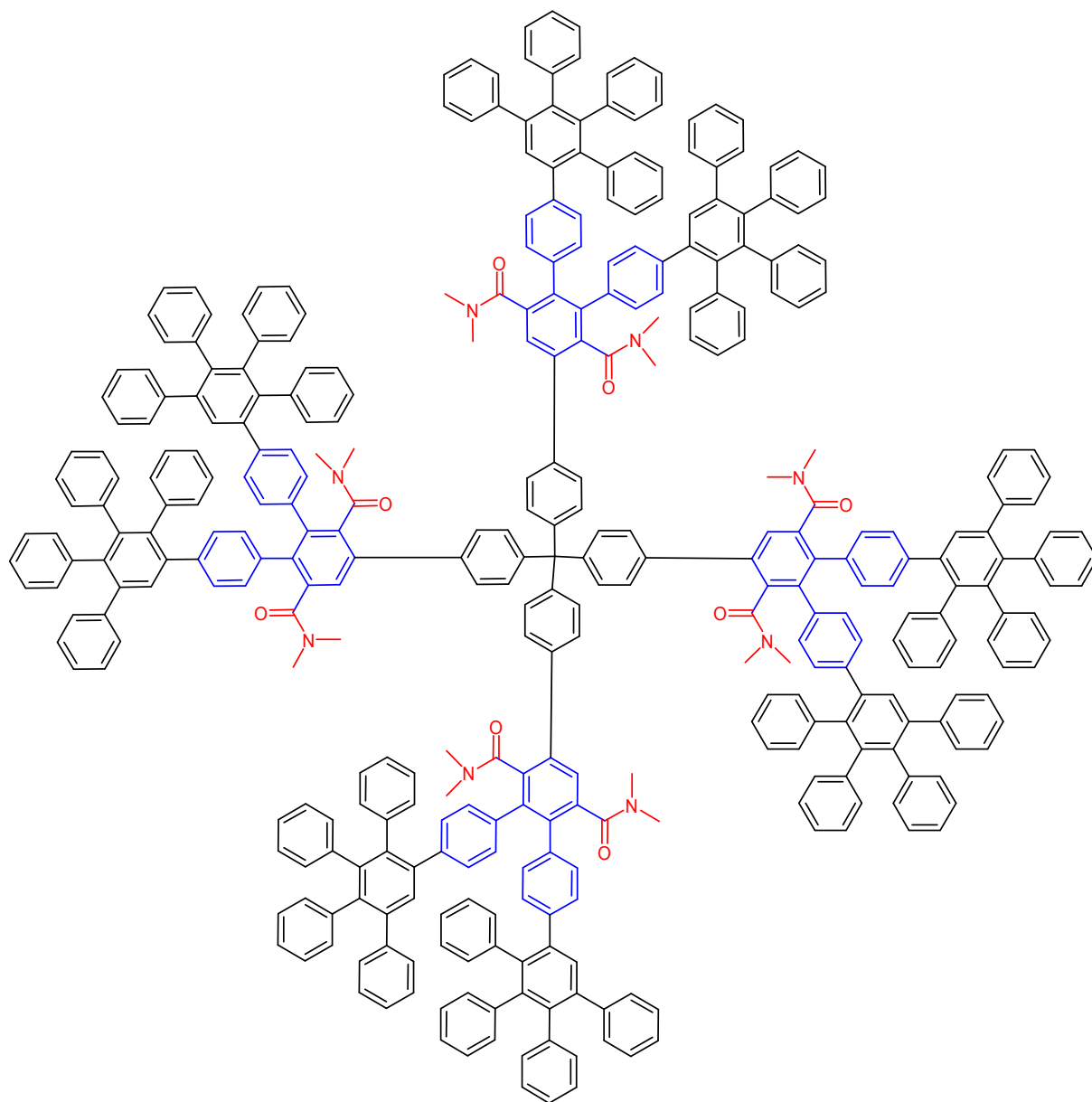


**$TdG_2(NHCOCH_3)_8(Cp)_8$  (63)**

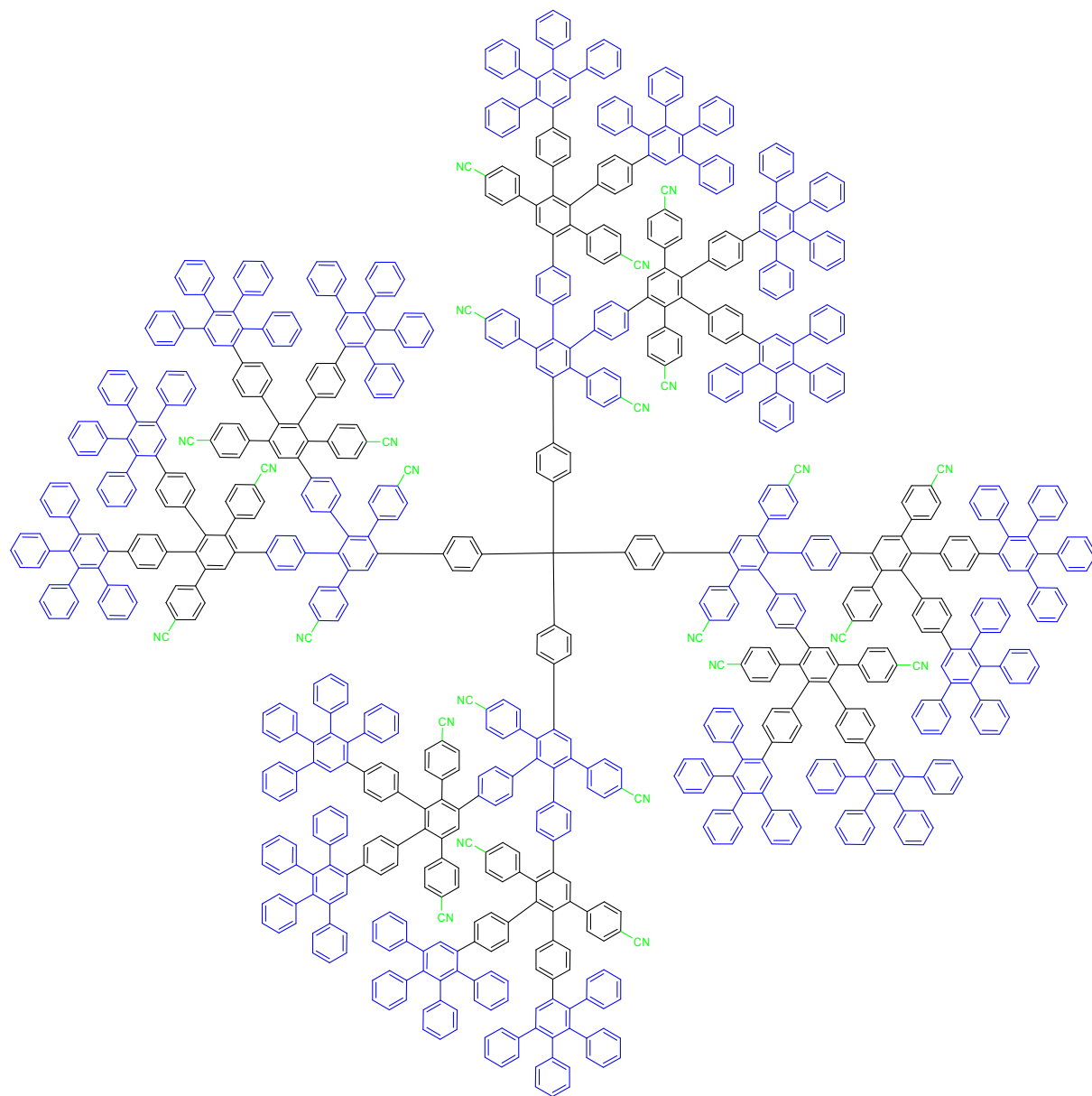
$C_{401}H_{284}N_8O_8$   
Exact Mass: 5338,21  
Mol. Wt.: 5342,59  
