

**Hyperverzweigte Polyphenylene und redoxaktive
Dendrimere –
Synthese, Charakterisierung und Funktionalisierung**

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

vorgelegt von

Christina Hampel
geb. in Königs Wusterhausen

Mainz 2001

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 2001

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

Symbole & Abkürzungen

1. Einleitung	1
<i>1.1. Hyperverzweigte Polyphenylene</i>	2
<i>1.2. Dendrimere</i>	3
1.2.1. Formstabile Dendrimere	4
1.2.2. Anmerkungen zur Nomenklatur der Dendrimere	6
1.2.3. Synthese dendritischer Polyphenylene	7
1.2.4. Funktionalisierung von Polyphenylendendrimeren	12
2. Motivation und Zielsetzung der Arbeit	18
3. Hyperverzweigte Polyphenylene	20
<i>3.1. Weitergehende Untersuchungen von hyperverzweigten Polyphenylenen</i>	26
3.1.1. Molekulargewichtsuntersuchungen	26
3.1.2. Absättigung der Dreifachbindungen im hyperverzweigten Polyphenylen	31
<i>3.2. Funktionalisierung der hyperverzweigten Polyphenylene</i>	35
3.2.1. Funktionalisierung über die Cyclopentadienonroute	35
3.2.2. Synthese von carboxyfunktionalisierten hyperverzweigten Polyphenylenen	37
3.2.3. Chlormethylierung von hyperverzweigten Polyphenylenen	39
3.2.4. Zusammenfassung der Resultate über funktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylene	45
<i>3.3. Hyperverzweigte Polyphenylene für Kern-Schale-Systeme</i>	46
<i>3.4. Hohlräume in hyperverzweigten Polyphenylenen</i>	51
3.4.1. Positronenauslöschungsspektroskopie	51
3.4.2. Untersuchung von Hohlräumen in hyperverzweigten Polyphenylenen	52
<i>3.5. Vergleich von hyperverzweigten und dendritischen Polyphenylenen</i>	57
<i>3.6. Zusammenfassung</i>	58

4. Dendrimere mit Redoxzentren	60
4.1. <i>Redoxdendrimere in der Literatur</i>	60
4.2. <i>Dendrimere mit Triphenylaminkern</i>	63
4.2.1. Synthese unsubstituierter Dendrimere mit Triphenylaminkern	63
4.2.2. Charakterisierung der Dendrimere mit Triphenylaminkern	75
4.2.3. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an den Triphenylamin-Dendrimeren	82
4.2.4. Triphenylamin-Dendrimere mit Perylenchromophoren	98
4.2.5. Zusammenfassung	113
4.3. <i>Dendrimere mit Naphthalin als redoxaktiven Kern</i>	114
4.3.1. Synthese der Dendrimere mit Naphthalinkern	115
4.3.2. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung der Dendrimere mit Naphthalinkern	120
4.3.3. Zusammenfassung und Ausblick der Dendrimere mit Naphthalinkern	124
4.4. <i>Größe und Form von Redoxdendrimeren</i>	126
4.4.1. Molekülsimulationen und visuelle Darstellungen	126
4.4.2. Synthese kristallisierbarer Modelle für Redoxdendrimere	130
4.5. <i>Redoxdendrimere zur Darstellung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe</i>	135
4.5.1. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	135
4.5.2. Dehydrierung unsubstituierter Redoxdendrimere	139
5. Zusammenfassung	148
6. Experimenteller Teil	155
6.1. <i>Allgemeine experimentelle und instrumentelle Bedingungen</i>	155
Chemikalien und Lösungsmittel	155
Schutzgas	155
Chromatographie	155
Schmelzpunkte	155
Instrumentelle Analytik	156
Elementaranalysen	156
6.2. <i>Allgemeine Arbeitsvorschriften</i>	157

A.1	Kupplung eines bromierten Aromaten mit einer einfach substituierten Ethinylverbindung nach Heck, Cassar, Hagihara und Sonogashira	157
A.2	Desilylierung von Tris- <i>iso</i> -propylsilylethinyl- bzw. Trimethylsilylethinyl-substituierten Aromaten	157
A.3	[2+4]-Cycloaddition eines Tetraphenylcyclopentadienons an einem ethinylsubstituierten Aromaten	158
A.4	Diels-Alder-Reaktion zum Aufbau hyperverzweigter Polyphenylene	158
6.3.	<i>Spezielle Arbeitsvorschriften für die Darstellung von Verzweigungsbausteinen</i>	159
	1,3-Bis-(4-bromphenyl)-propan-2-on (51)	159
	1,3-Bis-[4-(tri- <i>iso</i> -propylsilylethinyl)phenyl]-propan-2-on (52)	160
	1,3-Bis-(4-ethinylphenyl)-propan-2-on (53)	161
	1,3-Bis-(4',5',6'-triphenyl-1,1':2',1''-terphen-4-yl)-propan-2-on (54)	162
	4,4'-Bis-(tri- <i>iso</i> -propylsilylethinyl)-benzil (49)	163
	4,4'-Di-(phenylethinyl)-benzil	164
	A ₂ B-Baustein (6)	165
	A ₄ B-Baustein (7)	166
	A ₂ B*-Baustein (47)	167
	3,4-Di-[4-(phenylethinyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (28)	169
6.4.	<i>Arbeitsvorschriften zur Darstellung hyperverzweigter Polyphenylene</i>	171
	6.4.1. Hyperverzweigtes Polyphenylen mit Dreifachbindungen	171
	6.4.2. Hyperverzweigtes Polyphenylen nach Absättigung mit Tetraphenylcyclopentadienon	172
	6.4.3. Funktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylene über die Cyclopentadienon-Route	172
	6.4.4. Säurefunktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylene	174
	6.4.5. Funktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylene über Chlormethylierung	174
6.5.	<i>Triphenylamin-Dendrimere</i>	176
	Tris(4-tri- <i>iso</i> -propylsilylethinylphenyl)amin (56)	176
	Tris(4-ethinylphenyl)amin (57)	177
	Hexa(tri- <i>iso</i> -propylsilylethinyl)-G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern (60)	178
	Hexa(ethinyl)-G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern (61)	179
	Dodeca(tri- <i>iso</i> -propylsilylethinyl)-G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern (62)	180
	Dodeca(ethinyl)-G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern (63)	181

NPh ₃ G1(A ₂ B*)(Ethinyl-TiPS) ₆ (65)	182
NPh ₃ G1(A ₂ B*)(Ethinyl) ₆ (66)	183
G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern (58)	185
G2-Dendrimer mit Triphenylaminkern (59)	186
G3-Dendrimer mit Triphenylaminkern (67)	188
G2-Dendrimer mit Triphenylaminkern (64)	189
Tris(4-phenylethynylphenyl)amin (98)	191
NPh ₃ HexaG1(-H) ₆ (99)	192
NPh ₃ (Ethinyl) ₂ (Ethinyl-TiPS) (71)	193
NPh ₃ (Cp) ₂ (Ethinyl-TiPS) (74)	194
NPh ₃ (Cp) ₂ (Ethinyl) (75)	195
G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern und einem Perylenchromophor (76)	196
G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern und drei Perylenchromophoren (73)	198
6.6. Naphthalin-Dendrimere	200
2,6-Bis-(tri- <i>iso</i> -propylsilylethynyl)-naphthalin (78)	200
2,6-Diethynyl-naphthalin (79)	201
Tetra(tri- <i>iso</i> -propylsilylethynyl)-G1-Dendrimer mit Naphthalinkern (81)	202
Tetra(ethinyl)-G1-Dendrimer mit Naphthalinkern (82)	203
Octa(tri- <i>iso</i> -propylsilylethynyl)-G1-Dendrimer mit Naphthalinkern (83)	204
Octa(ethinyl)-G1-Dendrimer mit Naphthalinkern (84)	205
G1-Dendrimer mit Naphthalinkern (80)	206
G2-Dendrimer mit Naphthalinkern (85)	208
G3-Dendrimer mit Naphthalinkern (87)	209
G2-Dendrimer mit Naphthalinkern (86)	211
2,6-Di(phenylethynyl)-naphthalin (100)	212
NaphHexaG1(-H) ₄ (101)	213
6.7. Dehydrierung von Triphenylamindendrimeren	215
Dehydrierung des Dendrimer NPh ₃ G2(A ₂ B)(-H) ₁₂ (59)	215
Dehydrierung des Dendrimer NPh ₃ G2(A ₄ B)(-H) ₂₄ (64)	216
7. Anhang	217
<i>7.1. Mathematische Herleitung für das Bestimmen der Chlormethylgruppen auf der Polymeroberfläche</i>	217

<i>7.2. Einkristallstrukturdaten</i>	219
8. Literaturverzeichnis	225

Symbole & Abkürzungen

α	Durchtrittsfaktor
ATRP	Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation
ber.	berechnet
Bu ₄ NF	Tetrabutylammoniumfluorid
CD ₂ Cl ₂	Dichlormethan-d ₂
CV	Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung [ppm]
d	Dublett
D	Diffusionskoeffizient
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Polymerisationsgrad
DSC	Differential Scanning Calorimetry (engl.)
% d.Th.	Ausbeuten in Prozent der Theorie
ϵ	Extinktionskoeffizient
E _{1/2}	Halbstufenpotential
EtOH	Ethanol
eq.	Äquivalent
FD	Field Desorption (engl.)
G1, G2, G3	erste, zweite bzw. dritte Dendrimer-Generation
gef.	gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
HBC	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene
I	Strom [A]
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante [Hz]
k ⁰	Standardgeschwindigkeitskonstante für den heterogenen Durchtritt
m	Multipllett
m [g]	Masse in Gramm
(m)	mittelstark (Intensitätsangabe)
M _w	massengewichtete mittlere Molmasse (Massenmittel)
M _n	zahlengewichtete mittlere Molmasse (Zahlenmittel)
M _w /M _n	Polydispersität

MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight
MS	Massenspektrometrie
MeOH	Methanol
Naph	Naphthalin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (engl.)
NPh ₃	Triphenylamin als Dendrimerkern
ν	Wellenzahl [cm^{-1}]
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAS	Positronenauslöschungsspektroskopie
Ph	Phenyl
Ph ₂ O	Diphenylether
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMI	Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid
P_n	mittlerer Polymerisationsgrad
ppm	parts per million
Ps	Positronium
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
(s)	stark (Intensitätsangabe)
SCE	Standard Calomel Electrode (engl.)
Std.	Stunden
T	Temperatur [K]
t	Triplett
t [min]	Zeit in Minuten
T_g	Glastemperatur
TBAPF ₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
ΔT	Wärmezufuhr
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TiPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
TPA	Triphenylamin
UV	Ultraviolett
(w)	weniger stark (Intensitätsangabe)
z	Ladungszahl

1. Einleitung

„Es ist Aufgabe der Naturwissenschaften, durch eine wirkliche Einsicht in die Zusammenhänge der Natur dem Menschen die richtige Stellung in ihr zuzuweisen.“

Werner Heisenberg

Inspiziert durch die Ästhetik von Bäumen, Korallen und physiologischen Strukturen, die als verzweigte Netzwerke auffaßbar sind, versuchten Chemiker in den letzten zwei Jahrzehnten, derartige „natürliche Netzwerke“ auf molekularer Ebene nachzuahmen [1, 2]. Die Architekturen der Netzwerke auf molekularer Ebene beruhen dabei auf der „Verzweigung von Verzweigungen“.

Die Grundlage für ein synthetisches Konzept zum Aufbau stark verästelter Moleküle legten VÖGTLE et. al. 1978 mit ihrem Bericht über die Herstellung von verzweigten Polyaminen [3]. DENKEWALTER et. al. [4-6] ließen sich zwei Jahre später ein auf Lysin basierendes, hoch verzweigtes Polymer patentieren. TOMALIA [7] und NEWKOME [8] fanden in den darauffolgenden Jahren ebenfalls Gefallen am Aufbau solcher Makromoleküle. Mittlerweile haben stark verzweigte oder baumartige Moleküle das Interesse von Chemikern unterschiedlicher Fachrichtungen geweckt, da sie den Weg zu neuen Materialien öffnen.

Die Makromolekulare Chemie ist ein Teilgebiet der Chemie, das sich mit der Struktur, der Synthese und den Eigenschaften von großen Molekülen beschäftigt [9]. Von der „International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC)“ wird ein Makromolekül oder ein Polymer als eine Substanz definiert, die aus einem Kollektiv chemisch einheitlicher Moleküle, den sogenannten konstitutiven Einheiten (Grundbausteinen), aufgebaut ist und deren physikalische Eigenschaften sich bei einer geringfügigen Erhöhung oder Reduzierung der Wiederholungseinheiten nicht mehr merklich ändern [10]. Die Polymere unterscheiden sich nicht nur in der konstitutiven Zusammensetzung und der Verknüpfung der Grundbausteine, sondern auch in der Molekülarchitektur, d.h. durch die Art, wie die einzelnen Ketten miteinander verknüpft sind [11]. Die **Abbildung 1** zeigt eine schematische Darstellung verschiedener Polymerarchitekturen.

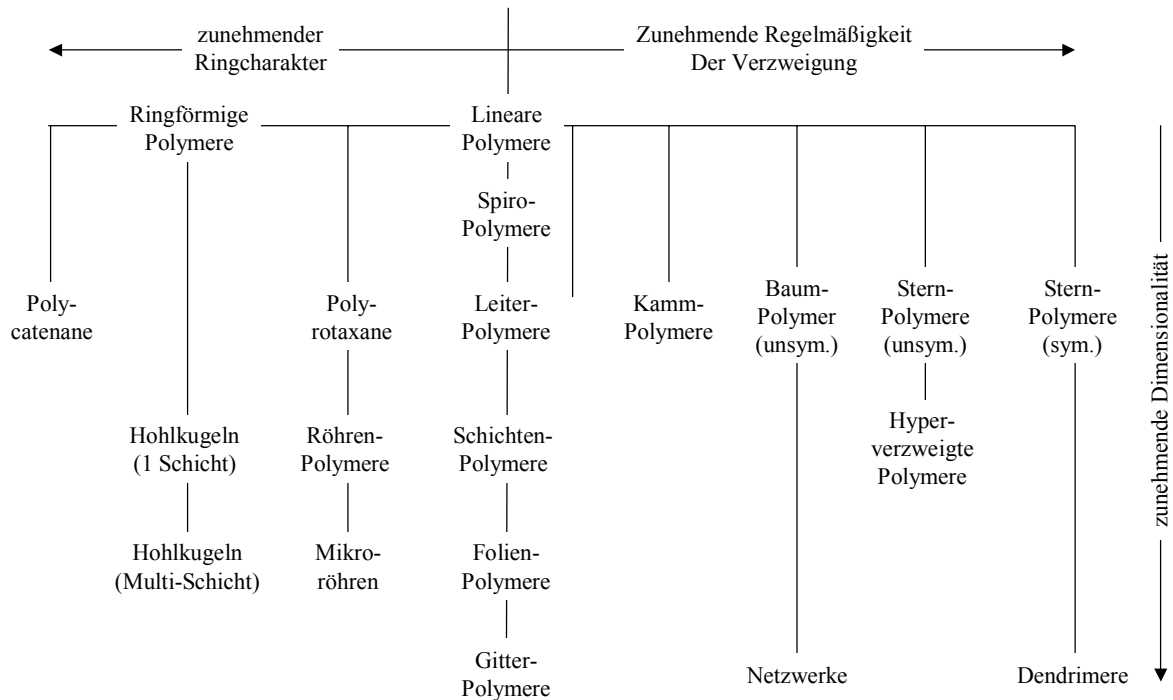


Abbildung 1 Schematische Darstellung verschiedener Polymerarchitekturen [12]

Die Polymere lassen sich in drei Gruppen einteilen: lineare, verzweigte und vernetzte Polymere. Hyperverzweigte und dendritische Polyphenylene, die Gegenstand der vorliegenden Dissertation sind, werden zu den verzweigten Polymeren gezählt.

1.1. Hyperverzweigte Polyphenylene

In den letzten Jahren wurde sehr viel Entwicklungsarbeit in die Synthese und Charakterisierung von hyperverzweigten Polymeren investiert. Weltweit sind die Aktivitäten diesbezüglich sehr groß. Es werden neue Synthesestrategien entwickelt, Informationen über den Verzweigungsgrad der Polymere gewonnen und intensive Studien zu Materialeigenschaften und möglichen Anwendungen gemacht. Somit sind die hyperverzweigten Polymere mittlerweile ein fester Bestandteil der Polymerwissenschaften. Das spiegelt sich auch in einer Vielzahl von Reviews mit dem Thema „hyperbranched polymers“ wieder [13-16]. Die in der Literatur veröffentlichten hyperverzweigten Polymere basieren meist auf Amiden [3, 17, 18], Estern [19-21] oder Ethern [22-24].

Die charakteristischen Merkmale von hyperverzweigten Polymeren wurden 1996 von FRÉCHET wie folgt zusammengefaßt [25]:

- Sie besitzen eine unregelmäßige globuläre Form, die aus der Flexibilität und dem Verzweigungsgrad ihrer Bausteine resultiert. Ihre kompakte hochverzweigte Struktur spiegelt sich auch in ihren mechanischen Eigenschaften wieder.
- Sie weisen niedrige Viskositäten in Lösung und im Festkörper auf.
- Ihre Endgruppen zeichnen sich durch eine hohe chemische Reaktivität aus.
- Hyperverzweigte Polymere sind oft erheblich besser löslich als die analogen linearen Makromoleküle.

Hinsichtlich der Entwicklung neuer Materialien auf der Basis von hochverzweigten Makromolekülen fanden die einfach zugänglichen hyperverzweigten Polymere zunehmendes Interesse. Sie sind (eine entsprechende Größe vorausgesetzt) globulär und können an ihrer Oberfläche viele funktionalisierbare Endgruppen besitzen.

Im Gegensatz zu linearen Polymeren bilden hyperverzweigte Makromoleküle wie auch Dendrimere keine Knäuel, d.h. es findet kein „Abtauchen“ funktioneller Gruppen statt. Insbesondere diese Eigenschaft macht die hochverzweigten Teilchen für technische Anwendungen attraktiv. Die gegenwärtig bereits verwirklichten, in der Entwicklung befindlichen oder diskutierten Anwendungsmöglichkeiten beinhalten unter anderem den Einsatz als Nanokatalysatoren sowie Nanoreaktoren, die Nachahmung von Micellen und des Photosynthesystems von Pflanzen, den Transport von Arzneimitteln in Zellen, den Aufbau von chemischen Sensoren, die Nutzung als selektive Extraktionsmittel sowie den Einsatz als Trägermaterialien für Immunoassays und Peptidsynthesen [1, 2, 26, 27].

1.2. Dendrimere

Dendrimere sind faszinierende Polymerstrukturen, die in jüngster Zeit große Aufmerksamkeit gefunden haben. Neuere Aspekte der Dendrimerverchemie sind in einem kürzlich erschienenen Buch sowie in mehreren Übersichtsartikeln behandelt worden [2, 27-30]. Dendrimere bestehen aus einem Kern sowie Orten definierter Verzweigung und können als monodisperse Polymere existieren. In der divergenten Synthesemethode werden Verzweigungseinheiten nacheinander an einen Kern angeheftet, das Generationenwachstum erfolgt von innen nach außen. Diese Art des Dendrimerverwachstums wurde von VÖGTLE [3] und später von MÜLHAUPT [31]

und DE BRABANDER [17] benutzt, um Polypropylenimin-Dendrimere aufzubauen. Grundlage der divergenten Synthese dieser Dendrimere waren die quantitativ verlaufende MICHAEL-Addition von Acrylonitril an aliphatische Amine und die anschließende Reduktion der Nitrilgruppen mit einem Kobalt(II)-chlorid/Natriumborhydrid Reduktionssystem zu Amino-
gruppen. TOMALIA [18] stellte über die divergente Synthese die sogenannten „Starburst“-Polyamidoamine (PAMAM) dar. Das schrittweise Wachstum erfordert oft aufwendige chemische Verfahren, welche die Umfunktionalisierungen chemischer Einheiten, vielfach unter Verwendung von Schutzgruppentechniken, einschließen [1].

Bei der konvergenten Aufbaumethode erfolgt das Wachstum von außen nach innen, und die entstehenden dendritischen Bausteine (Dendronen) werden erst am Ende zusammengefügt [22]. Das Poly(phenylenether)-Dendrimer von FRÉCHET ist ein Beispiel für ein konvergent hergestelltes Dendrimer [32, 33]. Fast alle literaturbekannten Dendrimere sind aus konformativ labilen Einheiten aufgebaut, woraus sich durch Konformationsänderungen aufgrund von äußeren Einflüssen, wie z.B. Lösungsmittel, Substratoberfläche oder Druck, die Gesamtform der Makromoleküle verändert [34-36]. Eine Ausnahme bilden die Dendrimer-typen, die nun im folgenden beschrieben werden.

1.2.1. Formstabile Dendrimere

Die wenigen in der Literatur bekannten Beispiele für formstabile Dendrimere sollen im folgenden kurz vorgestellt werden. Da sind als erstes die von HART et al. [37-39] entwickelten Dendrimere **1**, basierend auf ausgedehnten Iptycenen, zu nennen. Sie erwiesen sich als besonders steif und formstabil. Die dreidimensionalen, nanometergroßen Dendrimere werden durch die Verknüpfung von Benzolverzweigungspunkten mittels zwei σ -Bindungen aufgebaut.

MOORE et. al. [40-42] synthetisierten Kaskadenmoleküle **2** bestehend aus Phenylacetylenbausteinen. Die *tert.*-Butylendgruppen dienen dabei zur besseren Solubilisierung. Die Verzweigung an den Benzoleinheiten erfolgt in der 3- und 5-Stellung. Ebenfalls Verzweigungspunkte in den 3- und 5-Positionen der Benzolringe weisen die Polyphenyldendrimere **3** auf, die von MILLER und NEENAN [43-45] eingeführt wurden. In unserem Arbeitskreis [46-48] wurden Polyphenyldendrimere **4** aufgebaut, welche sich im Gegensatz zu obigen Beispielen durch Verzweigungspunkte in 3- und 4-Stellung auszeichnen. Die Struktur des Dendrimers ist vom Kern ausgehend aus wachsenden linearen Polyphenylenen aufgebaut, welche an jedem zweiten Phenylenring in *meta*-Position mit einem weiteren verzweigten

Polyphenylen substituiert sind. Die Form des Dendrimers wird durch die Länge und die Orientierung dieser linearen Polyphenylenstränge im Raum gegeben. Aus der großen Anzahl an Benzolringen entsteht eine hohe Benzoldichte um den Kern. Dadurch können sich die einzelnen Zweige nicht mehr so leicht bewegen, und eine Konformationsänderung wird behindert. Die **Abbildung 2** zeigt die mögliche Strukturen der formstabilen Dendrimere **1-4**.

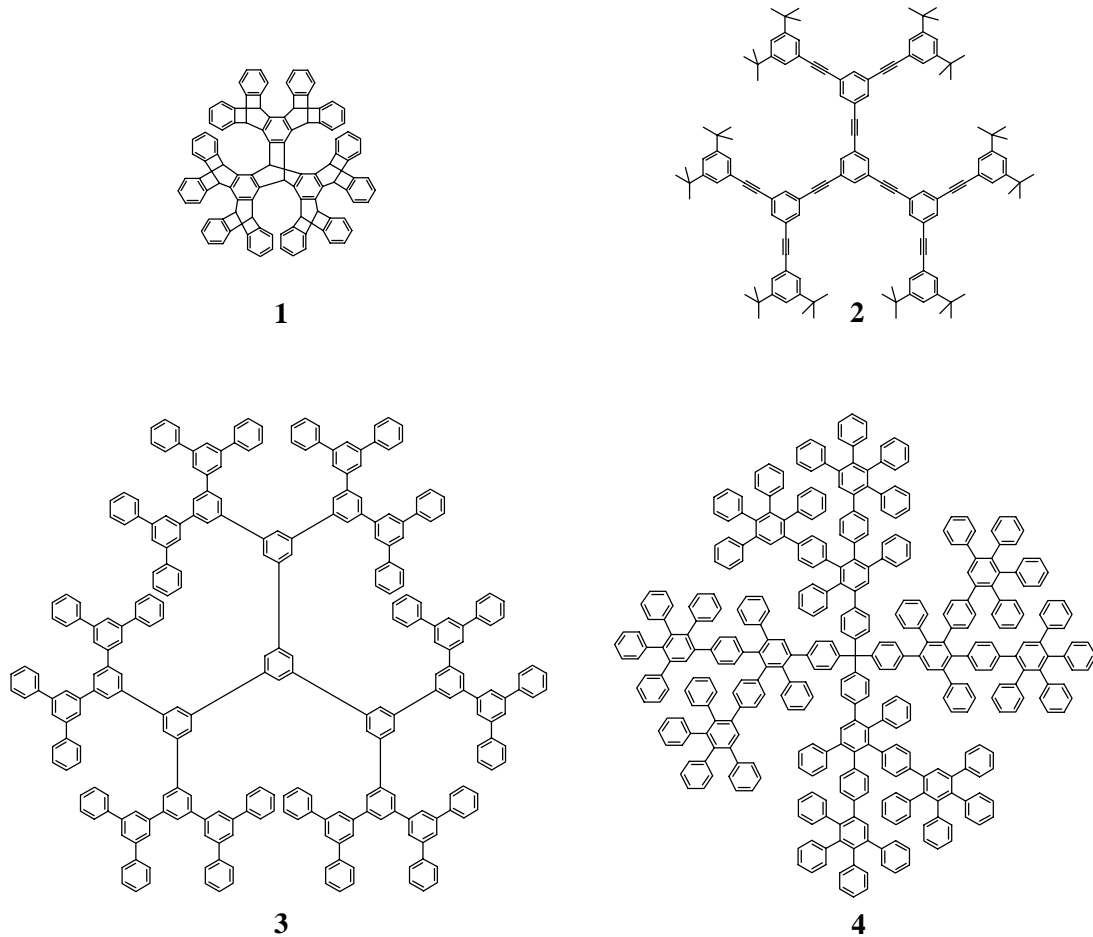


Abbildung 2

Strukturen formstabiler Dendrimere;

- 1) Iptycene von HART et. al. [37-39]
- 2) Poly(phenylenethinyl)dendrimere von MOORE et. al.[40-42]
- 3) Polyphenylendendrimere von MILLER und NEENAN [43-45]
- 4) Polyphenylendendrimere von MÜLLEN et. al. [46-48]

Obwohl NEWKOME et al. [49] bereits 1993 eine systematische Nomenklatur vorschlugen, gibt es bisher keine allgemein akzeptierte für Dendrimere. Daher sein im Folgenden die dieser Arbeit zugrunde liegende Nomenklatur der Polyphenylendendrimere erläutert.

1.2.2. Anmerkungen zur Nomenklatur der Dendrimere

Dendrimere haben einen hohen Verzweigungsgrad, was ihre Nomenklatur nach den regulären IUPAC-Regeln umständlich und verwirrend macht. Hochverzweigte Polymere werden oft mit Trivialnamen, z.B. als „cauliflower polymers“ [50] oder „silvanols“ [51], benannt. Viele Arbeitsgruppen entwickeln also arbeitskreisspezifische Nomenklaturen für die jeweils selbst hergestellten Verbindungstypen [18, 32, 52]. Aufgrund der Vielzahl von Dendrimertypen mit einer noch größeren Anzahl an Strukturen muß diese Nomenklatur sehr viele Parameter berücksichtigen, die sie für einen regelmäßigen Gebrauch, wie z. B. für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Dendrimere, zu umständlich macht. Deshalb ist die verwendete Benennung der einzelnen Moleküle eine Vereinfachung der Nomenklatur von NEWKOME [49]. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit werden Abkürzungen für Kern, Verzweigungsbaustein sowie Endgruppen verwendet. Gegebenenfalls, wenn Moleküle auf dieser Weise nicht eindeutig bestimmt werden können, werden den Namen Abkürzungen zugefügt, die im Zusammenhang mit den entsprechenden Molekülen erläutert werden. Daher werden die Dendrimere wie folgt benannt:

KernG_x(A_nB)(-R)_n

Die Abkürzungen stehen dabei für:

G_x Generation (x = 1, 2, 3 ...)

A_nB Verzweigungsbaustein der genutzt wurde (A₂B oder A₄B)

-R Funktionalität auf der Dendrimeroberfläche

Somit ist das Molekül mit der Abkürzung NPh₃G1(A₂B)(Ethinyl-TiPS)₆ ein Dendrimer mit einem Triphenylaminkern (kurz: NPh₃). Die erste Generation wurde mit Hilfe des A₂B-Bausteins aufgebaut. (Ethinyl-TiPS)₆ steht für die Funktionalisierung der Oberfläche des Dendrimers mit sechs Tri-*iso*-propylsilylethinylgruppen.

Die vorliegende Arbeit hat modifizierte Dendrimere des MÜLLEN-Typs zum Inhalt. Daher soll nun kurz auf die allgemeine Synthese, die dreidimensionale Struktur und die Funktionalisierung dieser Dendrimere näher eingegangen werden.

1.2.3. Synthese dendritischer Polyphenylene

In unserem Arbeitskreis werden seit einiger Zeit Dendrimere dargestellt, die nur aus Benzoleinheiten bestehen [46, 53]. Der Aufbau dieser Dendrimere kann divergent oder konvergent erfolgen. Die Synthese von Polyphenylendendrimeren basiert auf einer *Diels-Alder*-Cycloaddition zwischen einem Kernbaustein, der ungeschützte äußere Acetylenfunktionen aufweist (z.B. Tetra-(4-ethinylphen-1-yl)-methan **5**), und einem Cyclopentadienon. Zum Aufbau der Polyphenylendendrimeren werden die Cyclopentadienone **6** (A_2B -Baustein) und **7** (A_4B -Baustein) verwendet, die neben der Dienfunktion weitere TiPS-geschützte Acetyleneinheiten tragen. Die Schutzgruppen können auf jeder Generation durch Entschützen mit Ammoniumfluorid als Dienophile reaktiviert und zum weiteren Dendrimeraufbau herangezogen werden. Desweiteren kann unfunktionalisiertes Tetraphenylcyclopentadienon **8** als Terminierungsreagenz im letzten Schritt eingeführt werden (**Abbildung 3**).

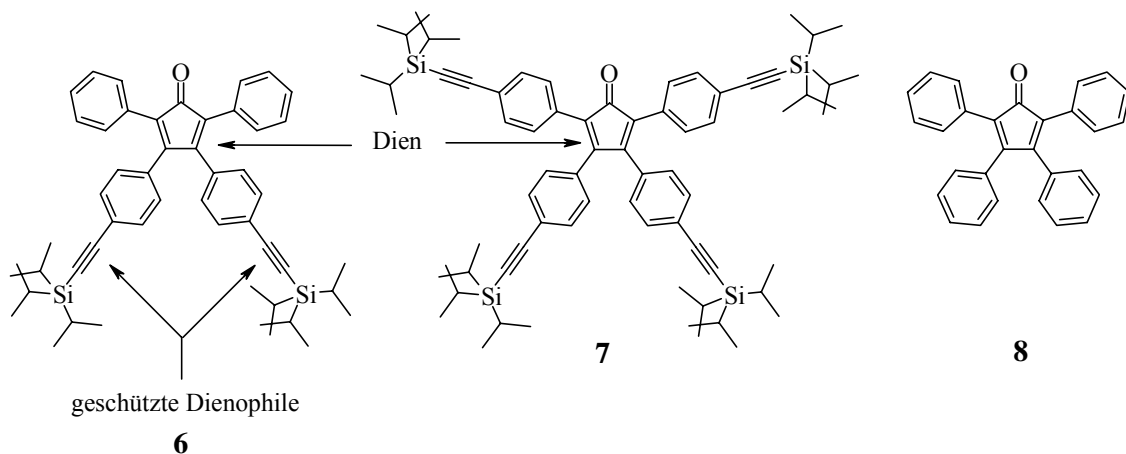


Abbildung 3 Wachstums- und Terminierungsreagenzien

Sowohl die *Diels-Alder*-Reaktion als auch das Entschützen der Acetyleneinheiten verlaufen mit nahezu quantitativen Umsetzungen und ohne Nebenreaktionen, somit ist ein defektfreier Aufbau von Polyphenylendendrimeren möglich. Ein solches Generationswachstum am Beispiel der Dendrimere mit Tetraphenylmethankern zeigt die **Abbildung 4**.

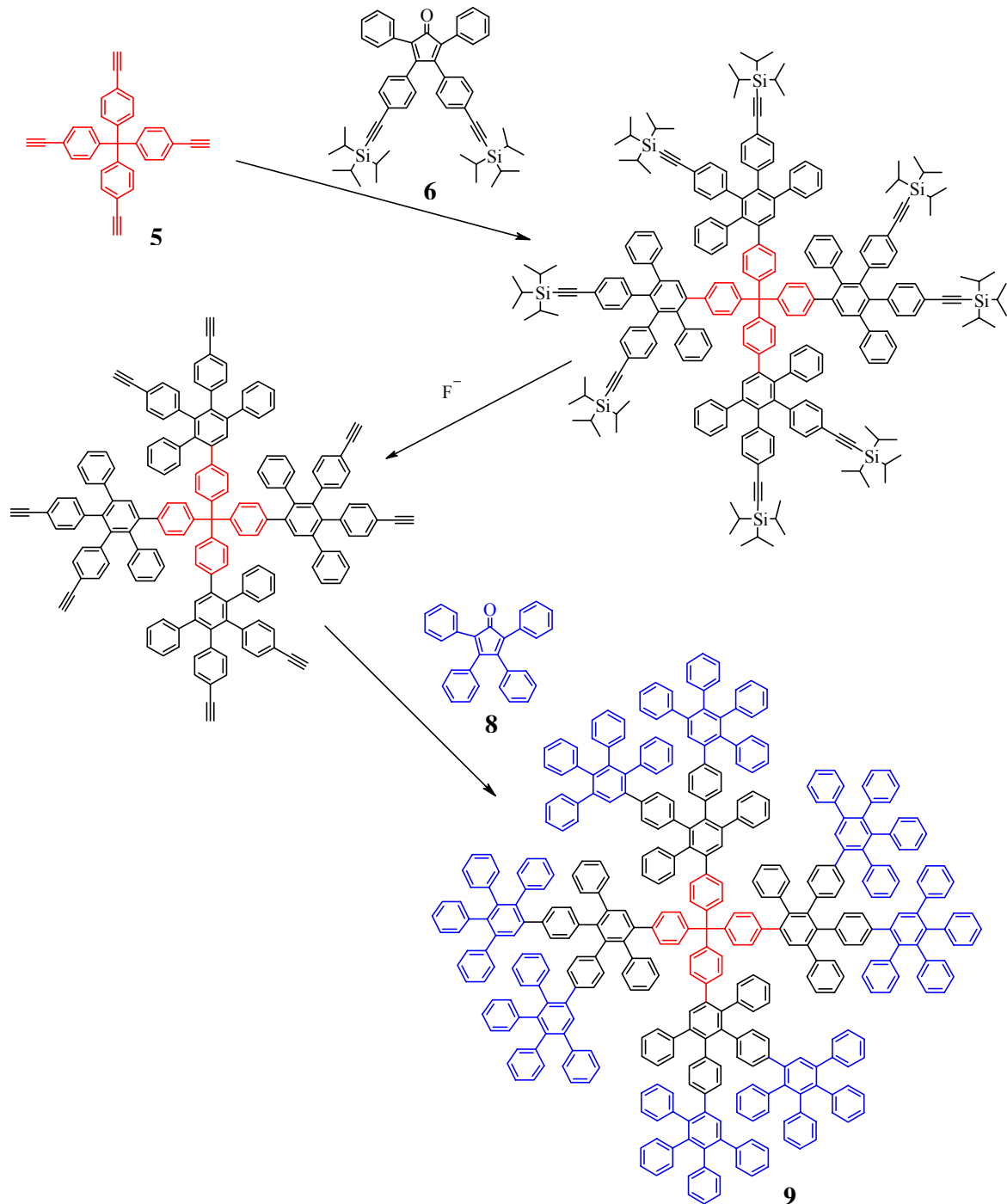


Abbildung 4 Divergente Syntheseroute zum Dendrimer der 2. Generation mit Tetraederkern

Im folgenden wird kurz der Aufbau eines Polypenyldendrimers unter Verwendung eines Tetraphenylmethankerns **5** über die divergente Syntheseroute beschrieben. Im ersten Schritt reagiert der ungeschützte Tetraphenylmethankern **5** in einer *Diels-Alder*-Reaktion unter Verlust von CO mit dem A_2B -Verzweigungsbaustein **6** bei 170°C in *o*-Xylol und 12 Stunden

Reaktionszeit. Man erhält die geschützte erste Generation des Dendrimers. Anschließend können die Tri-*iso*-propylsilyl-Schutzgruppen durch Fluorid-Salze, beispielsweise durch Tetrabutylammoniumfluorid, entfernt werden. Es entstehen wiederum freie Acetylenfunktionen, die für weitere Cycloadditionen zugänglich sind. So ist es möglich, Polyphenylendrimere bis zur vierten Generation defektfrei und somit monodispers herzustellen.

Die Polyphenylendrimere können aber auch, wie oben schon erwähnt, über eine konvergente Syntheseroute aufgebaut werden [47]. Dazu müssen erst Polyphenylcyclopentadienondendrone erzeugt werden, die dann anschließend mit einem mehrfach ethinylfunktionalisierten aromatischen Kern reagieren. In einer zweistufigen Synthese erfolgt die Darstellung des Polyphenylcyclopentadienondendrons. Im ersten Reaktionsschritt wird an 4,4'-Diethinylbenzil **10** eine zweifache *Diels-Alder*-Reaktion mit kommerziell erhältlichem Tetraphenylcyclopentadienon **8** durchgeführt. So entsteht ein benzilisches Dendron der zweiten Generation **11**. In einem zweiten Reaktionsschritt wird dieses mit Diphenylaceton in einer zweifachen *Knoevenagel*-Reaktion umgesetzt, so daß das Cyclopentadienon der zweiten Dendrimergeneration **12** entsteht. Durch die *Diels-Alder*-Reaktion dieses G2-Dendronbaustein **12** mit einem polyethinylfunktionalisierten Kern (z.B. **5**) entstehen Dendrimere der 2. Generation, wie sie auch durch die divergente Synthese erhalten werden [47] (**Abbildung 5**).

Zum konvergenten Syntheseansatz muß noch angemerkt werden, daß dieses Konzept nicht auf die Darstellung von Cyclopentadienondendronen höherer Generationen ausgedehnt werden kann. Benzilderivate mit sehr großen Resten liegen in einer *trans*-Konformation vor, aus welcher die zweifache *Knoevenagel*-Reaktion nicht möglich ist, da diese eine *cis*-Stellung der Substituenten am Diketon erfordert [54].

Üblicherweise liefern die divergente und konvergente Syntheseroute die selben monodispersen Produkte in etwa der gleichen Ausbeute.

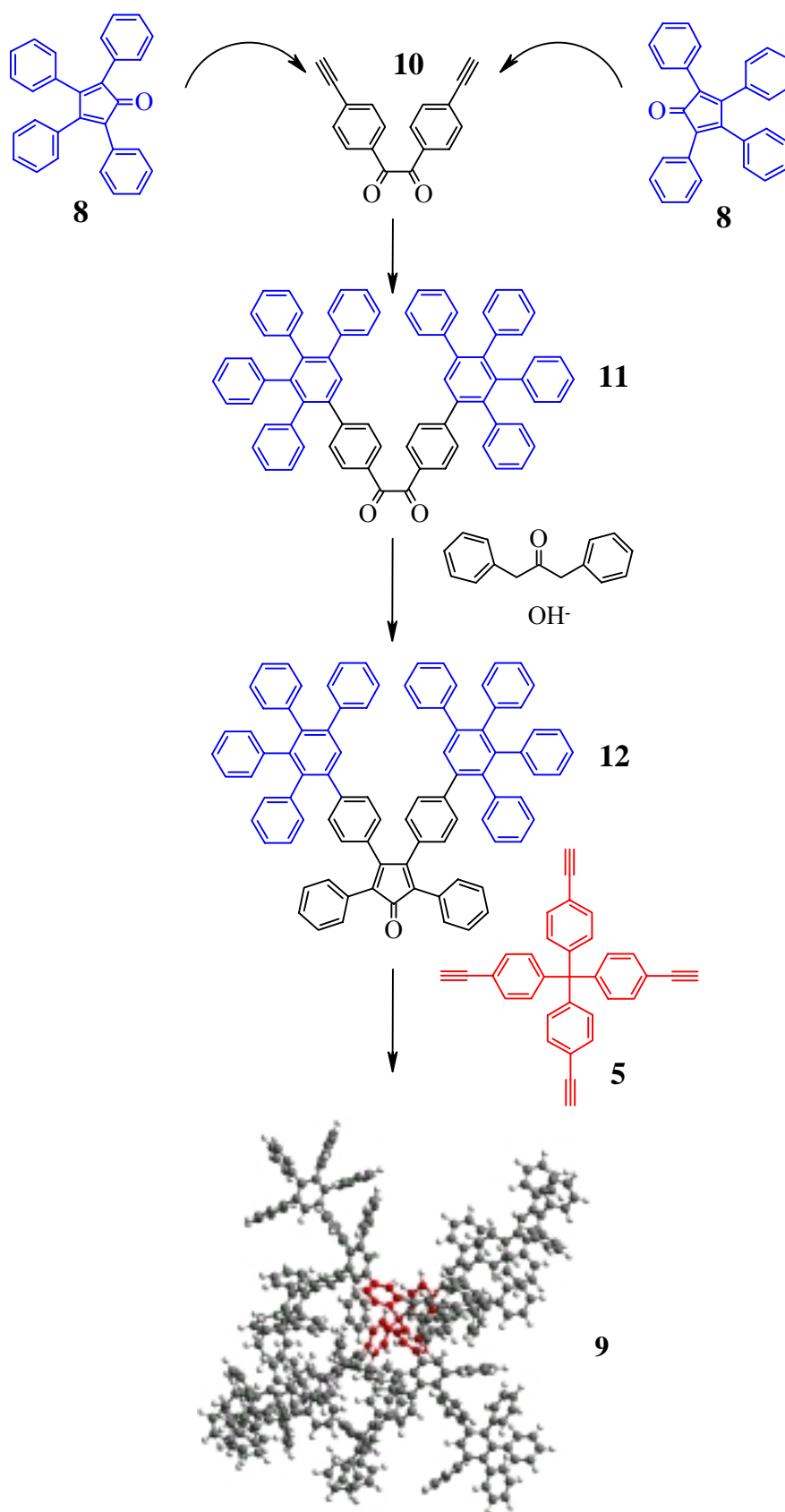


Abbildung 5

Konvergente Syntheseroute zum Dendrimer-Aufbau

Die dreidimensionale Struktur der Polyphenylendendrimere wird aufgrund der Steifheit von Polyphenylen-Strukturen durch die Anordnung von formstabilen Polyphenylendronen um Initiatorkerne mit unterschiedlicher Geometrie beeinflusst [55]. Zu diesem Zweck wurden ethynylfunktionalisierte Kerne mit unterschiedlicher Symmetrie dargestellt. Die Kernbausteine mußten hierfür aus den in der Regel käuflichen, halogen-substituierten Vorläufern synthetisiert werden. Mittels Verzweigungsbausteinen wurden die entsprechenden Dendrimere aufgebaut. Aus den Computersimulationen wird ersichtlich, daß das Strukturmotiv der Kerne im späteren Dendrimer erhalten bleibt (**Abbildung 6**).