C, 90,15; H, 5,36; N, 2,10; O, 2,40

**$TdG_2(C_2HN_3C_6H_5)_8(Cp)_8$  (84)**

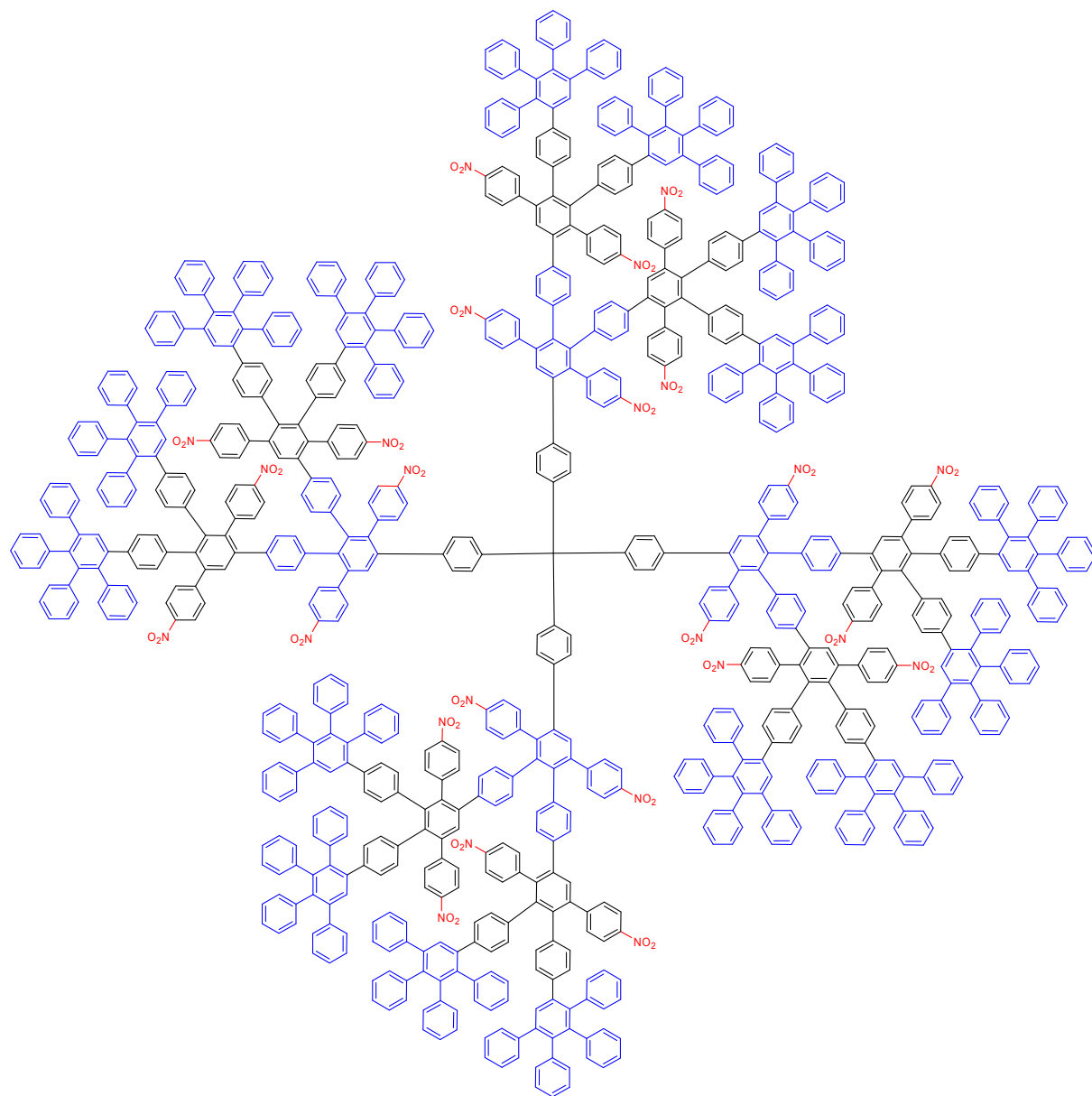
$C_{449}H_{300}N_{24}$   
Exact Mass: 6026,42  
Mol. Wt.: 6031,35  
C, 89,41; H, 5,01; N, 5,57