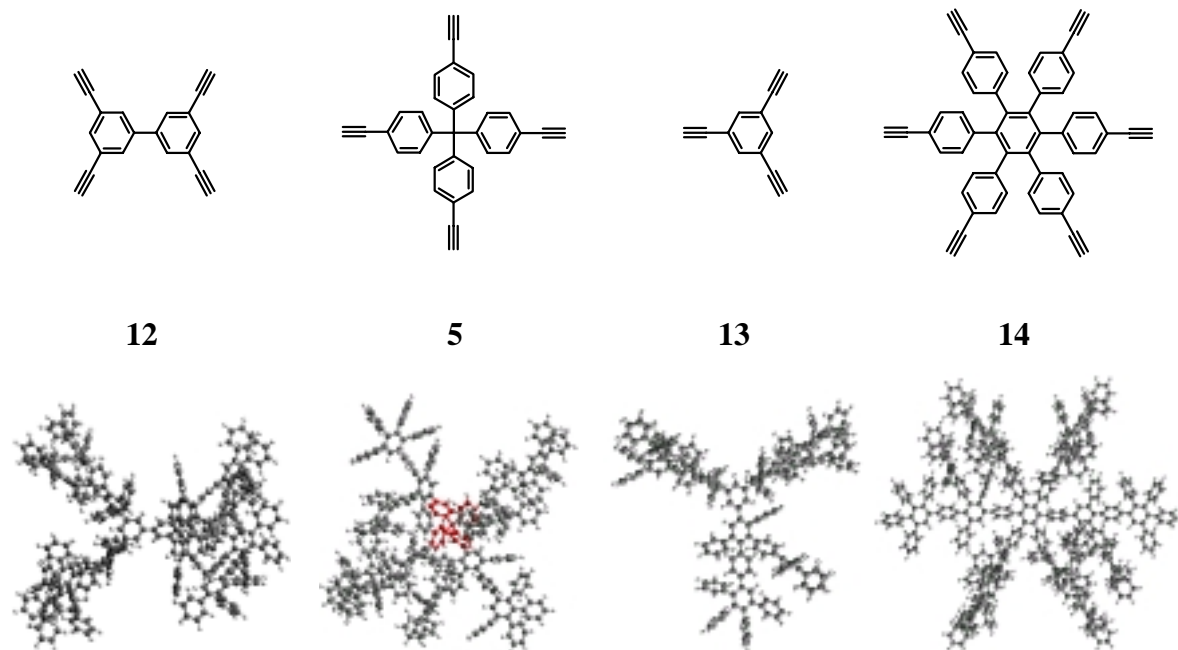
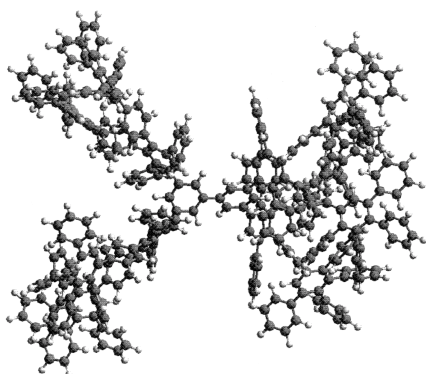
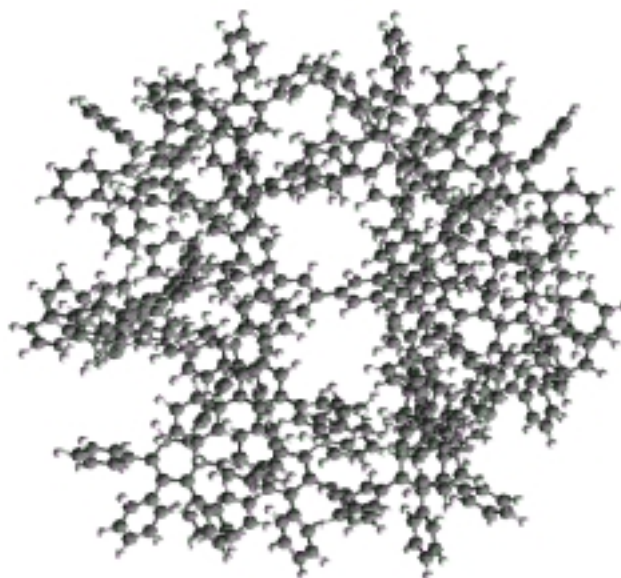


Abbildung 6 Unterschiedliche dreidimensionale Struktur der Polyphenylendendrimere durch Variation der Geometrie des Kernbausteins

Eine weitere Möglichkeit, die Struktur der Polyphenylendendrimere zu beeinflussen, besteht in der Wahl der Verzweigungsbausteine. Als Kernbaustein wurde der Biphenyl-Kern **13** (kurz: Biph) benutzt, jedoch wurde für den Aufbau der ersten Generation einmal der A_2B -Baustein **6** und einmal der A_4B -Baustein **7** angewendet [56]. Die Einführung des A_4B -Bausteins **7** erlaubt ein Dendrimerwachstum in vier Richtungen. Hierbei wird die Anzahl der Benzolringe des Dendrimergerüsts erhöht, wobei eine deutlich kompaktere Struktur **17** entsteht [56]. Im Gegensatz dazu steht die offene vierkegellige Molekülgestalt des G2-Dendrimers **16** auf Basis des A_2B -Verzweigungsreagenzes **6**, welche zum Vergleich abgebildet wurde (**Abbildung 7**).



16



17

Abbildung 7 Strukturvariation durch Anwendung unterschiedlicher Verzweigungsbausteine; Das G2-Dendrimer **16** wurde durch den A₂B-Baustein **6** mit dem Biphenylkern **13** erzeugt; Das G2-Dendrimer **17** basiert auf der Anwendung des A₄B-Bausteins **7** und des Biphenylkerns **13**

1.2.4. Funktionalisierung von Polyphenylendrimern

Die Einführung von Funktionen auf die Dendrimeroberfläche ist der Schlüssel für ihre Einsetzbarkeit in diversen Anwendungsgebieten. So sollten sich durch die Funktionalisierung der Oberfläche der Polyphenylendrimere die physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie z.B. Polarität, Löslichkeit und Absorptionsverhalten, durch die geeignete Wahl funktioneller Gruppen kontrolliert einstellen lassen.

Bei der Darstellung von funktionalisierten Dendrimeren mit einheitlichem Molekulargewicht gelten für den Funktionalisierungsschritt ähnlich Bedingungen wie für den Dendrimerwachstumsschritt, d.h. die Reaktion muß mit sehr hohen Ausbeuten und frei von Nebenreaktionen verlaufen. Die Funktionalisierung der Oberfläche von Polyphenylendrimern kann auf drei verschiedene Arten erfolgen:

- Elektrophile aromatische Substitution,
- Cyclopentadienon-Route,

- Polymeranaloge Reaktionen am Dendrimer.

Elektrophile aromatische Substitution

Die Funktionalisierung von Dendrimeren kann über eine elektrophile aromatische Substitution erfolgen [48]. Hierfür wird ein unfunktionalisiertes Dendrimer der 2. Generation mit elektrophilen Reagenzien umgesetzt (**Abbildung 8**). Auf diesem Wege gelingt die statistische Einführung von CH_2Cl , CH_2NH_2 und HSO_3^- -Funktionen. Durch Variation des Verhältnisses von Elektrophil und Dendrimer kann die Menge des Substituenten grob eingestellt werden. So konnten z.B. in ein G2-Dendrimer mit Tetraphenylmethankern **9** durch ein geringes Elektrophil/Dendrimer-Verhältnis vier Sulfonsäuregruppen eingeführt werden. Die Verwendung eines großen Überschusses an Elektrophil führte zu einer Beladung mit im Mittel 40 Sulfonsäuregruppen pro Dendrimermolekül [54]. Dendrimere der 2. Generation, die eine statistische Verteilung von bis zu 40 Sulfonsäuren tragen, zeigen eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit. Ein Vorteil dieser Methode ist die synthetische Einfachheit dieser schnellen Funktionalisierungsstrategie. Jedoch wird bei einem derartigen Reaktionsschritt die Strukturdefiniertheit der Moleküle herabgesetzt, da die Anzahl und der Ort der Funktionen nicht festgelegt werden können.

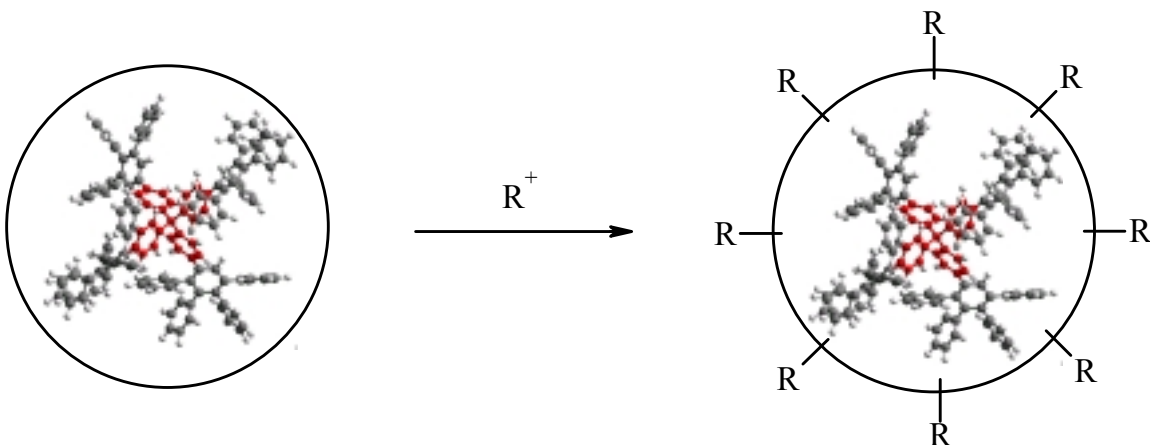
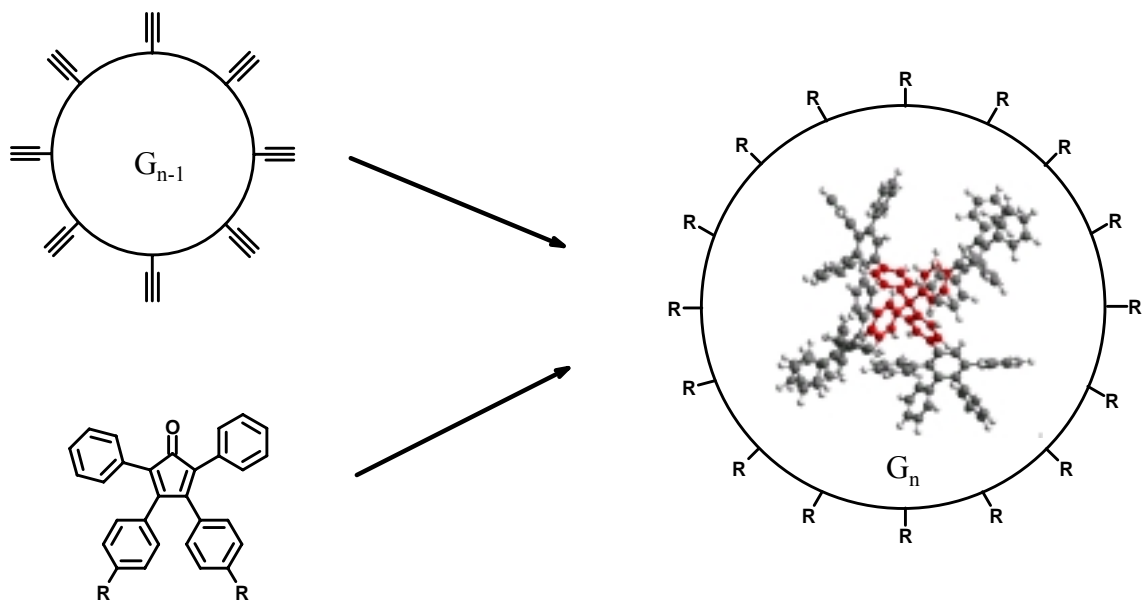


Abbildung 8 Elektrophile aromatische Substitution ($\text{R} = \text{SO}_3\text{H}; \text{CH}_2\text{NH}_2, \text{CH}_2\text{Cl}$)

Cyclopentadienon-Route

Die Einführung funktioneller Gruppen im Verlauf der Synthese über vorfunktionalisierte Cyclopentadienone ist die eleganteste Methode [48]. Die Gruppen können in definierter Anzahl in jede Generation eingeführt werden (**Abbildung 9**).

Für jede Funktion muß jedoch zuerst ein Cyclopentadienon synthetisiert werden, das die entsprechende Funktion trägt. Tetraphenylcyclopentadienon und seine Derivate werden durch die Kondensation von entsprechend substituierten Benzilen und 1,3-Diphenylaceton hergestellt [57-61]. Die Reaktion verläuft dabei über die doppelte basenkatalysierte *Knoevenagel*-Kondensation des Benzils an das Diphenylaceton. Über die Eliminierung von Wasser wird das Gleichgewicht der Reaktion dabei in Richtung des Produkts verschoben. Folglich ist eine Bedingung für die Einführung von Substituenten auf diesem Wege deren Stabilität gegen Basen. Eine weitere wichtige Voraussetzung ist die Thermostabilität der Funktion, da die *Diels-Alder*-Reaktion zum Dendrimer bei hohen Temperaturen durchgeführt wird. Dies erfordert in vielen Fällen Schutzgruppenchemie. Diverse Funktionalitäten konnten bereits auf diesem Wege eingeführt werden, so z.B. Methoxy-, Amino-, Cyano-, Halogen-, Thiomethyl-, und Thiophenyl-Substituenten sowie Alkylketten.



R = F; Br; OMe; SMe; NH₂; CN; OPh; Alkyl; Perylenyl; Thienyl

Abbildung 9 Funktionalisierung von Polyphenylendrimern via Cyclopentadienonroute

FRÉCHET et. al. gelang die Synthese von Dendrimern, die unterschiedliche Funktionen auf der Oberfläche tragen. Die Einführung von zwei verschiedenen funktionellen Gruppen erfolgte über die convergente Syntheseroute unterschiedlich substituierter Polyarylether-Dendrone an einen bifunktionellen Kern [62]. Auf diesem Wege konnten faszinierende Moleküle wie amphiphile Dendrimere, die auf der einen Seite Carboxy-Funktionen tragen und auf der anderen Seite Alkylketten, oder molekulare Dipole synthetisiert werden [63-66]. Die

Flexibilität der dendritischen Moleküle durch die aliphatischen Arme verhindern einen perfekten räumlichen Abstand der Funktionen zueinander. Für Studien von z. B. Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen ist ein starres System aber von Vorteil, weil dadurch unerwünschte Effekte, wie Aggregation, Excimerbildung oder Selbstlöschung der Fluoreszenz ausgeschlossen werden. Polyphenylendendrimere sind formstabil und damit ein starres System. In unserem Arbeitskreis gelang deren Oberflächenfunktionalisierung mit zwei unterschiedlichen Gruppen [48, 67, 68]. Ein Schlüsselschritt für die Darstellung solcher asymmetrischer Dendrimere stellt die Synthese von teilgeschützten Kernen dar. Eine unvollständige Desilylierung der TiPS-ethinylgeschützten Kerne führt zu einem Reaktionsgemisch von teilgeschützten Kernen, wie sie in **Abbildung 10** am Beispiel des Tetraederkerns gezeigt sind.

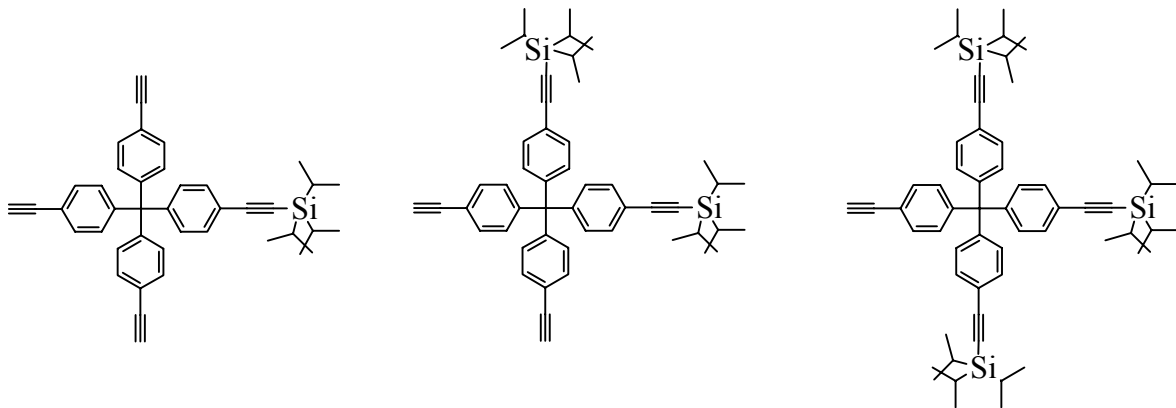


Abbildung 10 Teilgeschützte Tetraederkerne

Aufbauend auf einen dieser teilgeschützten Kerne kann durch eine [4+2]-Cycloaddition mit einem Cyclopentadienon, das die Funktionalität „A“ trägt, ein Dendrimerwachstum ausschließlich in eine Richtung erfolgen. Nach der Entschützung der restlichen Tri-*iso*-propylsilylschutzgruppen und erneuter Diels-Alder-Reaktion mit einem Cyclopentadienon, das die Funktionalität „B“ trägt, erhält man ein asymmetrisches Dendrimer der ersten Generation, welches zwei unterschiedliche Funktionen in ortsdefinierten Bereichen auf der Oberfläche trägt (**Abbildung 11**). Dieser Ansatz ermöglicht den Aufbau von Dendrimeren mit einem 1:1- bzw. 1:3-Verhältnis der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche. Auf diese Weise ist es prinzipiell möglich, jede gewünschte funktionelle Gruppe auf der Stufe des Cyclopentadienons einzuführen.

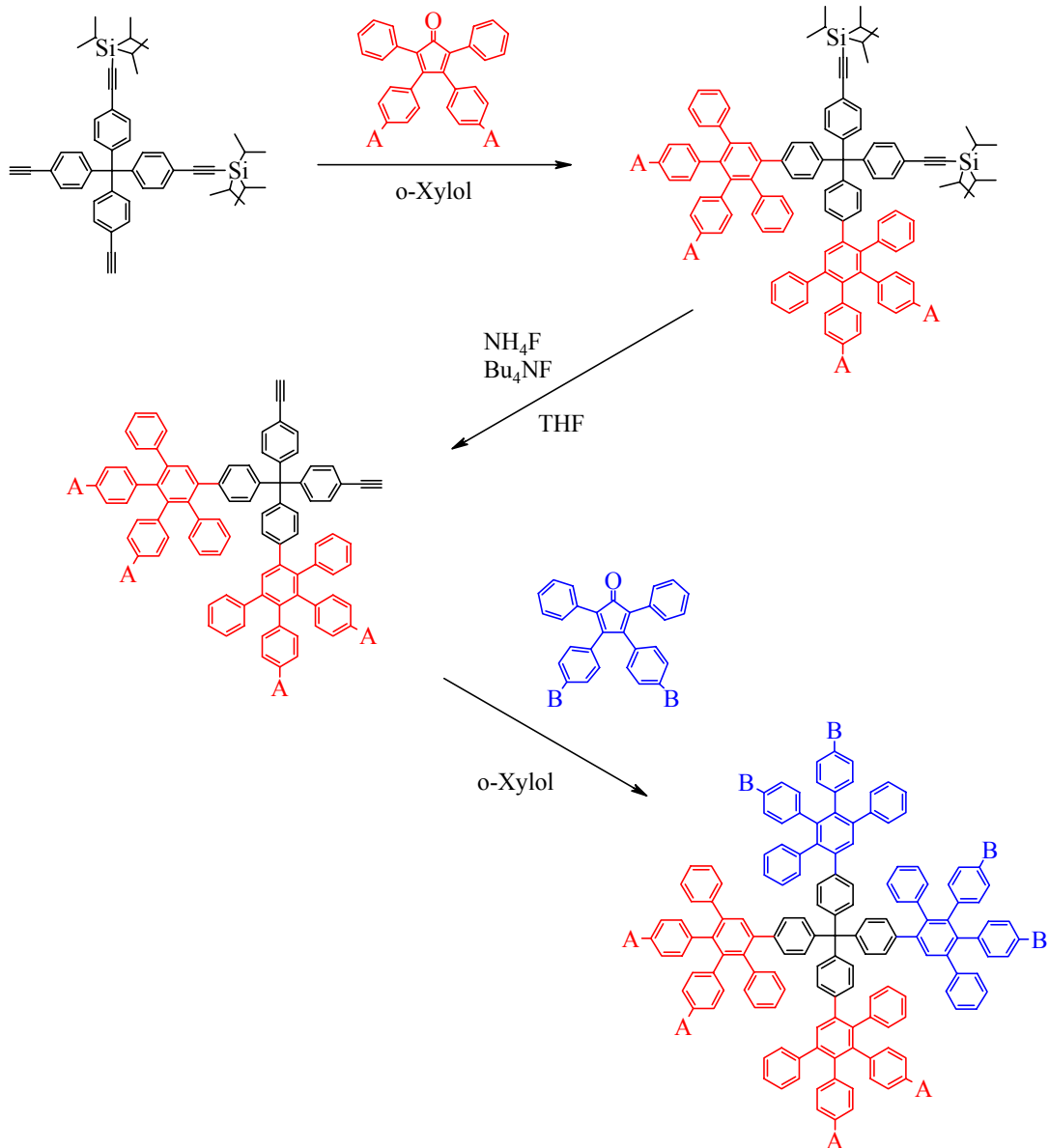


Abbildung 11 Synthese eines G1-Dendrimers mit Tetraederkern und 1:1-Verhältnis der Funktionen

Polymeranaloge Reaktion

Durch die polymeranaloge Reaktion am Dendrimer ist der synthetische Aufwand für das Einführen funktioneller Gruppen geringer, da dies nur einen Reaktionsschritt, nämlich die Umwandlung der Funktion A in die Funktion B, erfordert [48]. Dieses Vorgehen wird aus **Abbildung 12** ersichtlich. Für diese Art der Funktionalisierung muß die Umsetzung vollständig verlaufen, da unvollständig reagierte Spezies oder Nebenprodukte schwer separierbar sind. Mit Hilfe einer quantitativen Reaktion können so Carbonsäure-, Hydroxy-, Amid- und

Lithiumgruppen eingeführt werden. Die **Tabelle 1** zeigt die bisher realisierten Gruppenumwandlungen.

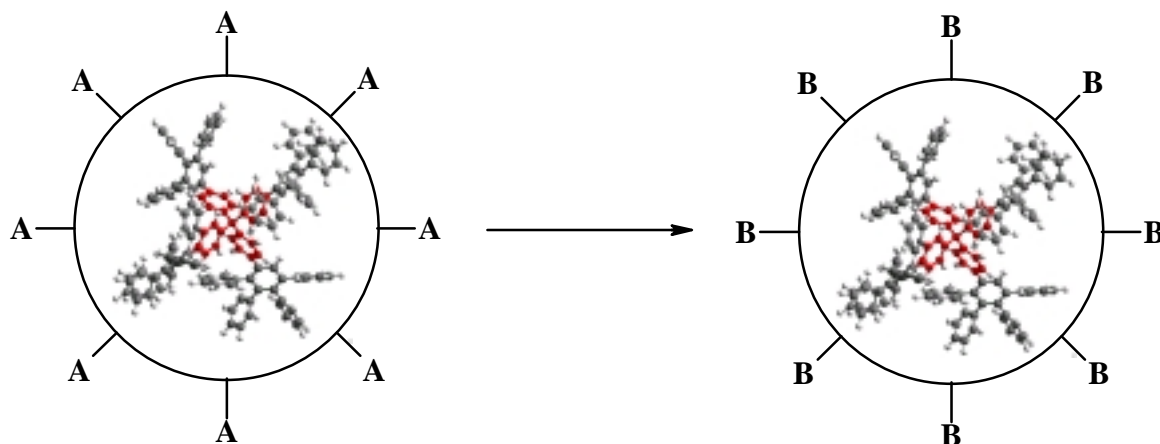


Abbildung 12 Funktionalisierung des Dendrimers durch polymeranaloge Reaktion

Tabelle 1 Umwandlung der funktionalen Gruppen

A		B	
CN	$\xrightarrow{\text{i}}$	COOH	i KOH / TEG; ii BBr ₃ / CH ₂ Cl ₂ ; 1d; iii RCOOH / DCC / DMAP, CH ₂ Cl ₂ / DMF 1:3, 3d; iv n-BuLi / THF
OMe	$\xrightarrow{\text{ii}}$	OH	
NH ₂	$\xrightarrow{\text{iii}}$	NHCOR	
Br	$\xrightarrow{\text{iv}}$	Li	

2. Motivation und Zielsetzung der Arbeit

In der Einleitung wurden die spezifischen Eigenschaften von hyperverzweigten und dendritischen Polymeren bereits diskutiert. Es bleibt festzuhalten, daß in der Literatur vor allem über hochverzweigte Polymere berichtet wurde, die auf der Basis von Amid [3, 17, 18], Ester [19-21] sowie Etherverknüpfungen [22-24] aufgebaut waren oder auf Kombinationen dieser Bindungsarten beruhten. Die Synthese verzweigter, reiner Kohlenwasserstoff-Polymere bleibt eine Herausforderung, weil die Bildungen von C-C-Bindungen in der Regel von Nebenreaktionen begleitet werden und daher selten in 100%igen Ausbeuten verlaufen [26]. Auf der anderen Seite versprechen hochverzweigte Polyphenylene reizvolle Materialeigenschaften, wie thermische Stabilität und das Vorhandensein zahlreicher funktionalisierbarer Endgruppen. Sie vereinen somit die beiden Eigenschaften, die lineare Polyphenylene und hochverzweigte Polymere attraktiv machen.

Aus dieser Motivation heraus gliedert sich die vorliegende Arbeit in drei große Abschnitte. Im ersten Abschnitt geht es vor allem darum, weitergehende Studien an den von F. MORGENROTH synthetisierten hyperverzweigten Polyphenylenen durchzuführen. Neben der klassischen Charakterisierung der Polymere sollen spezielle Methoden wie die Positronenauslöschungsspektroskopie (**P**ositron **A**nnihilation **S**pectroscopy) das existierende Bild über die Struktur der hyperverzweigten Polymere erweitern. Ein weiterer Schwerpunkt bildet die systematische Analyse der Zunahme des Molekulargewichts. Für die Darstellung hochmolekularer Polyphenylene gibt es unterschiedliche Methoden, deren Effektivität überprüft werden soll. Ein Augenmerk liegt auch auf der Funktionalisierung der hochverzweigten Polymere. Diese kann analog den Polyphenylendrimern auf drei verschiedenen Wegen erfolgen. In diesem Zusammenhang ist der Einfluß der Funktionalitäten auf etwaige Eigenschaftsänderungen der Polymere zu untersuchen. Ein Vergleich zwischen den hyperverzweigten und dendritischen Polyphenylenen soll Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufzeigen.

Dendrimere sind perfekt verzweigte Polymere. Im Fall der Polyphenylendrimere handelt es sich dabei um chemisch und thermisch stabile, formpersistente, monodisperse Nanopartikel von einer Größe zwischen 2 und 6 nm. In der Einleitung wurde schon gezeigt, daß die Polyphenylendrimere auf verschiedene Weisen in der Peripherie funktionalisierbar sind. Der zweite Abschnitt hat die Synthese und Charakterisierung von Redoxdrimern sowie Untersuchungen elektrochemischer Eigenschaften zum Inhalt. Ziel der Arbeit ist die Darstellung

eines neuen Strukturtyps von Kern-Schale-Redoxsystemen unter Verwendung der bisherigen Erkenntnisse zum Aufbau dendritischer Polyphenylene. In diesem Zusammenhang soll die Synthese formstabiler Polyphenylen-Nanopartikel definierter Form und Größe erfolgen und deren chemische und physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei liegt das besondere Interesse darin, herauszufinden, wie die Dendrimerhülle das Redoxverhalten der Moleküle beeinflusst. Zu diesem Zweck sollen Dendrimere synthetisiert werden, in denen unterschiedliche Redoxeinheiten (= Kern) durch eine redoxstabile und formpersistente dendritische Polyphenylen-Hüllen (= Schale) umgeben sind. Entscheidender Schritt ist zunächst, die Synthese geeignet ethinylfunktionalisierter Redoxkerne, die über die *Hagihara*-Kupplung [69] bromfunktionalisierter Aromatenkörper vorgenommen wird. Die Darstellung der redoxaktiven Polyphenylen dendrimere erfolgt nach dem in der Einleitung vorgestellten Synthesekonzept, der *Diels-Alder*-Cycloaddition zwischen einem ethinyl-funktionalisierten Kern und Verzweigungsbausteinen des Typs A_2B und A_4B [46, 56, 70]. Neben der Synthese von Dendrimern mit einem Redoxkern und deren Charakterisierung soll versucht werden, Redoxzentren in definierter Weise innerhalb des redoxinaktiven Polyphenylens zu verteilen.

Die „klassische“ Charakterisierung wie NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie zeigen die Reinheit und Strukturdefiniertheit der Dendrimere. Es sollen aber auch die elektrochemischen und optischen Eigenschaften der redoxaktiven Dendrimere untersucht werden.

Der letzte Abschnitt der Arbeit behandelt die Synthese ausgedehnter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie deren Charakterisierung mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Mit den in unserem Arbeitskreis entwickelten Synthesekonzepten wurde versucht, neue ausgedehnte unsubstituierte PAKs mit bisher nicht bekannter Größe (>200 Kohlenstoffatome) durch oxidative Cyclodehydrierung von geeigneten Oligophenylenvorläufern darzustellen [53, 70-72]. Es soll damit gezeigt werden, ob sich einige der in dieser Arbeit vorgestellten Redoxdendrimere als Oligophenylenvorläufer für die Darstellung zweidimensionaler Graphitausschnitte eignen.

3. Hyperverzweigte Polyphenylene

Hyperverzweigte Polymere haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse erlangt. Wie schon in der Einleitung erwähnt, sind sie oft durch einfache Synthesen zugänglich. Ihre Eigenschaften machen hochverzweigte Polymere für verschiedene technische Anwendungen attraktiv [1, 2, 26, 27]. Oft ist aber auch eine hohe thermische und chemische Stabilität der Makromoleküle erforderlich. Diese Anforderungen erfüllen hyperverzweigte Polyphenylene, da sie nur Aryl-Aryl-Bindungen enthalten.

In der Literatur war neben linearen Polyphenylenen bis zum Jahre 1997 nur das auf 1,3,5-trisubstituierten Benzoleinheiten basierende hyperverzweigte Polyphenylen bekannt [73-76]. Wie **Abbildung 13** zeigt, synthetisierten KIM und WEBSTER hyperverzweigte Polyphenylene **21** durch *Suzuki*-analoge Aryl-Aryl-Kupplung von 3,5-Dibromphenylboronsäure **19** oder 3,5-Dihalogenphenylmagnesiumhalogeniden **20**. Die Bausteine **19** und **20** wurden durch Monometallierung der entsprechenden 1,3,5-Trihalogenbenzole **18** erhalten. Unter modifizierten *Suzuki*-Bedingungen erfolgte anschließend die Polymerisation des A₂B-Bausteins **19** [77]. In Gegenwart von Bis-(triphenylphosphin)-nickel(II)-dichlorid ließ sich die Grignardverbindung **20** polymerisieren [78].

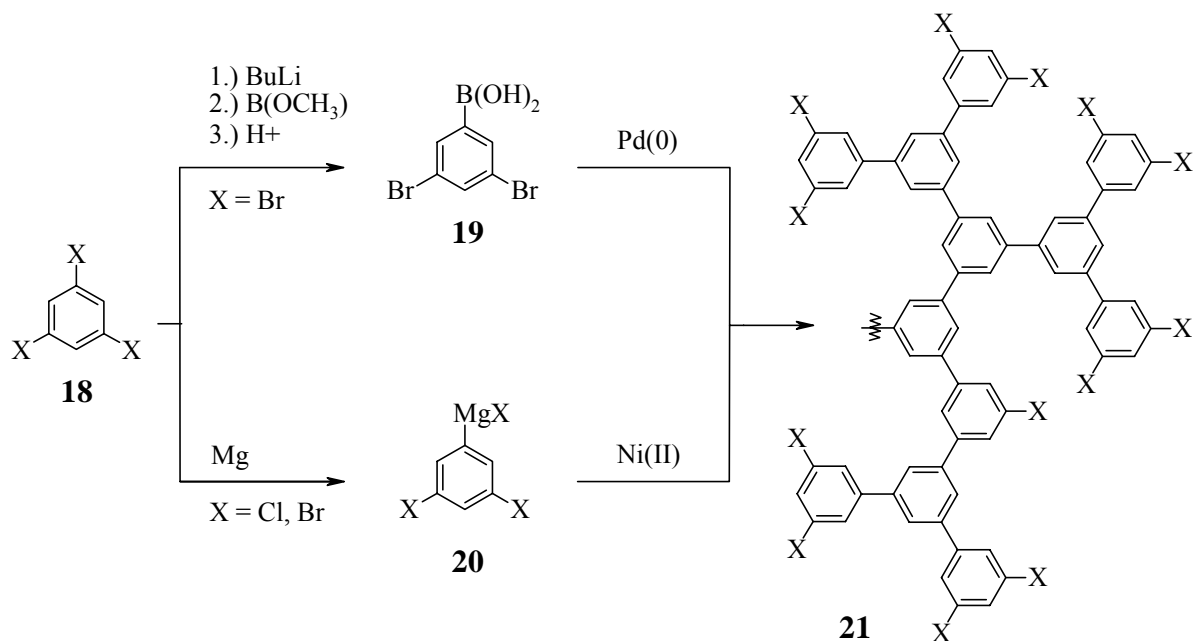


Abbildung 13 Übergangsmetallkatalysierte Synthese von hyperverzweigtem Polyphenylen nach KIM und WEBSTER [73-76]

Die systematischen Studien an den hyperverzweigten Polyphenylen zeigten, daß die Boronsäure-Route höher verzweigte und enger verteilte Polymere lieferte als der Weg über die

Grignardverbindung. Dafür erwies sich die Grignard-Route als besser geeignet für Ansätze mit größerem Umsatz. KIM und WEBSTER konnten ebenfalls zeigen, daß sich durch Funktionalisierung die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polymere änderten [74].

Auf der Suche nach einer alternativen Aufbaureaktion für hyperverzweigte Polyphenylene liegt es nahe, auch auf die Erfahrungen bei der Synthese linearer Polyphenylene zurückzugreifen. In der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten zum Aufbau von linearen Polyphenylen zu finden. Neben klassischen Reaktionen wie z.B. der *Ullmann*-Kupplung, eine Variante der *Wurtz-Fittig*-Reaktion [79] und neueren metallorganischen Methoden, z.B. der *Suzuki*-Kupplung [80], wurden auch *Diels-Alder*-Reaktionen mit großem Erfolg zum Aufbau linearer Polyphenylene genutzt [81-83]. Pionierarbeit beim Einsatz von *Diels-Alder*-Reaktionen auf diesem Gebiet leisteten STILLE et. al. [84, 85]. Wie in **Abbildung 14** dargestellt, beinhalteten die Arbeiten dieser Autoren die Copolymerisation von Bis(cyclopentadienonen) **22** mit Diethynylbenzolen **23** [86]. Inzwischen wurden [2+4]-Cycloadditionen auch von zahlreichen anderen Arbeitsgruppen zum Aufbau von Polymeren genutzt [87-90]. Im Gegensatz zu den metallorganischen Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen sind [4+2]-Cycloadditionen gegen sterische Hinderungen weniger anfällig. DILTHEY et. al. nutzten schon 1933 die in sehr guten Ausbeuten verlaufende *Diels-Alder*-Reaktion von Diphenylacetylen **24** an Tetraphenylcyclopentadienon **8** zur Herstellung von Hexaphenylbenzol **25** [57, 91] (**Abbildung 15**).

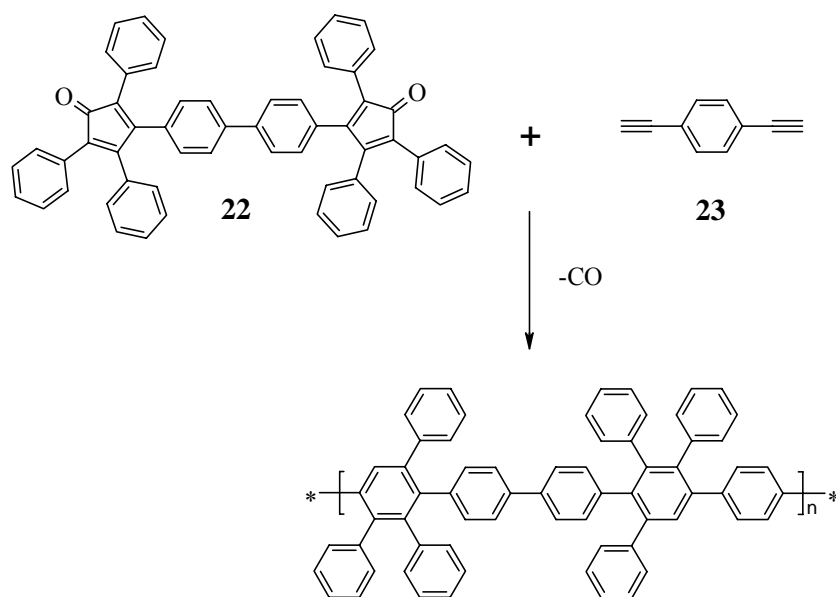


Abbildung 14 Synthese von linearem Polyphenylen durch [4+2]-Cycloaddition nach STILLE et. al. [86]

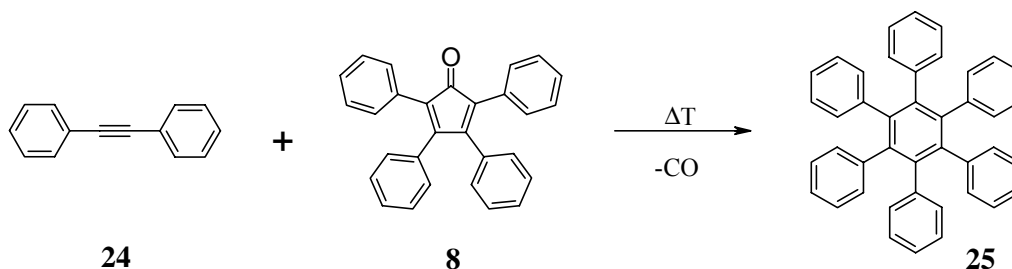


Abbildung 15 Synthese von Hexaphenylbenzol nach DILTHEY [57, 91]

Mit Hilfe dieser in der Literatur bekannten Reaktionen zum Aufbau linearer Polyphenylene entwickelte F. MORGENROTH ein neues synthetisches Konzept zum Aufbau von hyperverzweigten Polyphenylenen, das auf der [4+2]-Cycloaddition beruht [46]. Da das nächste Kapitel an die von F. MORGENROTH begonnene Arbeit zur Darstellung hyperverzweigter Polyphenylene anknüpft [70], soll zunächst das Synthesekonzept vorgestellt werden. Anschließend erfolgt eine Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungen an den Polymeren.

Diels-Alder-Reaktionen eignen sich gut zum Aufbau von Polymeren und versagen dabei auch nicht bei sterisch anspruchsvolleren Reaktionen. Für die Darstellung hyperverzweigter Polyphenylene entwickelte F. MORGENROTH im Rahmen seiner Dissertation einen neuen A_2B -Verzweigungsbaustein [46, 70]. Der Ansatz besteht darin, eine Dieneinheit mit zwei Dienophilfunktionen in einem Molekül zu kombinieren. Die Dienfunktion kann dann mit einer der zwei Dreifachbindungen eines anderen A_2B -Verzweigungsbausteins unter Bildung einer Pentaphenylbenzoleinheit reagieren. Die Reaktion erfolgt bei Temperaturen von 180 bis 200°C unter Abspaltung von Kohlenmonoxid. Die synthetisierten Tetraphenylcyclopentadienonderivate **6**, **27** und **28** unterscheiden sich durch die Substitution ihrer Dreifachbindungen. Versuche, **26** als Reinsubstanz durch Desilylierung von **6** zu synthetisieren, war nicht möglich. Daher wurde das aus **6** erzeugte A_2B -Monomer **26** *in-situ* polymerisiert. Die Polymerisation wird in Diphenylether als Lösungsmittel bei 200°C durchgeführt. Der sterische Anspruch der Substituenten steigt in der Reihenfolge **26** (H-), **27** (Methyl-), **28** (Phenyl-) an. Die synthetisierten Makromoleküle basieren auf Penta- bzw. Hexaphenylbenzoleinheiten, in denen die Phenylsubstituenten in der 1-, 2- und 4-Position der Benzoleinheiten über ihre *para*-Position mit den jeweiligen nächsten Einheiten verbunden sind. Bedingt durch die 1:2 - Stöchiometrie von Dien- und Dienophilfunktion in den Monomeren stellen die erhaltenen Polymere poly(ethinyl)-, poly(methylethinyl)-, sowie poly(phenylethinyl)substituierte Polyphenylene dar (**Abbildung 16**).

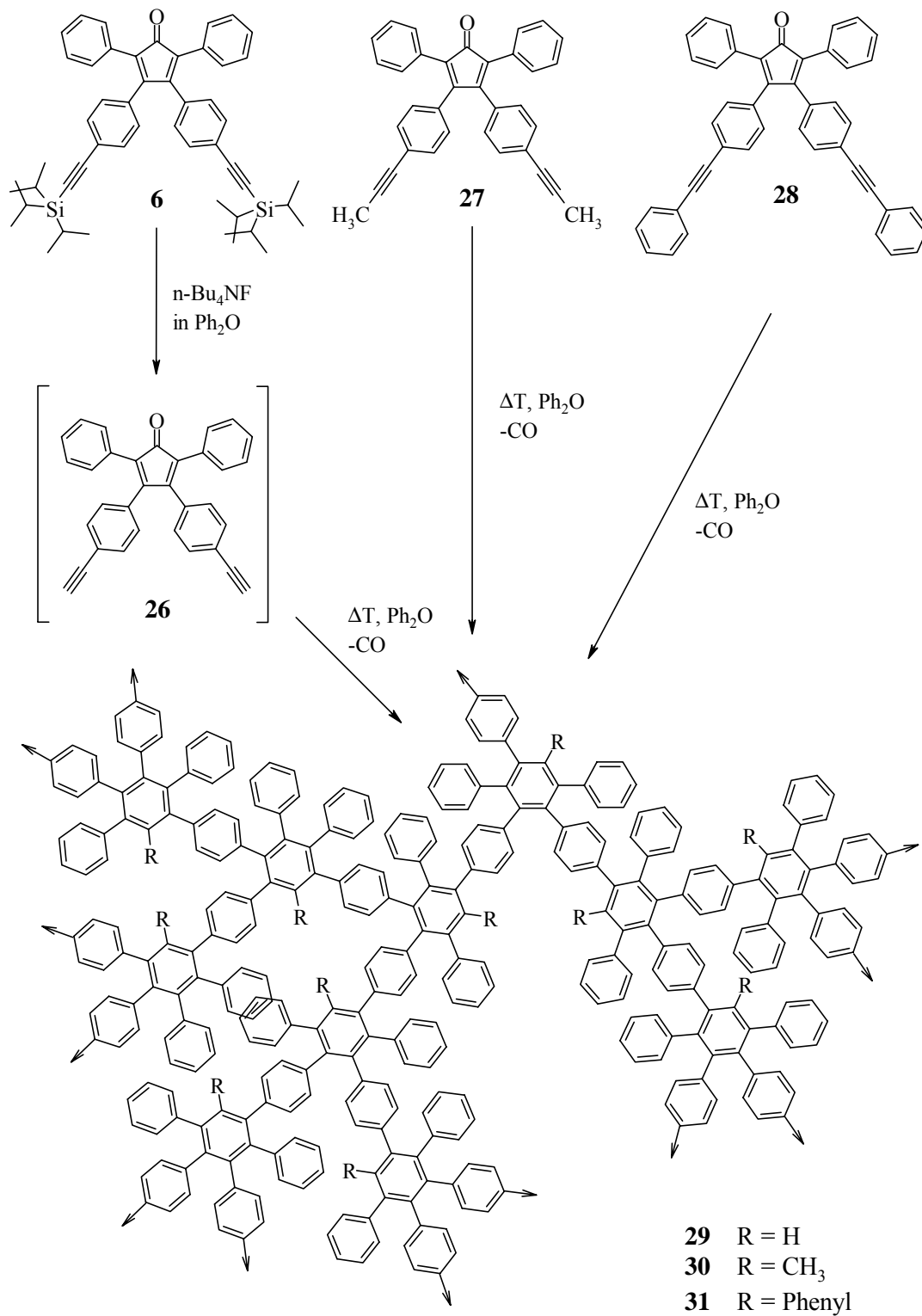


Abbildung 16 Polymerisation zu den hyperverzweigten Polyphenylenen **29-31** nach F. MORGENROTH [46, 70]

Die Untersuchung der verschiedenen hyperverzweigten Polyphenylene erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, durch MALDI-TOF-Spektrometrie sowie durch GPC-Analyse. Einen Einblick in die thermische Stabilität der hergestellten Verbindungen gaben thermogravimetrische Messungen. Um eine Vorstellung von der Größe der erzeugten Polyphenylenpartikel zu gewinnen, wurden Lichtstreuexperimente an einer Polymerprobe durchgeführt. Die Untersuchungen der Polymere führten zu folgenden Ergebnissen. Die Substitution der Dreifachbindungen in den Monomeren beeinflusst neben der Polymerisationsgeschwindigkeit auch die Eigenschaften des resultierenden Polymers. Das ethinylsubstituierte Cyclopentadienon **26** reagiert am schnellsten, führt aber zu schwerlöslichen, nicht vollständig charakterisierbaren Polymeren. Dagegen liefern die methyl- bzw. phenylsubstituierten Monomere **27** bzw. **28** in Toluol lösliche Polymere, die vollständig charakterisierbar sind.