**$TdG_2(CONMe_2)_8(Cp)_8$  (53)**

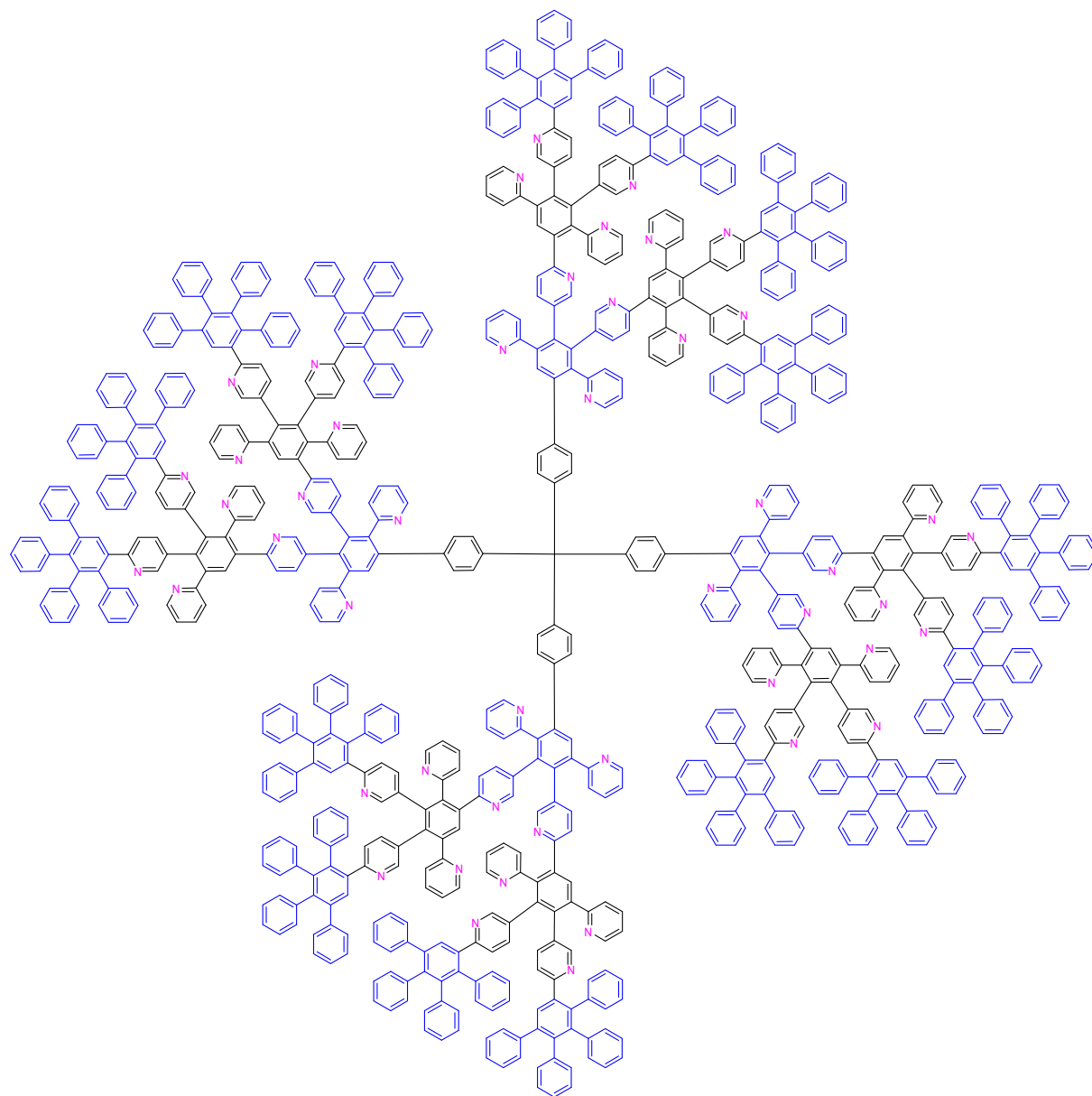
$C_{361}H_{268}N_8O_8$   
Exact Mass: 4842,08  
Mol. Wt.: 4846,04  
C, 89,47; H, 5,57; N, 2,31; O, 2,64