Während das chromatographische Verfahren vor allem einen Überblick über die Molekulargewichtsverteilung in Polymerproben gestattet, aber nur relative Massenangaben erlaubt, läßt die massenspektrometrische Analyse absolute Massenangaben für den niedermolekularen Massenbereich der Polymerverteilung zu [12, 92, 93]. F. MORGENROTH konnte zeigen, daß bei niedrigen Monomerkonzentrationen die Substitution der Dreifachbindungen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Das Monomer **26** lieferte nach der kürzesten Reaktionszeit die höchsten Polymermassen. Dagegen erhielt man mit dem Monomer **28** auch nach einer 28-mal längeren Reaktionszeit ein Polymer **31** mit einem deutlich niedrigeren M_w -Wert. Die synthetisierten Polymere bewegten sich gemäß GPC-Analyse (Polystyrol als Standard) in Größenordnungen zwischen $M_w = 3000$ g/mol und $M_w = 10^5$ g/mol, abhängig von Monomerkonzentration, Substitution der Dreifachbindungen bzw. Reaktionszeit.

Die MALDI-TOF-Methode ist besonders zur Untersuchung enger Molmassenverteilungen geeignet. Bei breiten Verteilungen kann es zur Diskriminierung höherer Massen zugunsten der leichter desorbier-/ionisierbaren niedermolekularen Anteile kommen. Außerdem weist die MALDI-TOF-Methode alle Moleküle unabhängig von ihrer Masse mit gleicher Effizienz nach. Die zahlenmäßig weniger in der Polymerprobe vertretenen hochmolekularen Spezies können daher im „Rauschen untergehen“ [92, 93]. Mit einer Kombination aus GPC-Trennung und sich anschließender massenspektrometrischer Analyse der einzelnen Fraktionen wurde eine phenylethinylsubstituierte Polymerprobe **31** untersucht. Es ließen sich auf diese Weise in Gegenwart von Silberionen Moleküle bis zu einem m/z -Verhältnis von 53596 nachweisen, die

96meren entsprechen (berechnete Masse für 96mer $[M^+, Ag] = 53580$). Es ließen sich somit Makromoleküle nachweisen, die aus mehr als 670 Benzolringen bestehen.

Die thermische Stabilität der erhaltenen hyperverzweigten Polyphenylene wurde unter Luftzutritt bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß die ethinylsubstituierten Polymere **29** die geringste thermische Beständigkeit haben. Die Zersetzungstemperatur liegt bei 415°C. Dagegen tritt bei den phenylethinylsubstituierten Verbindungen **31** die Zersetzung erst bei 600°C ein. Die hyperverzweigten Polyphenylene **29-31** besitzen demnach eine vergleichbar hohe thermische Stabilität wie die linearen Polyphenylene von STILLE et al. und die hyperverzweigten Polymere von KIM und WEBSTER. Beide Arbeitsgruppen gaben für ihre Polymere Zersetzungstemperaturen von ca. 550°C an [74, 86]. Die thermische Stabilität der Polyphenylene **29-31** wird allerdings durch die Substituenten der Polymere beeinflusst. Während die ethinylsubstituierten Makromoleküle weniger stabil sind als die genannten Literaturbeispiele, übertreffen die phenylethinylsubstituierten Verbindungen die thermische Beständigkeit der bereits bekannten Polymere geringfügig.

Aus Lichtstreuexperimenten lassen sich Informationen über Form, Verteilung, Dynamik und nicht zuletzt die Molekulargewichte von Makromolekülen in Lösung gewinnen [94]. Eine phenylethinylsubstituierte Polymerprobe wurde mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. Die Messung zeigt, daß Polyphenylenpartikel synthetisierbar sind, die im Mittel das gleiche hydrodynamische Volumen haben wie eine Kugel von 15 nm Durchmesser. Im Falle der auf Hexaphenylbenzoleinheiten basierenden Polyphenylene **31** kann man annehmen, daß die Teilchen eine eher sphärische Gestalt besitzen und daher der gemessene mittlere hydrodynamische Radius zumindest einen Einblick in die Größenordnung der Teilchendimensionen gibt.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß sich die hyperverzweigten Polyphenylene in einer einfachen Synthese darstellen lassen. Es handelt sich bei den Polymeren um Nanopartikel, die gute Löslichkeitseigenschaften haben und eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Weitere Untersuchungen an den hyperverzweigten Polyphenylenen sind ein Thema der vorliegenden Dissertation und sollen im nächsten Kapitel diskutiert werden. Eine Einschränkung wird dahingehend gemacht, daß nur die Polymere **31** betrachtet wurden, die auf dem Monomer **28** basieren. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der systematischen Analyse der Zunahme des Molekulargewichts der hyperverzweigten Polyphenylene.

Mögliche Anwendungen für hyperverzweigte Polymere wurden schon in der Einleitung diskutiert. Dafür sind meist Funktionen notwendig, die auf das Polymer geheftet sind. Die hyperverzweigten Polyphenylene besitzen „aktive“ Gruppen (Ethinylfunktionen), an denen im Verlauf dieser Arbeit nachträglich eine Einführung funktioneller Gruppen erfolgen soll. Eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung ist durch die elektrophile aromatische Substitution gegeben. Beide Synthesestrategien zur Darstellung funktionalisierter Polyphenylene werden im Kapitel 3.2 gezeigt und diskutiert.

3.1. Weitergehende Untersuchungen von hyperverzweigten Polyphenylenen

3.1.1. Molekulargewichtsuntersuchungen

Zur Darstellung ethinylsubstituierter Polyphenylene **31** werden 5 g des Monomers **28** in Diphenylether gelöst und bei 200°C polymerisiert. Innerhalb von 12 bis 45 Stunden wechselt die Farbe des Reaktionsgemisches innerhalb von rotviolett nach rotbraun. Die Polymerisation wird gestoppt, wenn sich dünnschichtchromatographisch ein merklicher Umsatz des Monomers **28** detektieren ließ. Für die Isolierung der löslichen Polymere verdünnt man die Reaktionsmischung mit wenig Dichlormethan und fällt das Polymer durch Eintropfen in Ethanol aus. Das Molekulargewicht der hyperverzweigten Polyphenylene ist dabei von der Konzentration des Monomers und von der Reaktionszeit abhängig (**Tabelle 2**).

Tabelle 2 Ergebnisübersicht der chromatographischen Analyse der hyperverzweigten Polyphenylene (M_w und M_n wurden mit Polystyrol als Standard ermittelt)

Polymer	Konzentration des Monomers	Reaktionszeit	M_w	M_n	M_w/M_n
31a	0.214 mol/l	186 Std.	2799	1816	1.54
31b_1	0.342 mol/l	93 Std.	4790	2626	1.82
31b_2	0.342 mol/l	314 Std.	7063	3466	2.04
31b_3	0.342 mol/l	432 Std.	8362	3814	2.19
31b_4	0.342 mol/l	525 Std.	11980	5051	2.37
31c	0.482 mol/l	450 Std.	18630	5509	3.38

Aus der Tabelle lassen sich gleich mehrere Trends ableiten:

Ein Vergleich der synthetisierten Polymere **31a**, **31b** und **31c** zeigt, daß mit steigender Monomerkonzentration die erreichten Molekulargewichte zunehmen. Das steht in Einklang mit den Beobachtungen von STILLE und anderen bei der Synthese linearer Polyphenylene [82, 86]. Auch beim Aufbau dieser Polymere bestand eine entsprechende Abhängigkeit der erhaltenen Molekulargewichte von der Monomerkonzentration. Diese Tendenz ist ein Phänomen, daß ganz allgemein bei Polykondensationsreaktionen beobachtet wird.

Desweiteren ist aus den Daten ersichtlich, daß die Polydispersität M_w/M_n der Makromoleküle mit wachsendem Polymergewicht steigt. Die Tendenz zu größeren Polydispersitäten bei wachsendem Polymerisationsgrad findet man ebenfalls bei „klassischen“ Polykondensationen [11].

Um zu sehen, inwieweit die Reaktionszeit Einfluß auf das Molekulargewicht hat, werden während der Polymerisation zum hyperverzweigten Polyphenylen **31b** in verschiedenen Zeitabständen Proben entnommen. Die Untersuchung der Proben erfolgt mit der GPC-Analyse. Die mittleren Molekulargewichte M_w und M_n wurden dabei mit Polystyrol als Standard ermittelt. Wie in **Abbildung 17** zu sehen ist, steigt das Molekulargewicht mit der Reaktionszeit kontinuierlich. Mit Zunahme der Reaktionszeit wird der Abstand zwischen M_w und M_n immer größer, und damit steigt die Polydispersität.

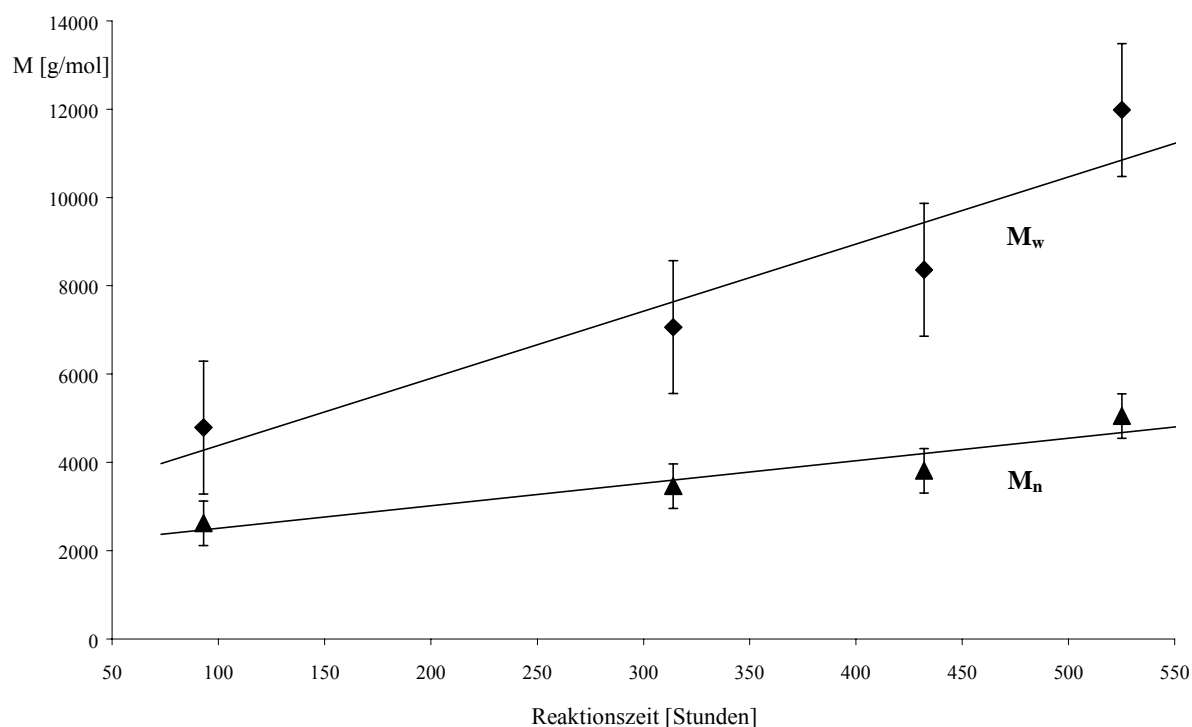


Abbildung 17 Molekulargewichtsverteilungen M_w und M_n vom Polymer **31b** in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Wie die **Tabelle 2** zeigt, können Molekulargewichte bis zu 20000 g/mol erreicht werden. Die zunehmende sterische Hinderung der Makromoleküle läßt möglicherweise keine Reaktion zwischen den aktiven Gruppen mehr zu und verhindert somit höhere Molekulargewichte. U.-M. WIESLER [54, 55] ist es gelungen monodisperse G4-Polyphenylendendrimere mit Tetraederkern $TdG4(A_2B)(-H)_{64}$ zu synthetisieren, die ein Molekulargewicht von 23217 g/mol haben. Daher stellt sich die Frage, ob es nicht möglich ist, durch Optimierung der Reaktionsbedingungen oder mit Hilfe anderer Methoden, höhere Molekulargewichte für die hyperverzweigten Polymere zu erzielen, um in den Bereich der G4-Dendrimere und größer zu gelangen. Längere Reaktionszeiten oder aber eine kontinuierliche Zugabe an Monomer während der Polymerisation sollten Einfluß auf das Molekulargewicht haben. Das und die Auswirkungen einer fraktionierten Fällung auf eine mögliche Erhöhung des Molekulargewichts werden im folgenden diskutiert.

Die hohen Polydispersitäten sind ein Indiz für die breite Massenverteilung der hyperverzweigten Polyphenylene. Das bestätigen auch die aufgenommenen GPC-Spektren, wie **Abbildung 18** am Beispiel des hyperverzweigten Polyphenylens **31c** zeigt. Am Polymer **31c** wird mittels fraktionierter Fällung versucht, die Polydispersität M_w/M_n zu verkleinern, um so eine engere Molmassenverteilung zu erreichen [11]. Dafür löst man das Polymer **31c** in Toluol. Anschließend wird langsam unter stetigem Rühren Ethanol dazugegeben, bis die ersten Makromoleküle ausfallen. Diese filtriert man ab und tropft dem Filtrat weiteres Ethanol zu, was ein neuerliches Ausfallen von Polymeren zur Folge hatte. Durch wiederholtes Abfiltrieren des Feststoffes und Zugabe an Ethanol zum Filtrat wird die fraktionierte Fällung fortgesetzt. Die **Abbildung 18** zeigt, daß auf diese Weise mittlere Molekulargewichte M_w bis 40000 g/mol abgetrennt werden können.

Die Kurvenform der fraktionierten Polymere **31c_1** bis **31c_3** zeigt eine engere Molmassenverteilung gegenüber dem Ausgangspolymer **31c**. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den chromatographischen Daten wieder, wie die **Tabelle 3** zeigt. Die Polydispersität nimmt ab, denn vor dem fraktionierten Ausfällen lag M_w/M_n bei 3.38 danach zwischen 1.22 und 2.28. Die hohe Polydispersität des Polymers **31c_1** steht im Einklang mit der schon erwähnten Tendenz zu größeren Polydispersitäten bei wachsendem Polymerisationsgrad [11].

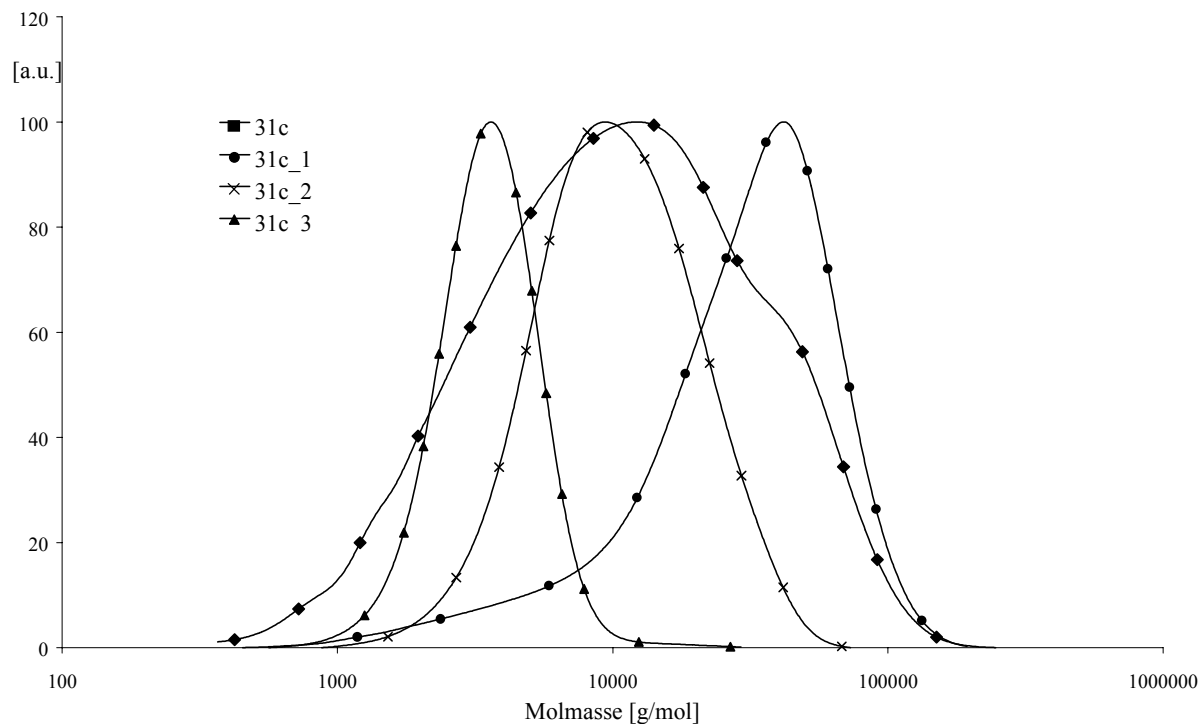


Abbildung 18 GPC-Spektren des Polymers **31c** vor und nach der fraktionierten Fällung

Tabelle 3 Molekulargewichtsverteilungen des Polymers **31c** vor und nach der fraktionierten Fällung

Polymer	M_n	M_w	M_w/M_n	Menge [g]
31c	5509	18630	3.38	4.85
31c_1	15550	37050	2.38	1.03
31c_2	8072	12610	1.56	2.48
31c_3	3163	3872	1.22	0.98

Die letzte Spalte in der **Tabelle 3** zeigt, daß nach der fraktionierten Fällung die erhaltenen Polymere in unterschiedlicher Menge vorliegen. Das Polymer **31c_2** bildet den größten Mengenanteil. Damit haben ca. 50% des Ausgangspolymers **31c** ein mittleres Molekulargewicht M_w von 12610 g/mol. Man kann daher sagen, daß je 20% höher- bzw. niedermolekulares Polymer durch die fraktionierte Fällung abgetrennt werden konnten. Durch das Umfällen sind Mengenverluste bis zu 10% aufgetreten

Die fraktionierte Fällung ist also eine Methode, Polymere mit höherem Molekulargewicht abzutrennen und führt gleichzeitig zu einer engeren Molekulargewichtsverteilungen. Es

bedarf aber eines zusätzlichen Arbeitsschrittes, den man nach der Polymerisation aufwenden muß. Daher stellt sich die Frage: Ist es möglich, die Polymerisation so zu beeinflussen, daß schon während der Reaktion hyperverzweigte Polyphenylene mit höherem Molekulargewicht erhalten werden? Um eine Antwort auf diese Frage zu finden, wird ein hyperverzweigtes Polymer **31d** durch kontinuierliche Zugabe an Monomer **28** synthetisiert. Dabei ist es notwendig, regelmäßig Proben zu nehmen, um eine Abhängigkeit des Molekulargewichts zur Monomerzugabe herausfinden zu können. Für die Synthese des Polymers **31d** werden 1g Monomer **28** in 5 ml Diphenylether gelöst und bei 200°C polymerisiert. Nach vier, acht bzw. zwölf Tagen entnimmt man jeweils eine Probe (0.5 ml von der Reaktionslösung) und arbeitet diese durch Ausfällen in Ethanol auf. Gleichzeitig gibt man 200 mg Monomer **28** gelöst in 0.5 ml Diphenylether dem Reaktionsgemisch bei. Nach 18 Tagen wird das hyperverzweigte Polyphenylen **31d** durch Ausfällen in Ethanol erhalten. Die Polymerproben werden chromatographisch mit Polystyrol als Standard charakterisiert. Die **Tabelle 4** beinhaltet die resultierenden mittleren Molekulargewichte und Polydispersitäten der entnommenen Proben und des hyperverzweigten Polyphenylens **31d**.

Tabelle 4 Chromatographische Daten der monomerabhängigen Polymerisation zu **31d** (Polystyrol-Eichung); Dem Polymer **31d** werden, bei gleichzeitiger Zugabe von jeweils 200 mg Monomer **28**, regelmäßig Proben zur Charakterisierung entnommen

Polymer	Reaktionszeit	M_w	M_n	M_w/M_n
31d_1	4 Tage	4000	1686	2.37
31d_2	8 Tage	5386	2400	2.24
31d_3	12 Tage	6302	2252	2.80
31d	18 Tage	8762	1912	4.58

Ein Vergleich der Ergebnisse mit den Daten, die für die zeitabhängige Polymerisation (**Tabelle 2**) erhalten werden, zeigt keinen Unterschied. Der Anstieg des M_w -Parameters ist in beiden Fällen gleich. Das Molekulargewicht M_n bleibt dagegen im Fall der Monomerzugabe unabhängig von der Reaktionszeit annähernd gleich (**Abbildung 19**). Die Wahrscheinlichkeit, daß die zugegebenen Monomere untereinander reagieren, ist wesentlich größer als die Reaktion mit einem schon vorhandenen Polymer. Damit kommt es zu einem kontinuierlichen Zuwachs von neuen Polymeren, die ein kleines Molekulargewicht haben. Das wirkt sich auf das Zahlenmittel M_n aus und erklärt dessen „Nicht“-Anstieg. Zusammenfassend ist festzuhalten,

daß eine kontinuierliche Zugabe an Monomer zu keiner Erhöhung des Molekulargewichts führt.

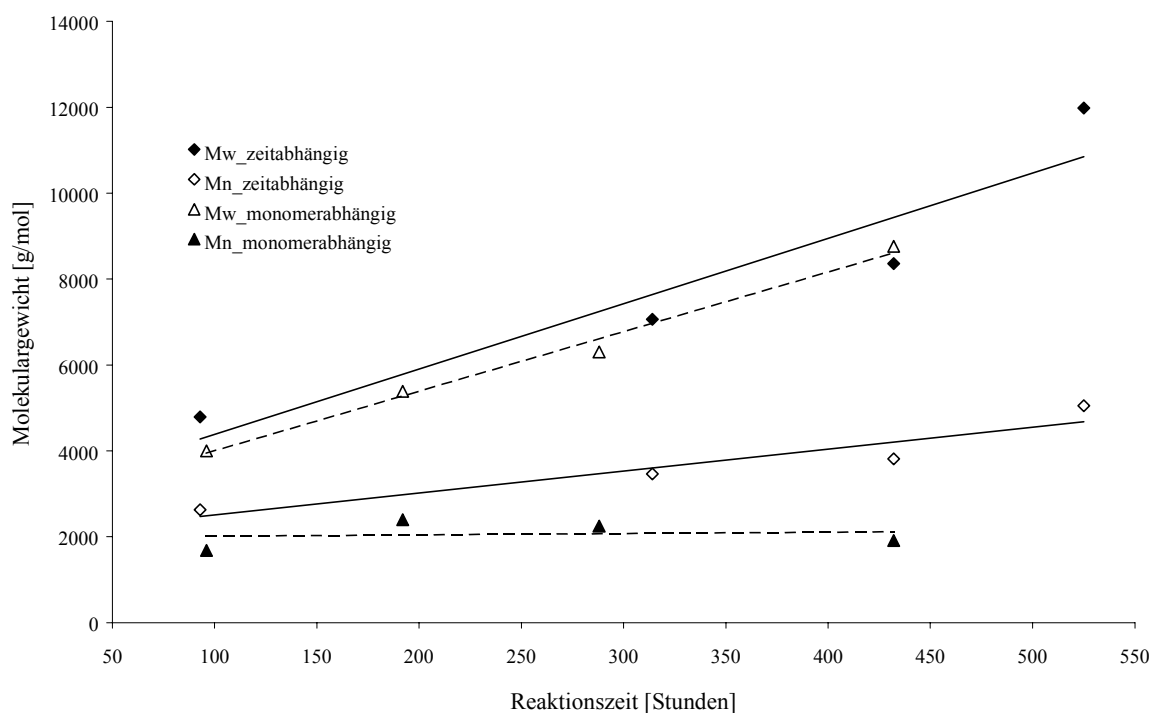


Abbildung 19 Vergleich der Molekulargewichte von zeit- und monomerabhängiger Polymerisation zu hyperverzweigten Polyphenylenen **31**

3.1.2. Absättigung der Dreifachbindungen im hyperverzweigten Polyphenylen

Die nach der Polymerisation erhaltenen poly(phenylethynyl)substituierten Polymere besitzen Dreifachbindungen, die bedingt durch die 1:2 - Stöchiometrie von Dien- und Dienophilfunktion im Monomer **28** nicht abreagieren konnten und somit für weitere Cycloadditionen zur Verfügung stehen sollten. Diese Tatsache ermöglicht es, durch Zugabe von Tetraphenylcyclopentadienon **8** die noch vorhandenen Dreifachbindungen abzusättigen (**Abbildung 20**). Dafür werden 6 g Monomer **28** - gelöst in 20 ml Diphenylether - in 48 Stunden bei 200°C zum hyperverzweigten Polyphenylen polymerisiert. Eine vor der Zugabe des Tetraphenylcyclopentadienon **8** entnommene Probe **32*** wird zum Vergleich charakterisiert. Das Tetraphenylcyclopentadienon **8** wird im 2.5fachen Überschuß bezogen auf das eingesetzte Monomer **28** zur weiteren Reaktion zugegeben. Das Reaktionsgemisch rührt für weitere 48 Stunden bei 200 °C zu **32**. Die Polymere **32*** und **32** werden durch Ausfällen in Ethanol erhalten.

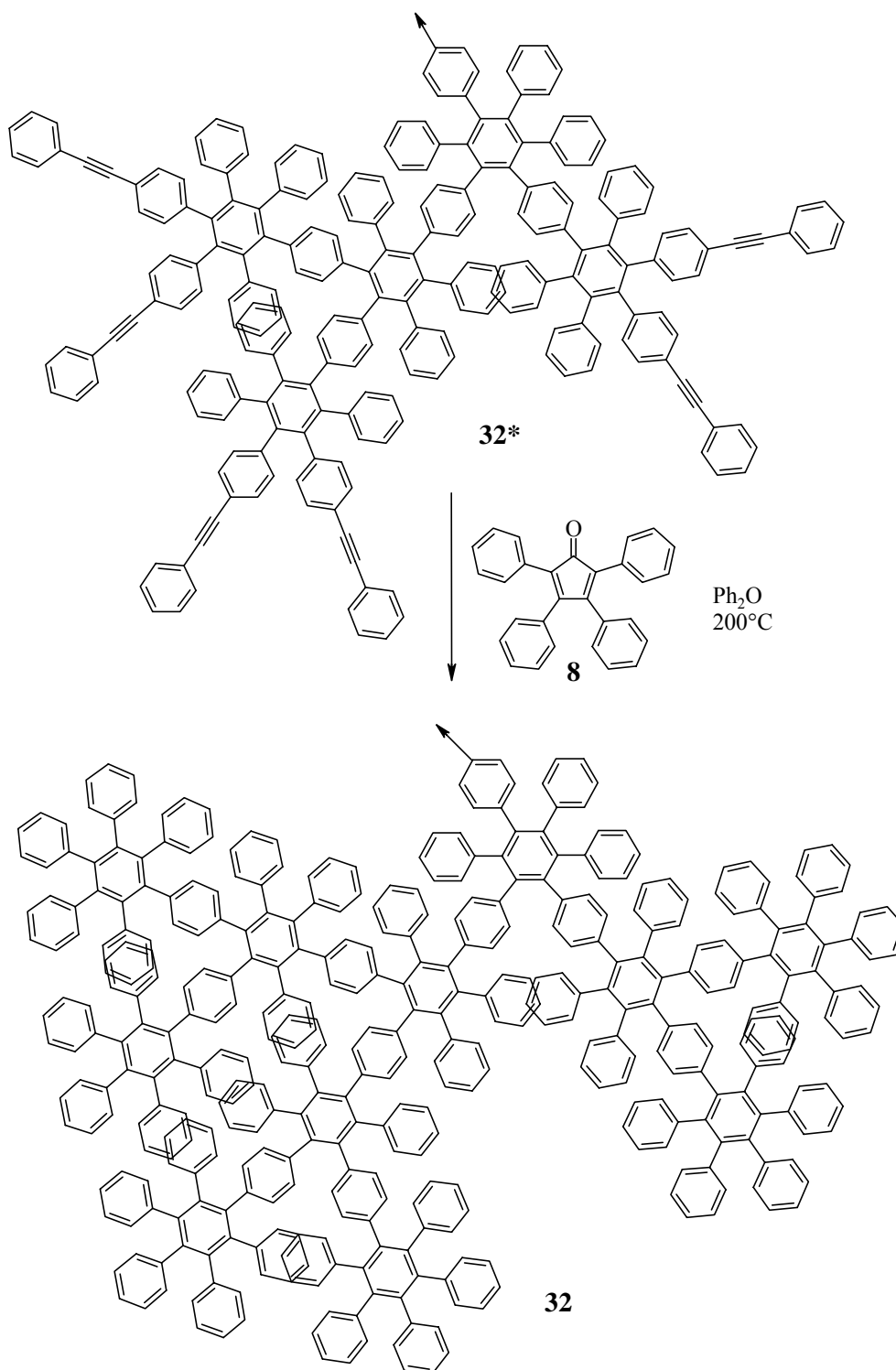


Abbildung 20 Reaktion zum hyperverzweigten Polyphenylen **32** durch Absättigung der Dreifachbindungen

Die Charakterisierung der Polymere erfolgt durch die GPC-Analyse und die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die GPC-Analyse mit Polystyrol als Standard von **32*** gibt für die Molekulargewichte M_w und M_n Werte von 3949 g/mol bzw. 1958 g/mol. Durch die Zugabe des Tetra-

phenylcyclopentadienons **8** können nicht nur die im Polymer **32*** vorhandenen Dreifachbindungen abgesättigt werden, sondern das hyperverzweigte Polyphenylen **32** hat gleichzeitig höhere Molekulargewichte mit $M_w = 5802$ g/mol und $M_n = 2832$ g/mol.

Abgesehen von den polymeranalytischen Untersuchungen durch die GPC sind Aussagen über die Endgruppen der Polymere **32*** und **32** anhand ihrer jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektren möglich. Infolge der 1:2-Stöchiometrie von Dien- und Dienophilfunktionen im Cyclopentadienon-Monomer **28** zeigen die ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere **32*** und **32** kein Signal bei einer chemischen Verschiebung um $\delta = 200$ ppm, das für die Carbonylgruppe der Cyclopentadienone charakteristisch ist. Im Einklang damit tritt im ^{13}C -NMR-Spektrum anstelle der Signale des Cyclopentadienonbausteins ein komplexer Aromatenbereich zwischen 157 - 118 ppm auf, der sich durch die wachsende Anzahl von Benzolringen ergibt (**Abbildung 21**).

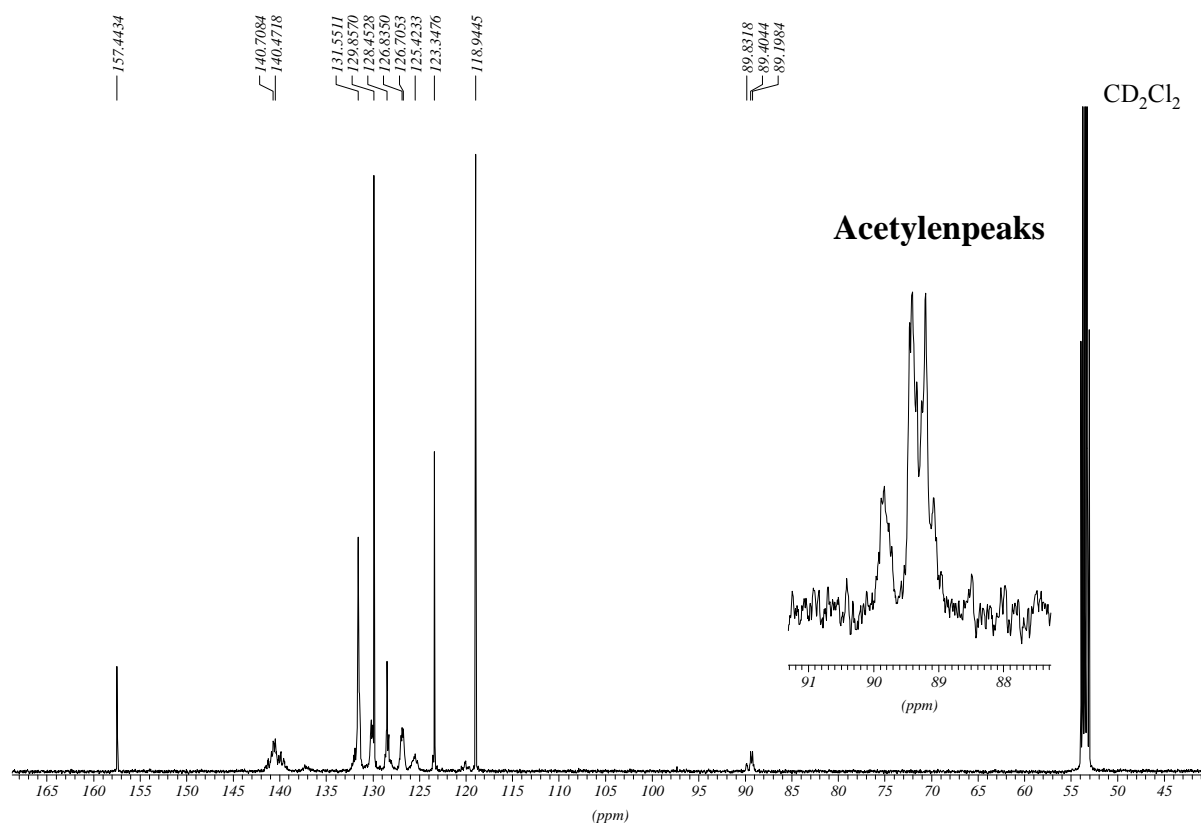


Abbildung 21 ^{13}C -NMR-Spektrum des hyperverzweigten Polyphenylenes **32*** (vor der Absättigung mit Tetraphenylcyclopentadienon **8**)

Kernresonanzspektroskopisch lassen sich aber auch die Acetylengruppen des Polymers **32*** nachweisen. Die Signale im Bereich um $\delta = 89$ ppm belegen das Vorhandensein der Ethinylgruppen. Durch die Molekülverteilung im Polymer sind verschiedene Signale der Acetylen-

gruppen im Spektrum zu erkennen. Ursache dafür ist die Beweglichkeit der unterschiedlich großen Moleküle im Polymer.

Im Falle des Polymers **32** kann mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Absättigung der Acetylenfunktionen verfolgt werden (**Abbildung 22**). Nach der Absättigung verschwinden die Signale um $\delta = 89$ ppm, die den Acetylenen zugeordnet werden können. Damit ist der Beweis erbracht, daß die Dreifachbindungen für weitere [4+2]-Cycloadditionen reaktiv genug sind.

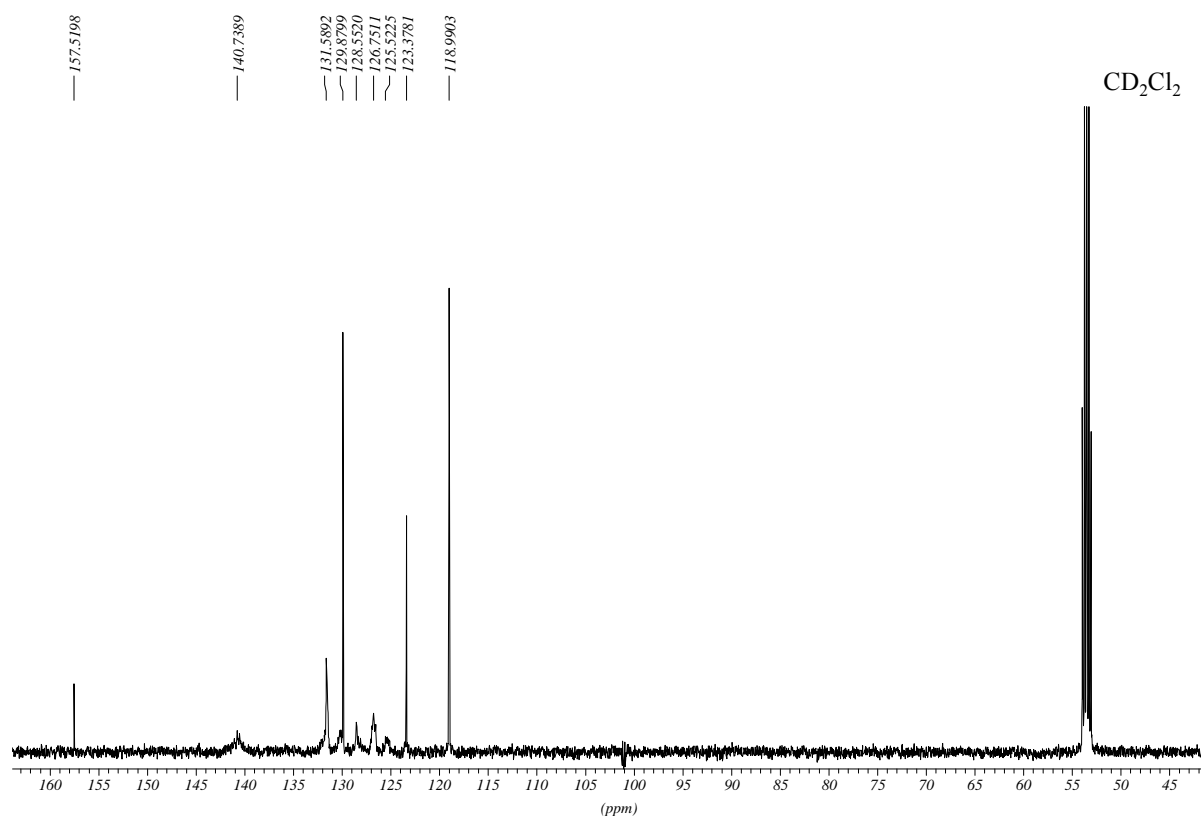


Abbildung 22 ^{13}C -NMR-Spektrum des hyperverzweigten Polyphenylenes **32** (nach der Absättigung mit Tetraphenylcyclopentadienon **8**)

Statt des Tetraphenylcyclopentadienons **8** sollte es auch möglich sein, funktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienone für die Absättigung der Dreifachbindungen einzusetzen, um somit gleichzeitig eine Funktionalisierung der Oberfläche der hyperverzweigten Polyphenylene zu erreichen. Die Funktionalisierung der Polymere über verschiedene Syntheserouten wird im nächsten Kapitel beschrieben.

3.2. Funktionalisierung der hyperverzweigten Polyphenylene

In der Einleitung (Kapitel 1.2.4) wurde die Funktionalisierung von Polyphenylendendrimeren diskutiert. Die unterschiedlichen Synthesestrategien zur Funktionalisierung der Dendrimere lassen sich auch auf die hyperverzweigten Polyphenylene übertragen. Die Einführung funktioneller Gruppen auf die Oberfläche der Polymere kann durch die im Kapitel zuvor diskutierte Absättigung der Acetyleneinheiten mit funktionalisierten Cyclopentadienonen, durch polymeranaloge Reaktionen am funktionalisierten Polyphenylen oder durch elektrophile aromatische Substitution erfolgen.

3.2.1. Funktionalisierung über die Cyclopentadienonroute

Das Absättigen der Dreifachbindungen der hyperverzweigten Polyphenylene über vorfunktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienone gibt im Gegensatz zum Dendrimer eine statistische Verteilung der Funktionen, da nicht bekannt ist, wieviel Dreifachbindungen das hyperverzweigte Polymer aufweist. Über die Cyclopentadienonroute können als Funktionen Brom-, Cyano- und Hydroxymethylgruppen auf die Oberfläche der Polymere gesetzt werden (**Abbildung 23**).

Die Reaktion zu den funktionalisierten Polymeren erfolgt analog der Absättigung der Dreifachbindungen des hyperverzweigten Polymers mit Tetraphenylcyclopentadienon **8** (Kapitel 3.1.2). Statt des Cyclopentadienons **8** werden zur Einführung der Funktionen die Derivate **33**, **34** und **35** verwendet. Die Charakterisierung der funktionalisierten Polymere ist mit der Gelpermeationschromatographie (GPC), einer polymeranalytischen Methode, möglich. In der **Tabelle 5** sind die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Polymerisationen zusammengefaßt.

Tabelle 5 Bedingungen für funktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylene

Polymer	Funktionalisierung	Konzentration Monomer [mol/l]	Reaktionszeit [Stunden]	Molmasse M_n
36	-Br	0.342	142	15210
37	-OCH ₃	0.342	138	11020
38	-CN	0.428	72	3724

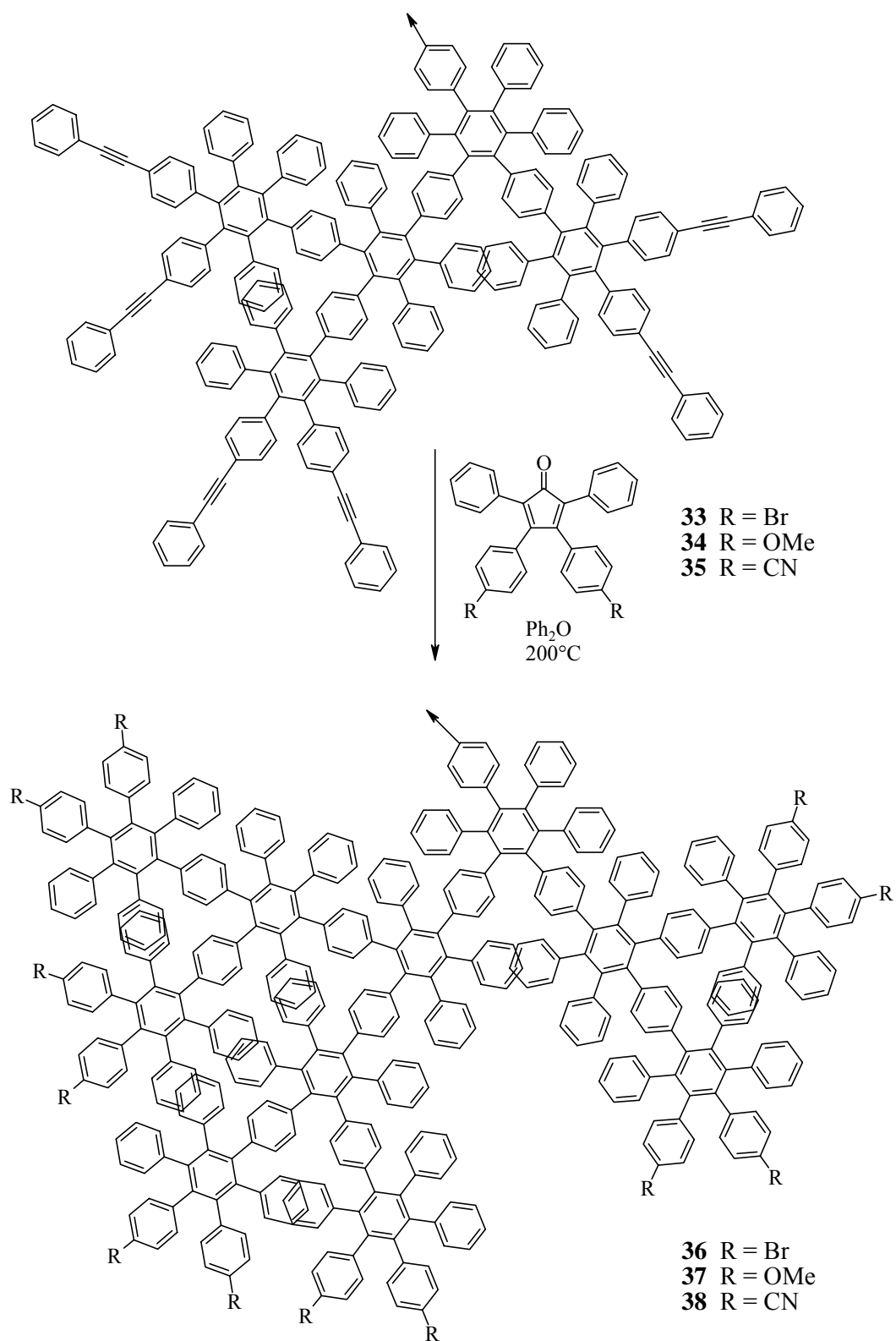


Abbildung 23 Funktionalisierung der hyperverzweigten Polyphenylene über die Cyclopentadienonroute

NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen sind neben der GPC weitere Methoden zur Charakterisierung des cyanofunktionalisierten Polymers **38**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **38** können nicht alle Resonanzen vollständig zugeordnet werden, da viele Signale überlappen. In der Regel ist nur eine Zuordnung des Kohlenstoff-Atoms möglich, das in direkter Nachbarschaft zum Stickstoff steht. Das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe hat eine chemische Verschiebung von 119.2 ppm. Das cyanofunktionalisierte Polymer **38** hat im IR-Spektrum charakteristische Banden. Neben zahlreichen charakteristischen Banden für das aromatische Gerüst des hyperverzweigten Polymers zeigt die **Abbildung 24** die für aromatische Nitrile erwartete Absorption bei 2200 cm^{-1} .