**$TdG_3(CN)_{24}(Cp)_{16}$  (30)**

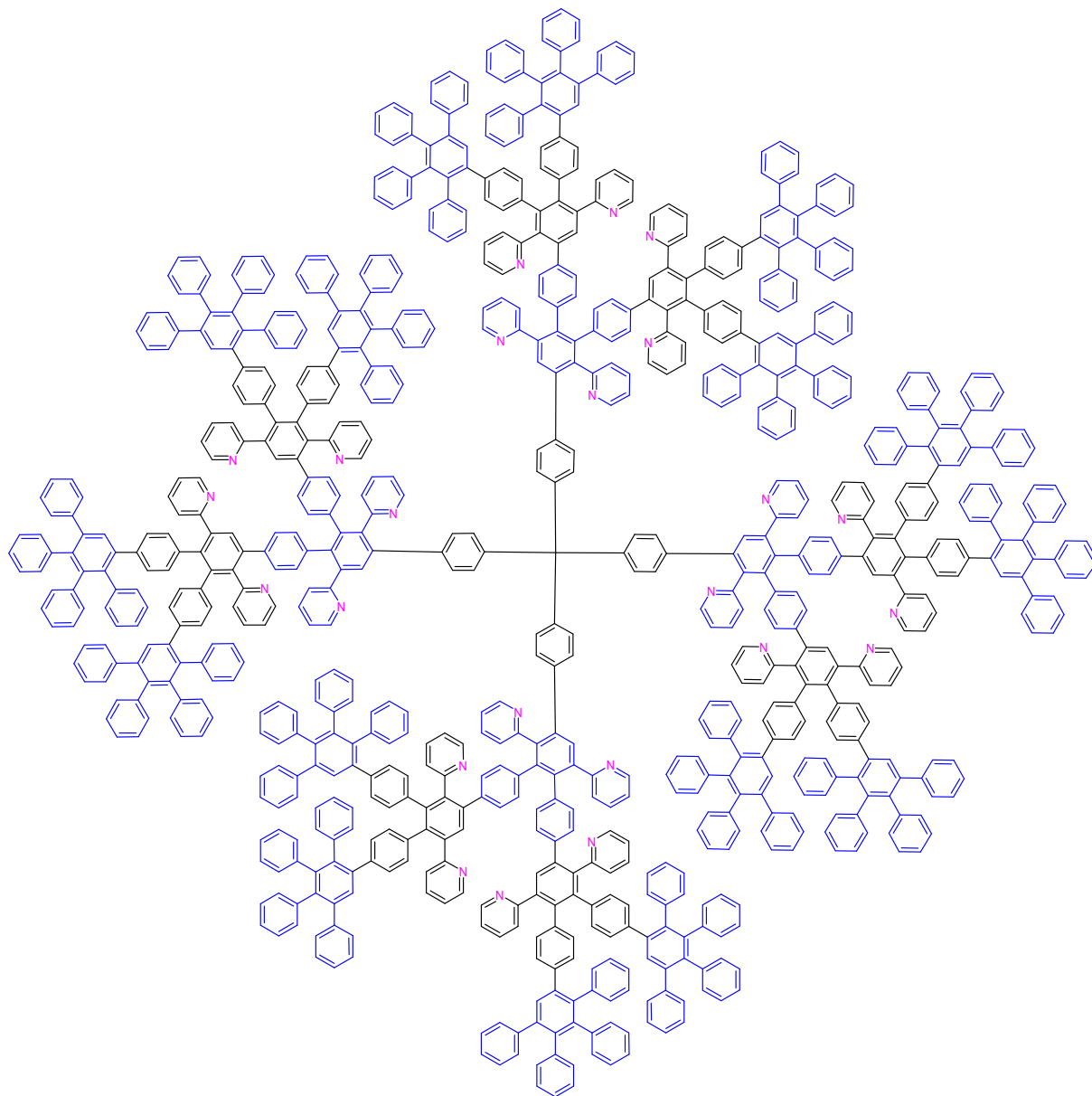
$C_{889}H_{556}N_{24}$   
Exact Mass: 11564,42  
Mol. Wt.: 11574,09  
C, 92,25; H, 4,84; N, 2,90

**$TdG_3(NO_2)_{24}(Cp)_{16}$  (26)**

$C_{865}H_{556}N_{24}O_{48}$   
Exact Mass: 12044,18  
Mol. Wt.: 12053,80  
C, 86,19; H, 4,65; N, 2,79; O, 6,37

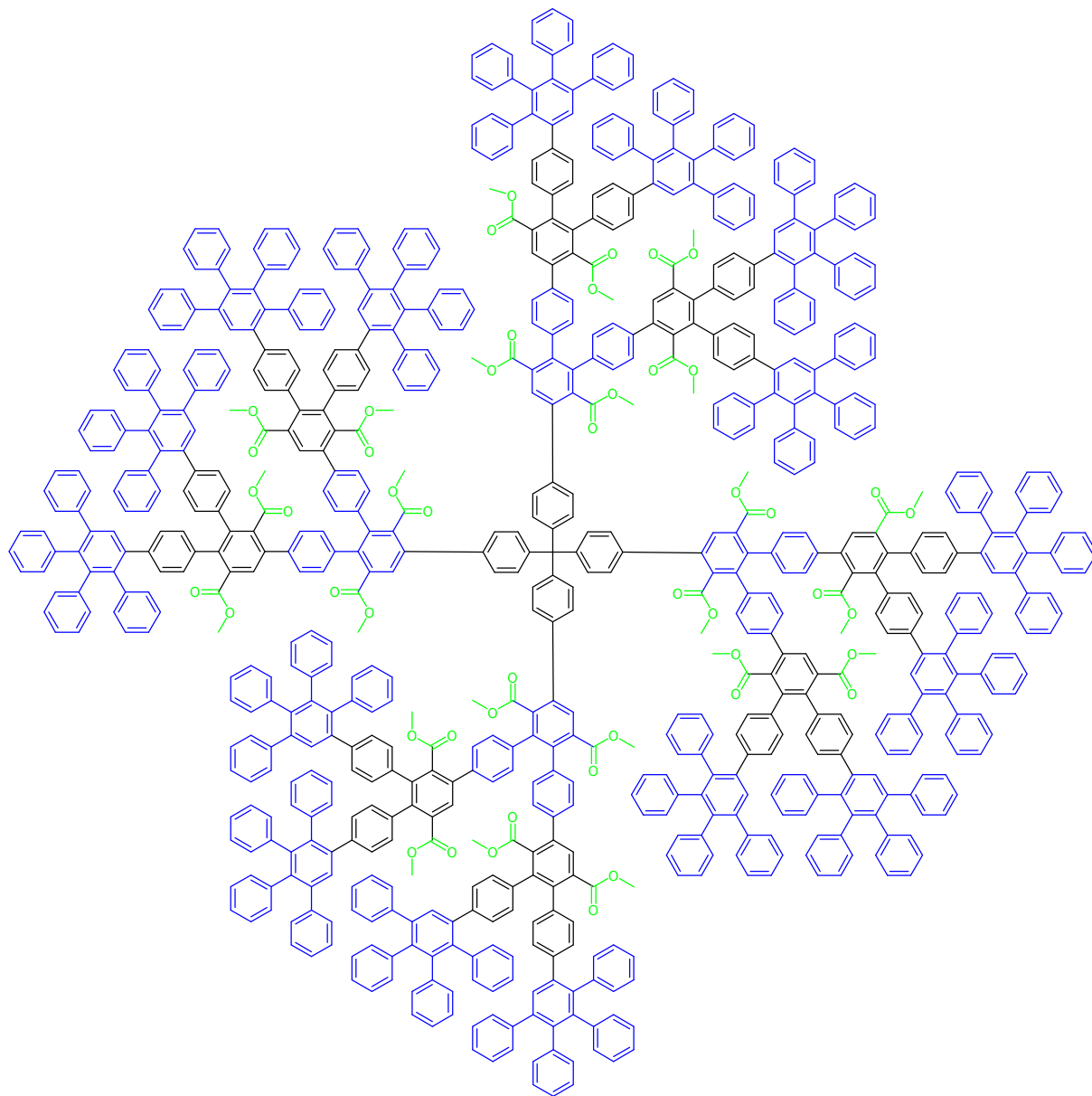
**$TdG_3(C_5H_4N)_{48}(Cp)_{16}$  (78)**

$C_{817}H_{532}N_{48}$   
Exact Mass: 11012,31  
Mol. Wt.: 11021,29  
C, 89,03; H, 4,87; N, 6,10

**$TdG_3(C_5H_4N)_{24}(Cp)_{16}$  (70)**

$C_{841}H_{556}N_{24}$   
Exact Mass: 10988,4  
Mol. Wt.: 10997,6  
C, 91,85; H, 5,10; N, 3,06

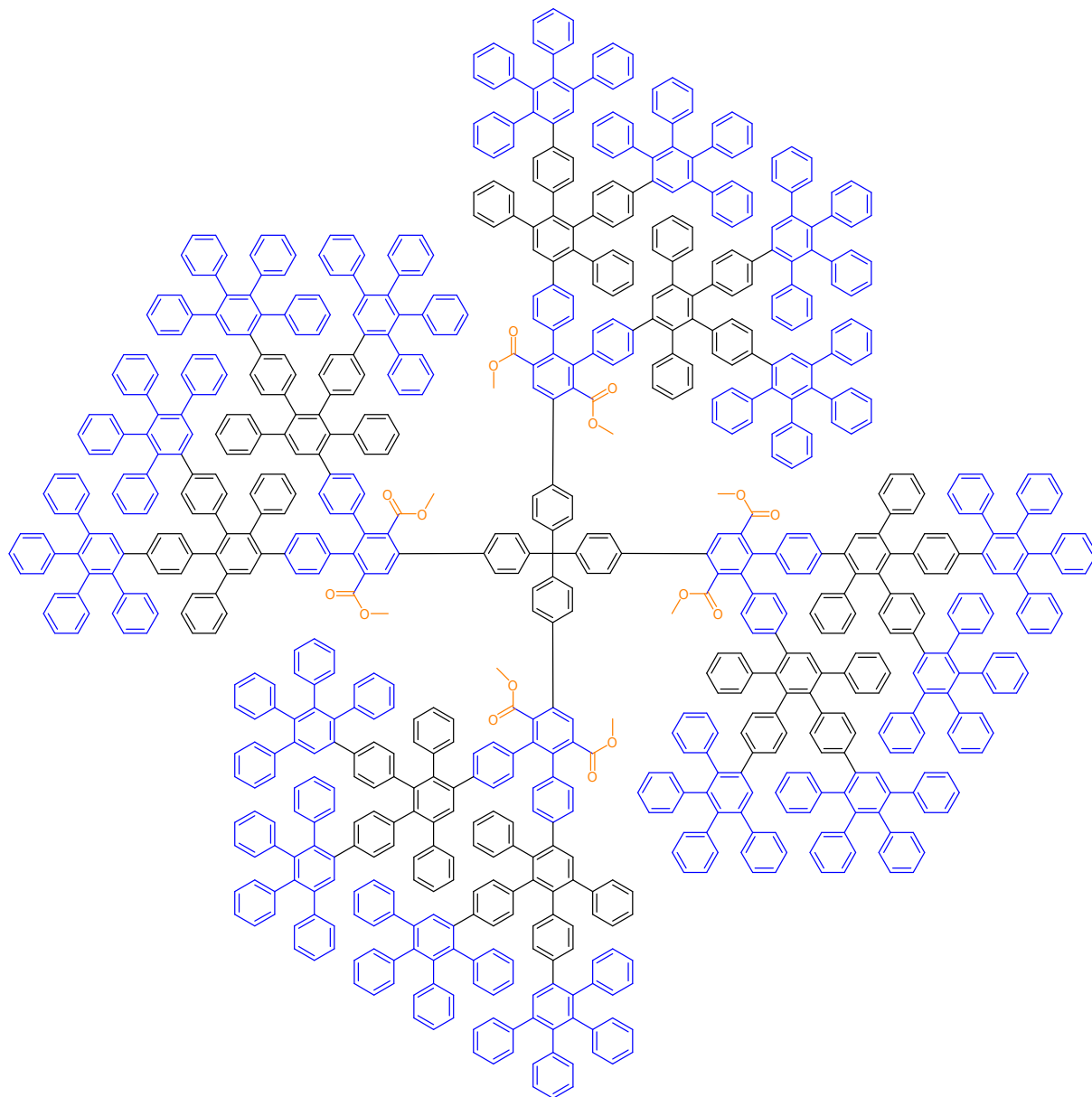
**$TdG_3(COOMe)_{24}(Cp)_{16}$  (47)**



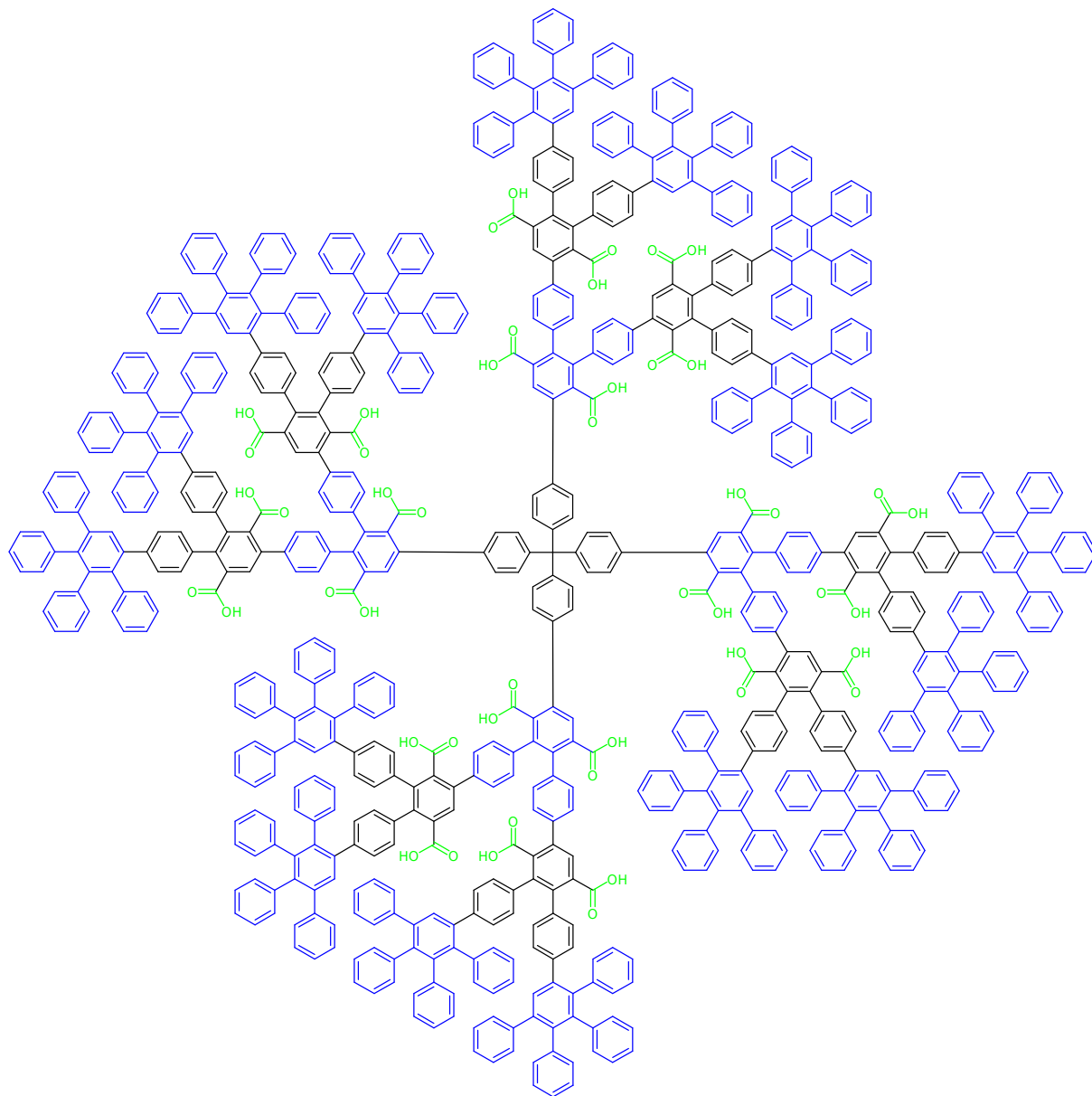
Chemical Formula:  $C_{769}H_{532}O_{48}$   
Exact Mass: 10531,92  
Molecular Weight: 10540,42  
Elemental Analysis: C, 87.63; H, 5.09; O, 7.29