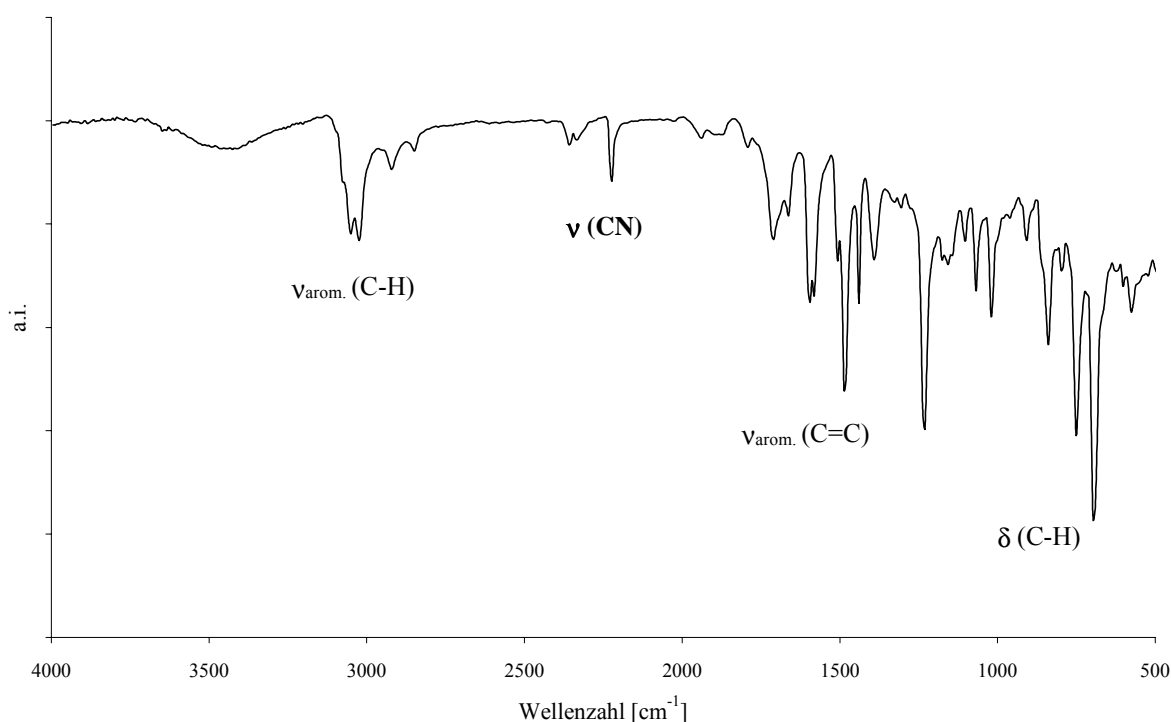


Abbildung 24 IR-Spektrum für das cyanofunktionalisierte Polymer **38** (KBr-Preßling)

3.2.2. Synthese von carboxyfunktionalisierten hyperverzweigten Polyphenylenen

U.-M. WIESLER [48, 54] gelang es im Rahmen seiner Dissertation, wasserlösliche Polyphenylendrimere herzustellen. Die Wasserlöslichkeit ist ein wichtiger Parameter für pharmazeutische Anwendungen. Man hofft mit Hilfe von mizellaren Systemen basierend auf an der Oberfläche säurefunktionalisierter Makromoleküle als Wirtmoleküle pharmazeutische Wirkstoffe transportieren zu können. Ausgehend vom cyanofunktionalisierten Polyphenylen-

dendrimer mit Tetraederkern **39** gelang es in einer polymeranalogen Reaktion, säurefunktionalisierte Dendrimere **40** darzustellen (**Abbildung 25**).

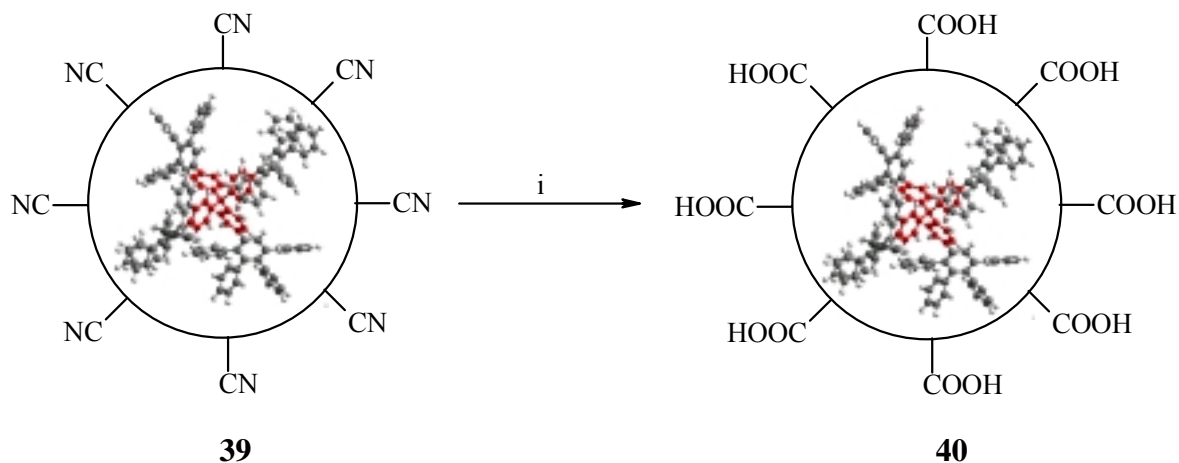


Abbildung 25 Synthese des carbonsäurefunktionalisierten Dendrimers **40**

i: KOH, Tetraethylenglycol, Rückfluß

Die Säureform der Dendrimere ist in Methanol, Ethanol oder Dimethylsulfoxid gut, in Tetrahydrofuran gering und in Wasser praktisch nicht löslich. Dagegen ist bis zu Konzentrationen von 10 g/l in Wasser das Kaliumsalz der Carboxy-Dendrimere löslich.

In Analogie zu den säurefunktionalisierten Polyphenylendendrimern wird ein entsprechendes hyperverzweigtes Polymer **41** synthetisiert. Das cyanofunktionalisierte Polymer **38** hat ein Molekulargewicht von $M = 3700$ g/mol und liegt damit zwischen den funktionalisierten Dendrimern TdG1(-CN)₈ ($M = 2040$ g/mol) und TdG2(A₂B)(-CN)₁₆ ($M = 5280$ g/mol). Das cyanofunktionalisierte Polymer **38** wird mit Kaliumhydroxid in Tetraethylenglykol bei 180°C hydrolysiert. Nach sieben Tagen Reaktionszeit kann das säurefunktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylen **41** durch Fällen aus einer Salzsäure-Lösung erhalten werden. Die Charakterisierung des carboxyfunktionalisierten Polymers erfolgte mit Hilfe der IR-Spektroskopie (**Abbildung 26**). Im IR-Spektrum erkennt man bei 1690 cm⁻¹ leicht die für aromatische Carbonsäuren charakteristische Bande. Die Vollständigkeit der Umsetzung vom Nitril zur Carbonsäure wird durch das Fehlen der Nitril-Valenzschwingung bei 2200 cm⁻¹ bestätigt. Im Gegensatz zu den Carboxy-Dendrimern **40** ist das säurefunktionalisierte hyperverzweigte Polymer **41** nicht löslich in Ethanol, Methanol und Dimethylsulfoxid. Das IR-Spektrum zeigt aber eine vollständige Umsetzung der Nitrilfunktion zur Carbonsäure. Ein Grund für die Unlöslichkeit könnte sein, daß das Polymer **41** nicht so eine definierte Struktur hat wie die Dendrimere, und es zu einer Wechselwirkung der Säuregruppen kommt. Vielleicht sitzen aber auch zu wenig Säurefunktionen auf dem Polymeren, die für eine Löslichkeit ausreichen.

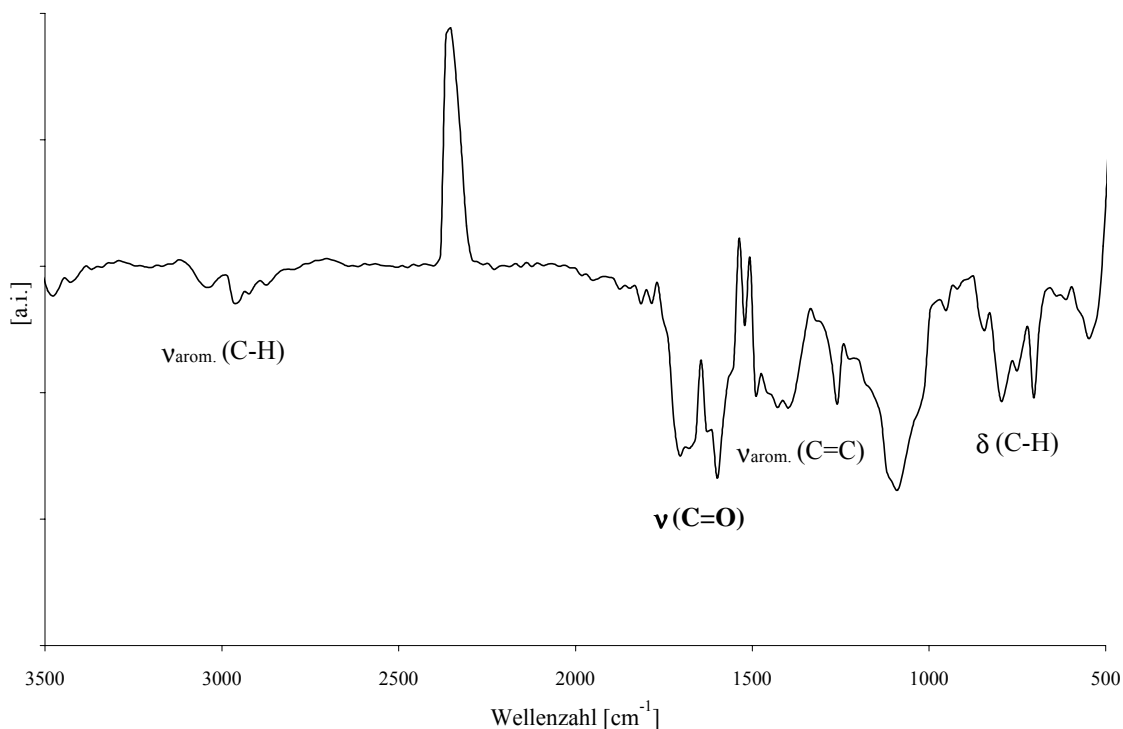


Abbildung 26 IR-Spektrum des säurefunktionalisierten Polymers **41** (KBr-Preßling)

3.2.3. Chlormethylierung von hyperverzweigten Polyphenylenen

Eine weitere Methode zur Einführung von Funktionen auf die Oberfläche der hyperverzweigten Polyphenylene ist die elektrophile aromatische Substitution. Eine chemisch attraktive funktionelle Gruppe stellen Chlormethylsubstituenten dar, da an diese leicht polymeranaloge Reaktionen erfolgen können. Ähnlich zur Chlormethylierung von Polystyrol ist eine statistische Verteilung der Chlormethylgruppen auf dem hyperverzweigten Polyphenylen zu erwarten. Die Chlormethylierung von Polystyrol wird üblicherweise mit Chlormethylmethylether mit Zinn-(IV)-chlorid als Lewis-Säure in Tetrachlormethan durchgeführt [95]. Im Falle der dendritischen und hyperverzweigten Polyphenylene verwendet man statt des Chlormethylmethylethers aufgrund der hohen Karzinogenität und Volatilität den weniger flüchtigen kommerziell erhältlichen Chlormethyloktylether **42**.

Im folgenden soll die Chlormethylierung an den hyperverzweigten Polymeren vorgestellt und diskutiert werden. In Zusammenarbeit mit V. SINIGERSKY wird eine analoge Untersuchung der elektrophilen aromatischen Substitution am Polyphenylen dendrimer **9** durchgeführt. Die

Ergebnisse sind am Ende des Kapitels aufgeführt und werden mit den chlormethylierten hyperverzweigten Polyphenylenen **43** verglichen.

Für die statistische Einführung von der Chlormethylfunktionen wird das hyperverzweigte Polyphenylen **32a**, welches keine Dreifachbindungen mehr aufweist, mit dem elektrophilen Reagenz **42** umgesetzt. Da die Funktionalisierung statistisch erfolgt, werden die Reaktionszeit und die Äquivalente an CH_2Cl -Reagenz **42** variiert. So ist es nicht nur möglich, die chlormethylsubstituierten Polymere herzustellen, sondern es läßt sich auch eine Untersuchung der Belegungsdichte der Chlormethylgruppen anschließen.

Für die Chlormethylierung wird das Polymer in trockenem Dichlormethan unter Argonatmosphäre vorgelegt. Anschließend wird der Chlormethyloktylether **42** in entsprechenden Äquivalenten (siehe **Tabelle 6**) dazugegeben und als Katalysator SnCl_4 beigemischt. Die Reaktionsmischungen werden zwischen 2 und 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhält man die chlormethylierten hyperverzweigten Polyphenylene **43_1** bis **43_9** als gelbe Feststoffe (**Abbildung 27**).

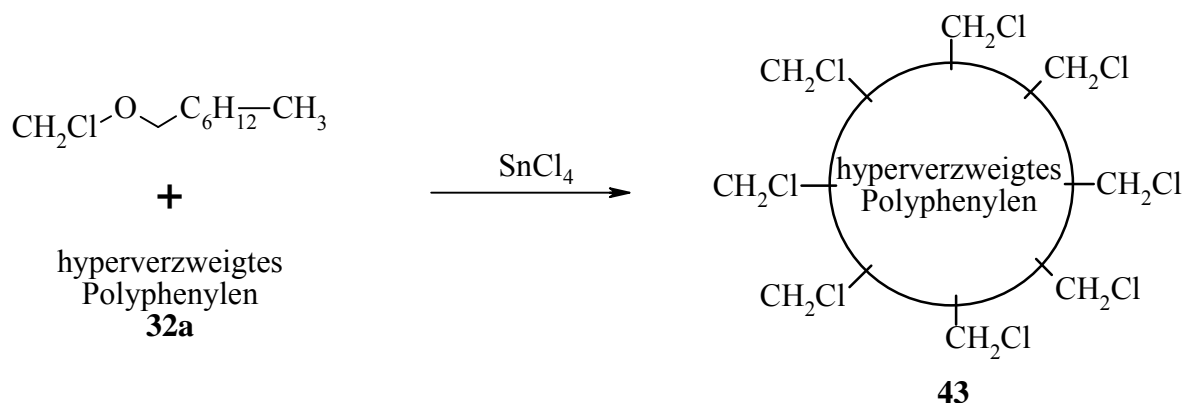


Abbildung 27 Elektrophile aromatische Substitution zum hyperverzweigten Polyphenylen **43**

Die anschließende Charakterisierung der funktionalisierten Polyphenylene **43_1** bis **43_9** erfolgte über die GPC-Analyse mit Polystyrol als Standard. Die daraus resultierenden Molekulargewichte und Polydispersitäten sind **Tabelle 6** zusammengestellt.

Tabelle 6 Reaktionszeiten und Menge an eingesetztem CH₂Cl-Reagenz für die Chlormethylierung; Molekulargewichte M_n und M_w sowie Dispersitäten der GPC-Analyse vom Polymer **32a** nach der Chlormethylierung (Polystyrol-Eichung)

Polymer	eq. Ether	Rkt.-Zeit [min]	M _n	M _w	M _w /M _n
32a	---	---	3406	13700	4.02
43_1	50	120	2397	33620	14.03
43_2	50	240	2440	53730	22.02
43_3	50	360	2725	43690	16.03
43_4	75	120	1989	31650	15.91
43_5	75	240	10270	107300	10.45
43_6	75	360	2196	60160	27.40
43_7	100	120	7227	59210	8.19
43_8	100	240	7998	105500	13.19
43_9	100	360	3671	17890	4.87

Die **Tabelle 6** zeigt eine drastische Zunahme der gewichtsgemittelten Molekulargewichte M_w, dagegen kaum eine Zunahme der Zahlenmittel M_n. Daraus resultieren sehr große Polydispersitäten M_w/M_n. Ursache dafür könnte eine Wechselwirkung der Chlormethylgruppen mit dem Füllmaterial der Chromatographiesäulen sein [96]. Mit diesen chromatographischen Ergebnissen läßt sich allerdings keine Aussage treffen, wieviel Chlormethylgruppen an das Polymer **32a** reagiert haben. Daher wurde versucht, mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie die Anzahl der Chlormethylgruppen abzuschätzen. Um eine Vorstellung zu bekommen, wieviel Chlormethylgruppen an das hyperverzweigte Polyphenylen angreifen, wenn die Reaktion mit einem 100%igen Umsatz erfolgt, wurde ein mathematischer Lösungsansatz durch H. J. BEAUVISAGE [97] gesucht, auf den im folgenden näher eingegangen werden soll. Es wurde dabei die Einschränkung gemacht, daß das CH₂Cl-Reagenz **42** nur in der *para*-Position des Phenylrings zum Nachbararomaten angreift. Im Inneren des Polymeren sind pro Hexaphenylbenzoleinheit drei *para*-Positionen frei, auf der Polymeroberfläche sind es fünf pro Wiederholungseinheit. Nach dem mathematischen Lösungsansatz (siehe Anhang 7.1) hat eine unsubstituierte Hexaphenylbenzoleinheit im Mittel 24 Protonen, von denen bei einer aromatischen elektrophilen Substitution mit 100%igen Umsatz durchschnittlich vier H-Atome durch Chlormethylfunktionen ausgetauscht werden können. Mit diesen mathematischen Überlegungen lassen sich die ¹H-NMR-Spektren der chlormethylfunktionalisierten Polyphenylene

43 auswerten. Dies sei exemplarisch für das chlormethylierte Polymer **43_5** gezeigt (**Abbildung 28**).

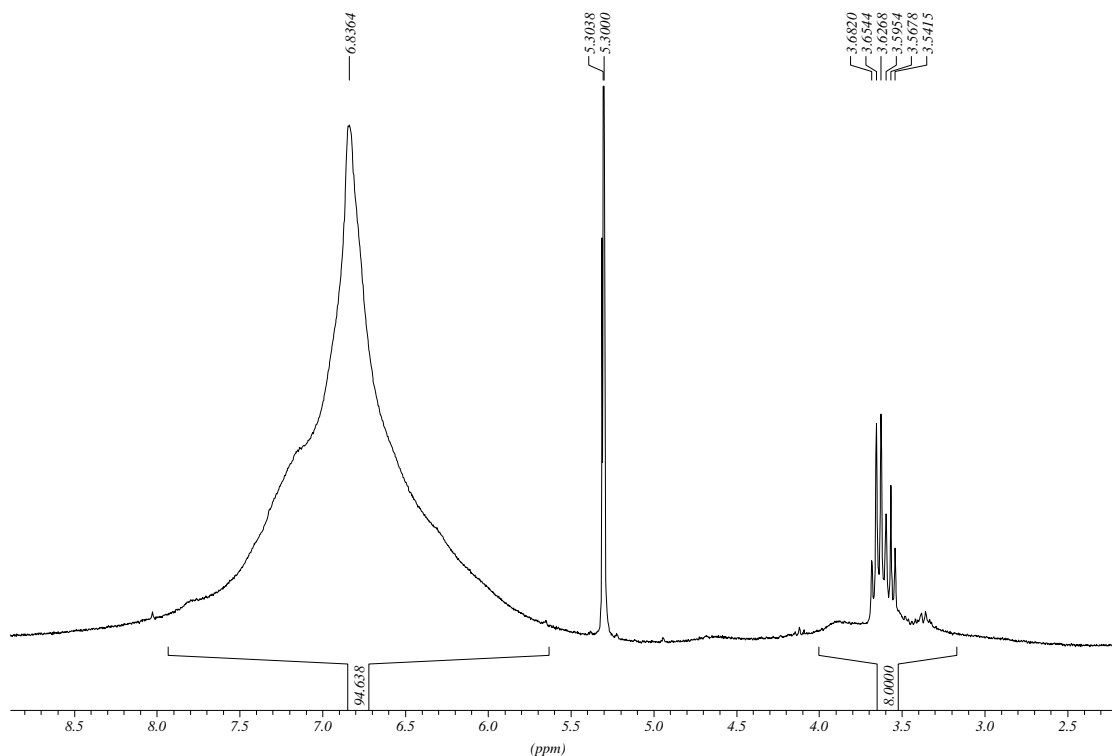


Abbildung 28 ^1H -NMR-Spektrum vom chlormethylierten Polymer **43_5**

Das Integral für das Signal der Chlormethylgruppen wird acht gesetzt, was einen 100%igen Umsatz, d.h. vier Chlormethylgruppen, entspricht. Damit hat das Signal im aromatischen Bereich ein Integral von 95 Protonen. Bei einer 100%igen Reaktion, d.h. vier Chlormethylfunktionen wurden substituiert, hat eine Hexaphenylbenzoleinheit aber nur noch 20 Protonen. Das führt zu einem neuen Integral des Chlormethylsignals, das mit Hilfe des Dreisatzes berechnet werden kann. Der Zahlenwert des neuen Intergrals ist 1.68, was im Durchschnitt 0.84 Chlormethylfunktionen pro Wiederholungseinheit entspricht. Damit liegt ein zu 21% chlormethyliertes hyperverzweigtes Polyphenylen **43_5** vor. Die Anzahl der Chlormethylgruppen pro Hexaphenylbenzoleinheit sowie die prozentuale Besetzung der hyperverzweigten Polyphenylene mit Chlormethylfunktionen sind in **Tabelle 7** zusammengestellt.