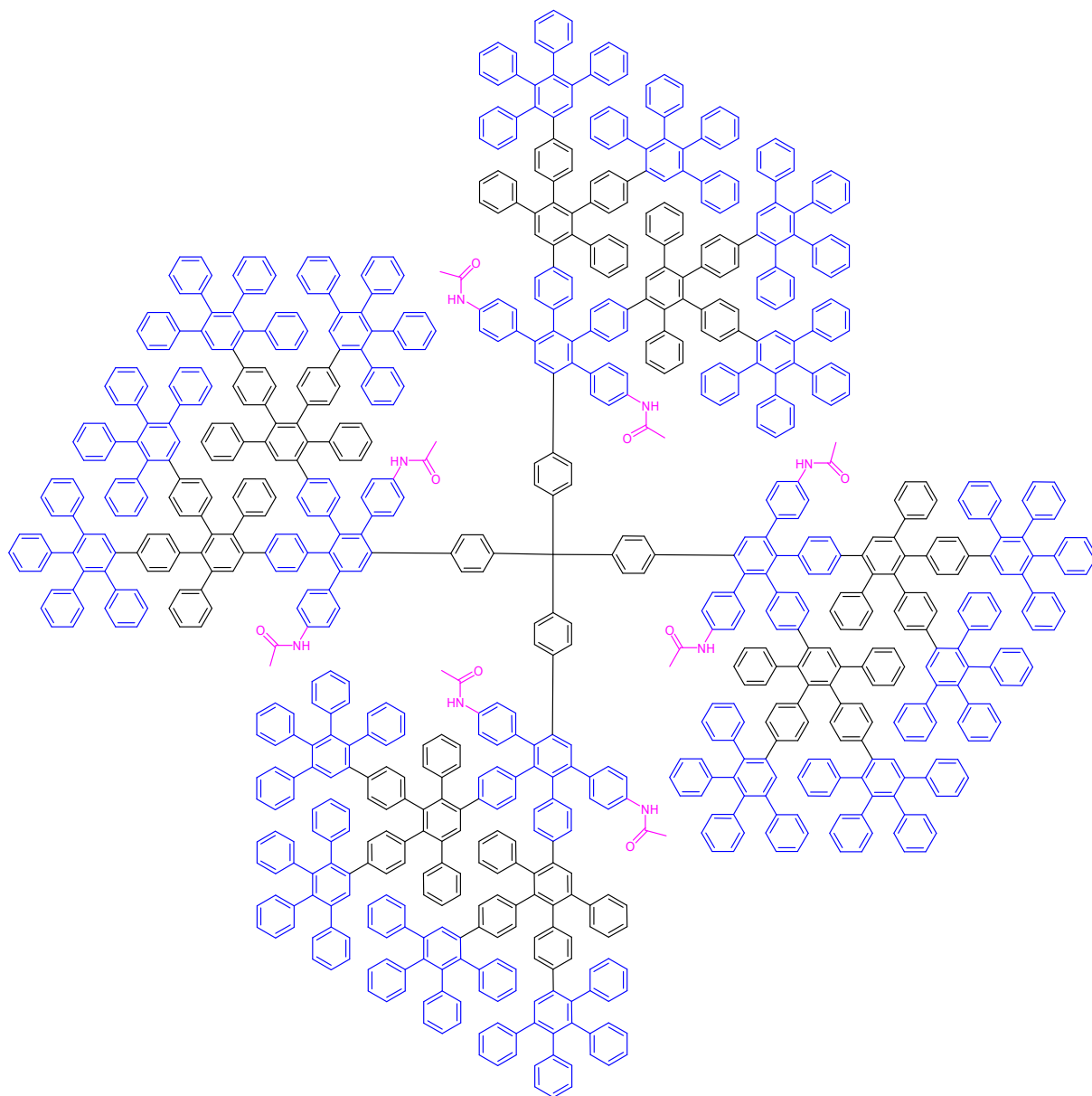
**$TdG_3(COOMe)_8(Cp)_8(Cp)_{16}$  (56)**



Chemical Formula:  $C_{833}H_{564}O_{16}$   
Exact Mass: 10820,33  
Molecular Weight: 10829,38  
Elemental Analysis: C, 92.39; H, 5.25; O, 2.36

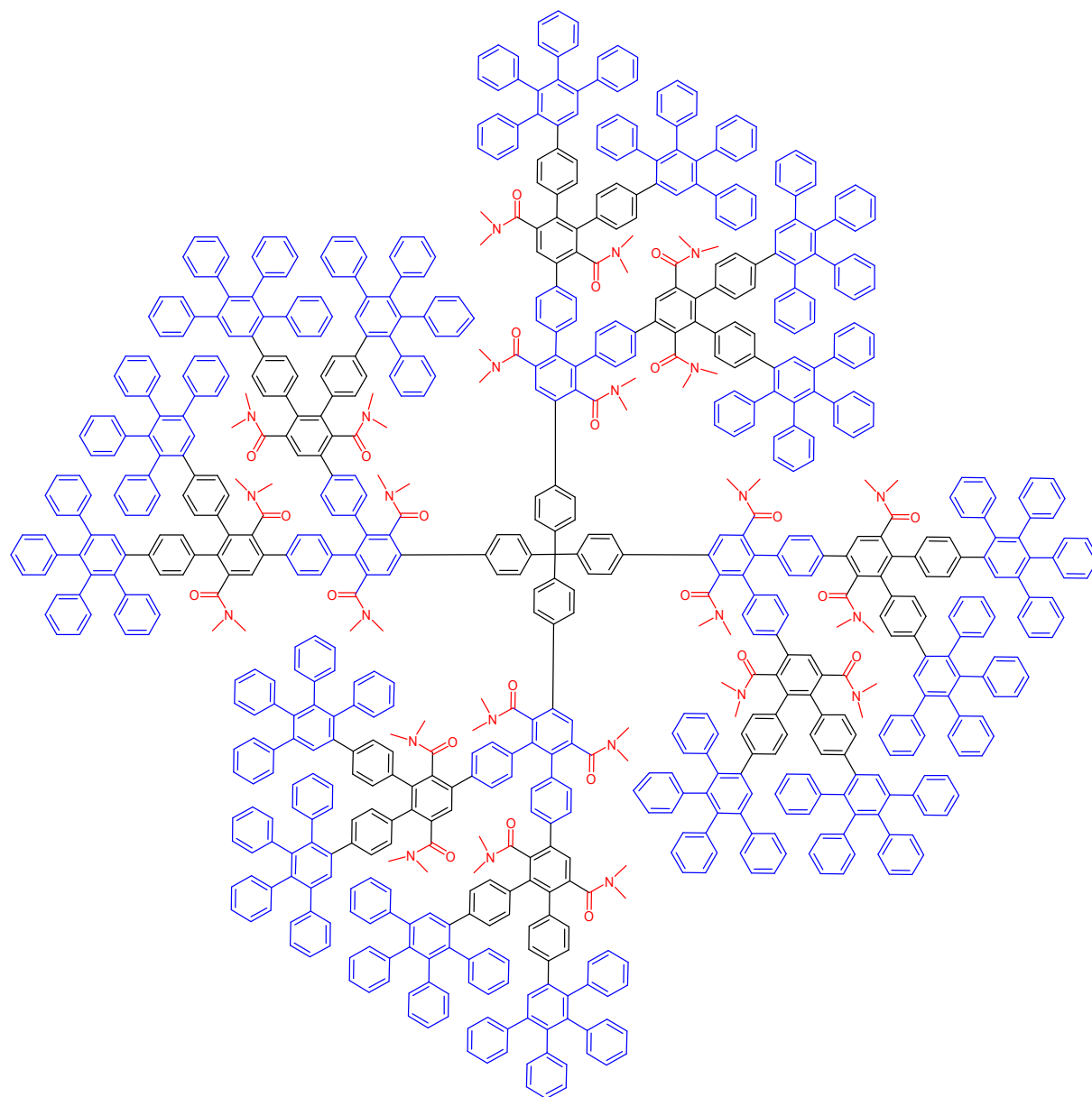
**$TdG_3(COOH)_{24}(Cp)_{16}$  (52)**

Chemical Formula:  $C_{745}H_{484}O_{48}$   
Exact Mass: 10195,54  
Molecular Weight: 10203,79  
Elemental Analysis: C, 87.69; H, 4.78; O, 7.53

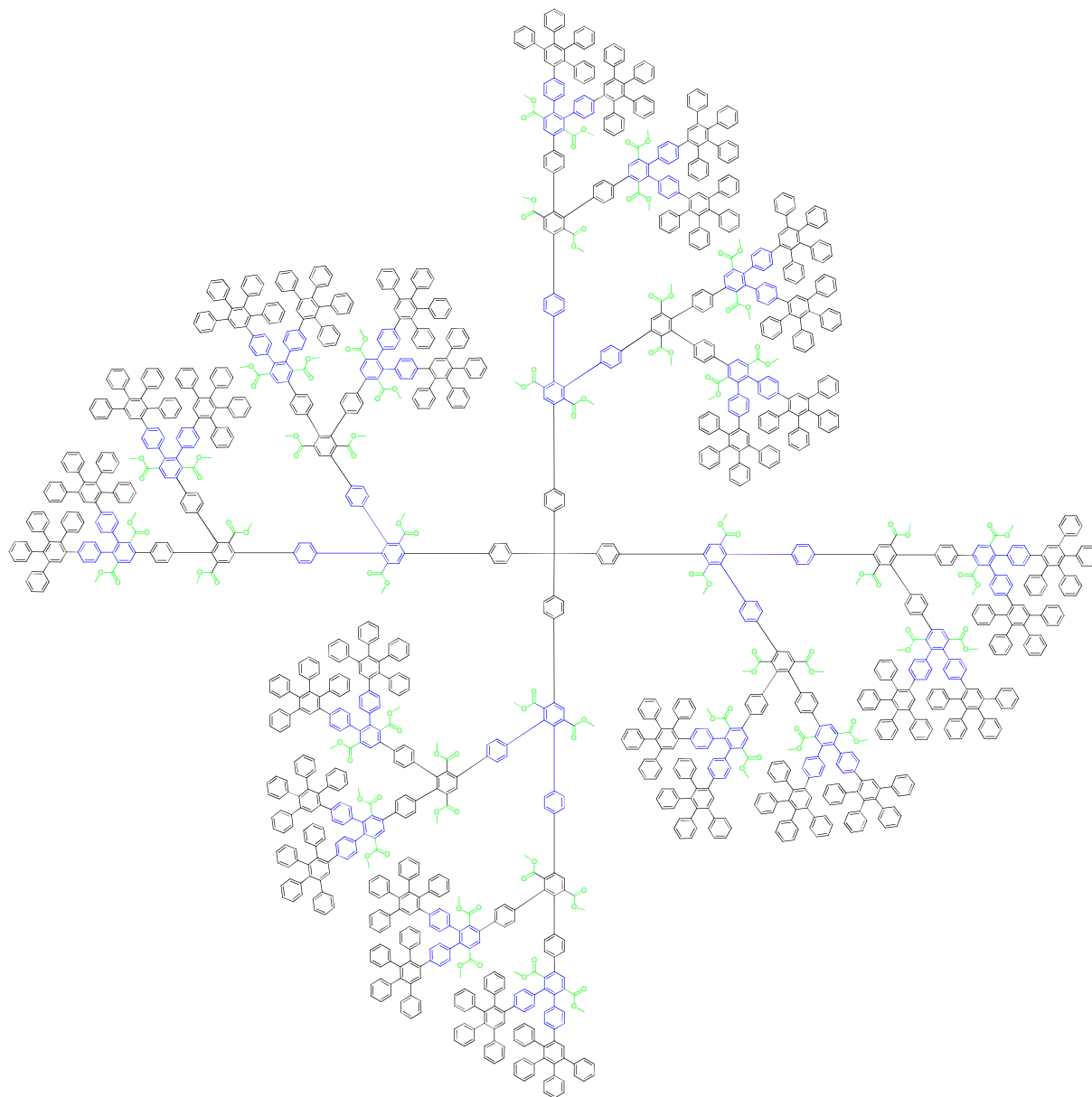
**$TdG_3(NCOMe)_8(Cp)_8(Cp)_{16}$  (54)**

$C_{881}H_{604}N_8O_8$   
Exact Mass: 11420,71  
Mol. Wt.: 11430,27  
C, 92,57; H, 5,33; N, 0,98; O, 1,12

**$TdG_3(CONMe_2)_{24}(Cp)_{16}$  (54)**



Chemical Formula:  $C_{793}H_{604}N_{24}O_{24}$   
Exact Mass: 10844,68  
Molecular Weight: 10853,43  
Elemental Analysis: C, 87.76; H, 5.61; N, 3.10; O, 3.54

**$TdG_4(COOMe)_{56}(Cp)_{32}$  (49)**

$C_{1601}H_{1108}O_{112}$   
Exact Mass: 22120,10  
Mol. Wt.: 22137,86  
C, 86,86; H, 5,04; O, 8,09