Die Daten aus der **Tabelle 7** zeigen, daß unabhängig von Reaktionszeit und dem Äquivalentverhältnis nur durchschnittlich 15-25% des Chlormethylreagenzes **42** mit dem hyperverzweigten Polymer reagieren.

Tabelle 7 Anzahl der Chlormethylgruppen ermittelt mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie; (* die besetzten Stellen mit CH_2Cl -Gruppen beziehen sich auf eine Wiederholungseinheit im Polymer)

Polymer	eq. Ether	Reaktionszeit [min]	besetzte Stellen*	Besetzung CH_2Cl zu ... %
43_1	50	120	0.67	17 %
43_2	50	240	0.63	16 %
43_3	50	360	0.83	21 %
43_4	75	120	0.55	14 %
43_5	75	240	0.85	21 %
43_6	75	360	0.60	15 %
43_7	100	120	0.75	19 %
43_8	100	240	0.77	19 %
43_9	100	360	0.65	16 %

Eine Untersuchungsreihe zur Chlormethylierung von Polyphenylendendrimern wurde in Zusammenarbeit mit V. SINIGERSKY durchgeführt. Als unsubstituiertes Dendrimer steht ein G2-Dendrimer mit Tetraederkern **9**, dessen Synthese schon in der Einleitung (Kapitel 1.2.3) gezeigt wurde. Die elektrophile aromatische Substitution erfolgt bei gleichen Bedingungen bezüglich des Lösungsmittels, der Temperatur und des Katalysators und damit in Analogie zur Chlormethylierung der hyperverzweigten Polymere. Variable ist das Verhältnis der Äquivalente des Chlormethyloxyethers **42** zum Polyphenylendendrimer **9** (**Tabelle 8**).

Nach der Reaktion werden die chlormethylierten Dendrimere **44** in Ethanol ausgefällt und mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht. Beispielhaft zeigt die **Abbildung 29** das MALDI-TOF-Massenspektrum vom chlormethylierten TdG2-Dendrimer **44_1**. Man sieht im Spektrum mehrere Signale, die dem Massenpeak M^+ und Dendrimerfragmenten zugeordnet werden können. Der Massenpeak M^+ und das $\frac{3}{4}$ -Massensignal zeigen eine Verteilung mit einer Differenz von 49.5 g/mol, die einer CH_2Cl -Gruppe entspricht. Durchschnittlich hat jedes Dendrimer sechs Chlormethylgruppen. Die Verteilung geht aber von 0 bis 18 Chlormethylgruppen pro Dendrimer. Eine Bestätigung der durchschnittlichen Anzahl der CH_2Cl -Funktionen auf der Oberfläche des Dendrimers findet man in der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

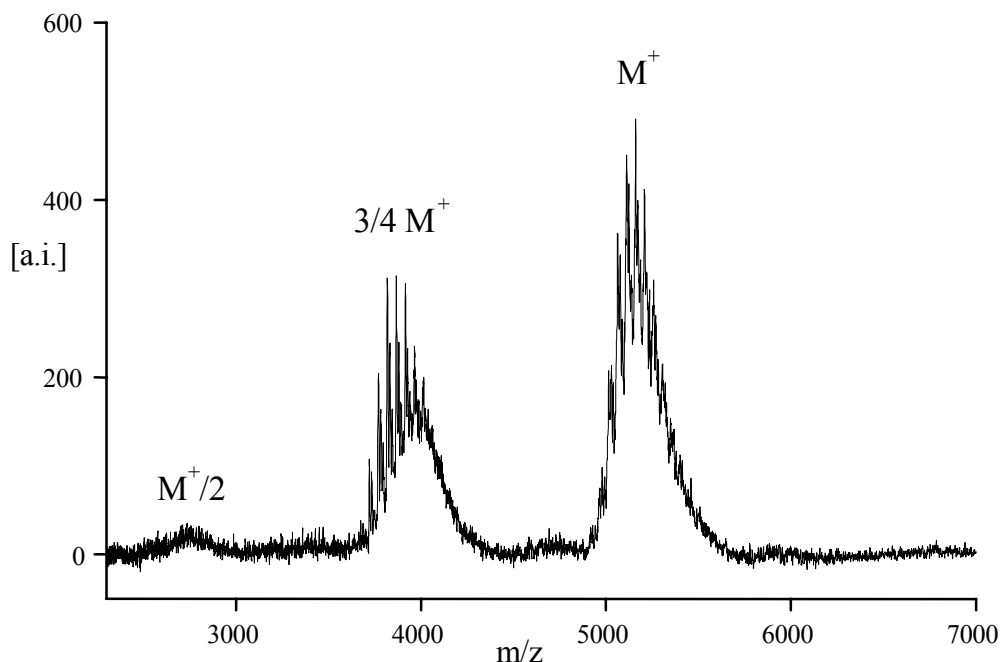


Abbildung 29 MALDI-TOF-Massenspektrum vom chormethylierten Dendrimer **44_1** (Matrix: Dithranol; Ionisierungssalz: Kaliumtriflat)

Tabelle 8 Reaktionsbedingungen, Molekulargewichte und Anzahl der CH_2Cl -Gruppen am TdG2-Dendrimer **44** aus den MALDI-TOF-Spektren ermittelt

Dendrimer	eq. Ether	M [g/mol]	Anzahl der CH_2Cl -Gruppen
44_1	40	5070 – 5260	4 - 6
44_2	80	5100 – 5400	5 - 10
44_3	80	5300 – 5800	8 - 18
44_4	120	5500 – 6300	12 - 25
44_5	120	5400 – 6100	10 - 20
44_6	100	5500 – 6100	10 - 20
44_7	10	4960 – 5056	1 - 3

Ein Vergleich der chormethylierten hyperverzweigten Polymere **43** zu den analogen Dendrimern **44** zeigt, daß die Besetzung der G2-Dendrimere mit CH_2Cl -Gruppen im Mittel nur geringfügig größer ist (bis 30%) als für die Polymere. Aufgrund der globulären Struktur der dendritischen bzw. hyperverzweigten Polyphenylene ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß sich die Chlormethylfunktionen vorwiegend auf der Oberfläche befinden.

3.2.4. Zusammenfassung der Resultate über funktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylene

Funktionen auf der Oberfläche eines Makromoleküls beeinflussen deren physikalischen und die chemischen Eigenschaften. In den vorhergehenden Abschnitten wurde diskutiert, inwieweit es möglich ist, hyperverzweigte Polyphenylene zu funktionalisieren. Dabei sind verschiedene Synthesestrategien zur Anwendung gekommen.

Die Cyclopentadienonroute ermöglicht den Zugang zu brom-, methoxy- und cyano-funktionalisierten Polyphenylenen. Substituenten wie Brom- oder Methoxy-Funktionen sollten ihrerseits als Ausgangspunkt für weitere Substitutionen dienen, die im Hinblick auf eine praktische Anwendung der hyperverzweigten Polyphenylene, z.B. als Trägermaterialien, von Bedeutung sind.

Die Funktionalisierung mit Carbonsäuren auf der Oberfläche des Polymers sollte die Löslichkeitseigenschaften so verändern, daß die Polymere nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern auch in wäßrigen Medien löslich sind. Über die Cyclopentadienonroute können die carboxyfunktionalisierten hyperverzweigten Polymere nicht synthetisiert werden. Als Synthesestrategie eignet sich aber die schon in der Einleitung (Kapitel 1.2.4) eingeführte polymer-analoge Reaktion. So ist es möglich, die cyanofunktionalisierten Polyphenylene umzufunktionalisieren. Die auf diesem Wege hergestellten carboxyfunktionalisierten hyperverzweigten Polymere sind im Gegensatz zu den von U.-M. WIESLER [48, 54] hergestellten Polyphenylen-dendrimeren in wäßrigem Medium nicht löslich. Ursache dafür können Wechselwirkungen zwischen den Säuregruppen sein, da das hyperverzweigte Polyphenylen im Gegensatz zum Dendrimer nicht strukturdefiniert ist.

Als dritte mögliche Synthesestrategie kam die elektrophile aromatische Substitution zur Anwendung. Auf diesem Wege ist es möglich Chlormethylfunktionen auf die Oberfläche eines Makromoleküls anzubringen. Durch Auswertung der NMR-Spektren konnte gezeigt werden, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine bis zu 20%ige Besetzung der Polymere mit CH_2Cl -Gruppen möglich ist. Die chlormethylierten hyperverzweigten Polyphenylene werden als Initiatoren für weitere Polymerisationen zum Aufbau eines Kern-Schale-Systems dienen. Die Darstellung der Kern-Schale-Systeme ist Inhalt des nächsten Kapitels.

3.3. Hyperverzweigte Polyphenylene für Kern-Schale-Systeme

Dank ihrer Eigenschaften stellen Sternpolymere gute Modelle zur Untersuchung von Parametern, wie Löslichkeit oder Rheologie in Funktion der Verzweigung, dar. In der Industrie haben Sternpolymere auch als Additive zur Herstellung druckabhängiger Klebstoffe oder als Viskositäts-Regler Anwendung gefunden.

Eine Voraussetzung für den Aufbau eines Kern-Schale-Systems ist ein multifunktionseller Kern, auf dem die linearen Polymerketten aufgebaut werden können. Die chlormethylierten dendritischen und hyperverzweigten Polymere **44** und **43** stellen solche Initiatorkerne dar. Chlormethylgruppen sind eine der wichtigsten Verknüpfungsfunktion, mit denen funktionale Moleküle an unterschiedliche polymere Träger gebunden werden können. Nach der Art der Anknüpfung der Polymerketten an den Initiator werden zwei Aufbaumethoden unterschieden:

- Die „graft-to“ Methode, bei der fertige endfunktionalisierte Polymerketten an den Initiator geknüpft werden.
- Die „graft from“ Methode, bei der die Polymerisation direkt von einem aktiven multifunktionsellen Initiator weg stattfindet und so die Sternarme von dem Initiator ausgehend wachsen.

Beim Aufbau der Kern-Schale-Systeme besteht das Bestreben, jede einzelne Funktion des Initiators in eine Polymerkette zu konvertieren. Hier hat die „graft to“ Methode einen erheblichen Nachteil, da es schwierig ist, lineare Ketten an alle Initiatorfunktionen zu knüpfen. Ursache dafür ist die „Maskierung“ etlicher Initiatorfunktionen durch die wachsende Anzahl von schon angeknüpften Polymerketten. Die so behinderten Funktionen bleiben dann unkonvertiert. Im Gegensatz dazu können durch die „graft-from“ Methode alle Initiatorfunktionen verwertet werden.

Eine kürzlich entwickelte „lebende“ Polymerisation ist die radikalische „lebende“ Polymerisation [98-100]. Dabei ist der lebende Charakter dieser Reaktion durch die Existenz einer niedrigen Konzentration von aktiven wachsenden Ketten, die in dynamischem Gleichgewicht mit den sogenannten „schlafenden“ Spezies sind, gegeben. Ein Beispiel für diese Art von Polymerisation ist die von MATYJASZEWSKI [101, 102] entwickelte Atomübertragungspolymerisation (ATRP - **A**tom-**T**ransfer-**R**adikal-**P**olymerisation), die ausgehend von Alkylhalogeniden als Initiatoren Vinylmonomere mit Hilfe von Kupfer-(I)-halogeniden und Bipy-

ridylderivaten als Liganden polymerisiert [103]. Dabei erfolgt die ATRP durch den sukzessiven Austausch zwischen dem Halogenatom am Kettenende der „schlafenden“ Spezies und dem Übergangsmetallkomplex (CuX, X = Br, Cl) aktiviert durch Bipyridyle oder substituierte Bipyridyle.

Ein Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau von Kern-Schale-Systemen. Die Voraussetzung für die Darstellung der Kern-Schale-Systeme bildet ein multifunktionaler Kern. Dieser ist durch die chlormethylierten hyperverzweigten bzw. dendritischen Polyphenylene **43** und **44** gegeben. Als Initiatorfunktionen für den Aufbau der Schale dienen die Chlormethylgruppen, deren Einführung auf die Polyphenylenoberfläche im Kapitel 3.2.3 beschrieben wurde. Die sich daran knüpfenden Ketten bestehen aus Polymethylmethacrylat (PMMA).

Ausgehend von drei verschiedenen chlormethylierten hyperverzweigten bzw. dendritischen Polymeren **43_1**, **43_2** und **44_6** (vergleiche **Tabelle 7** und **Tabelle 8**) werden die Kern-Schale-Systeme aufgebaut. Die Polymerisation mittels ATRP mit einem 100fachen Überschuß an Methylmethacrylat (MMA) erfolgt bei 80°C in *m*-Xylol. (**Abbildung 30**).

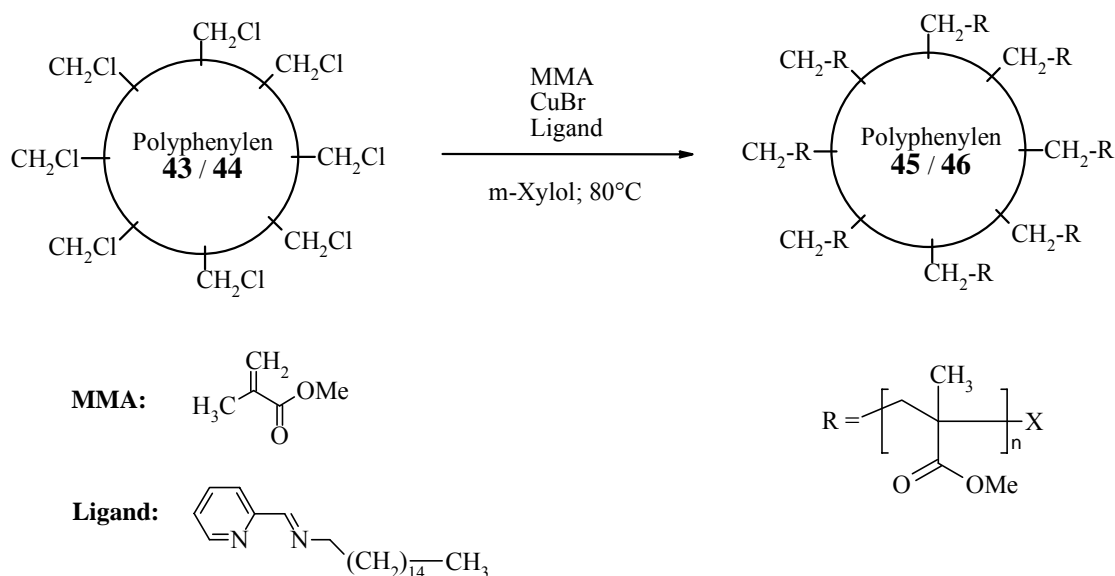


Abbildung 30 ATRP zum Kern-Schale-System mit dendritischem bzw. hyperverzweigtem Polyphenylenkern

Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von Kupferbromid als Katalysator und N-Tetradodeka-2-pyridylmethanimin als Kupferligand. Kupferbromid und die CH₂Cl-Funktionen des Initiators bilden ein effizientes System, da ein Halogenaustausch stattfindet, der den Initiator reaktiver macht [104, 105]. Der Ligand dient zur Stabilisierung des Übergangsmetall-

komplexes. Die Alkylgruppen des Liganden haben die Aufgabe der Solubilisierung der Übergangsmetallspezies in der organischen Lösung. Die für die ATRP typische Initiator Mischung wird im Verhältnis Initiator / Katalysator / Ligand 1:1:3 eingesetzt [106]. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch ausgefällt. In **Tabelle 9** sind die Reaktionsbedingungen für die kontrollierte radikalische Polymerisation zu den Kern-Schale-Systemen **45_1**, **45_2** und **46** zusammengefasst.

Tabelle 9 ATRP von Methylmethacrylat zu den Kern-Schale-Systemen **45_1**, **45_2** u. **46**

	45_1	45_2	46
43_1 (mmol)	0.0113	---	---
43_2 (mmol)	---	0.0123	---
44_6 (mmol)	---	---	0.0048
CuBr (mmol)	0.507	0.395	0.198
Ligand (mmol)	0.790	0.855	0.400
MMA (mmol)	46.67	45.91	22.24
Zeit [Std.]	24	24	24

Für die Charakterisierung der Kern-Schale-Systeme **45_1** und **45_2** eignen sich neben der NMR-Spektroskopie auch klassische Methoden der Polymerchemie. Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums von **45_2** zeigt neben einem schwachen Signal im aromatischen drei charakteristische Signale im aliphatischen Bereich (**Abbildung 31**).

Das aromatische breite Signal $\delta = 6.83$ ppm spiegelt den polyphenylischen Kern wieder. Den PMMA-Armen sind die aliphatischen Signale zuzuordnen. Die chemische Verschiebung der α -CH₃-Protonen liegt bei $\delta = 0.89$ ppm, die der β -CH₂-Protonen bei $\delta = 1.87$ ppm. Das breite Singulett bei $\delta = 3.57$ ppm repräsentiert die OCH₃-Gruppen.

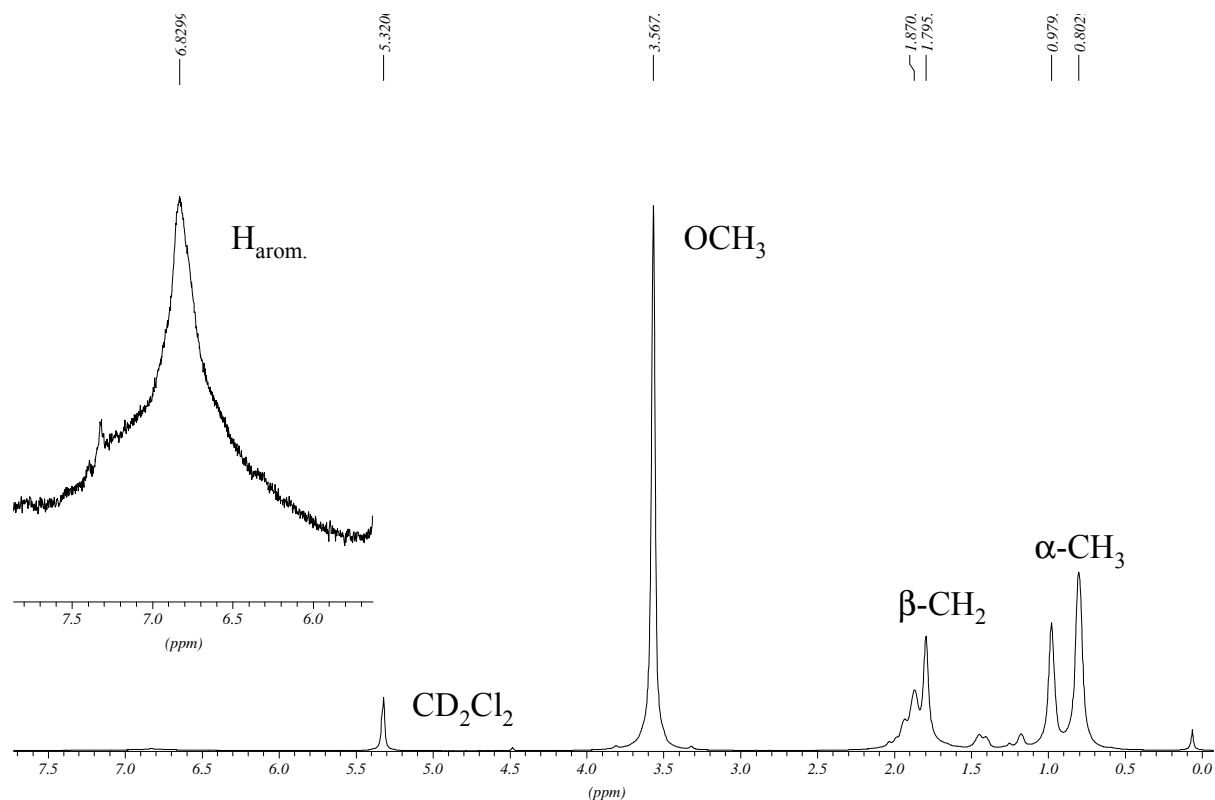


Abbildung 31 ^1H -NMR-Spektrum vom Kern-Schale-System **45_2**

Die Auswertung der GPC-Kurven bestätigt die NMR-Spektren, d.h. das Kern-Schale-System wurde mit Hilfe der ATRP ausgehend von einem chlormethylierten Polyphenylen aufgebaut. In **Tabelle 10** sind die Daten der GPC zusammengefaßt. Eine Zunahme der Molekulargewichte M_n um das 45-50fache ist nach der Polymerisation mit MMA zu sehen. Anders ausgedrückt, heißt das, daß ungefähr 2% des Kern-Schale-Systems den Polyphenylenkern darstellen. Die GPC-Werte zeigen, daß die Molekulargewichte M_w und M_n des Kern-Schale-Systems mit Dendrimer-Initiator kleiner sind als mit hyperverzweigten Polyphenylenkern.

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Kern-Schale-Systeme erfolgt mit Hilfe der **Thermogravimetrischen Analyse (TGA)** und der **Differential Scanning Calorimetry (DSC)**. Die Kern-Schale-Systeme erweisen sich als thermisch sehr beständig (stabil bis zu 357 °C in der TGA-Analyse). Hier beginnt der Abbau von Polymethylmethacrylat (PMMA). Die DSC-Analyse im Temperaturbereich von 20-150°C zeigt einen Glasübergang bei 125°C. Dieser liegt um 10-20°C höher als für PMMA [107]. Ursache dafür ist der Polyphenylenkern, der die Mobilität der PMMA-Arme einschränkt [96].

Tabelle 10 GPC-analytische Ergebnisse der chlormethylierten Verbindungen **43_1**, **43_2** und **44_6** und der Kern-Schale-Systeme **45_1**, **45_2** und **46**

	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
43_1	2397	33620	14.03
45_1	102770	529510	5.15
43_2	2440	53730	22.02
45_2	112290	385350	3.43
44_6	5500 – 6100 ^a	---	---
46	37936	270530	7.13

a) Das Molekulargewicht des Dendrimers **44_6** wurde mit Hilfe der MALDI-TOF-Spektrometrie bestimmt

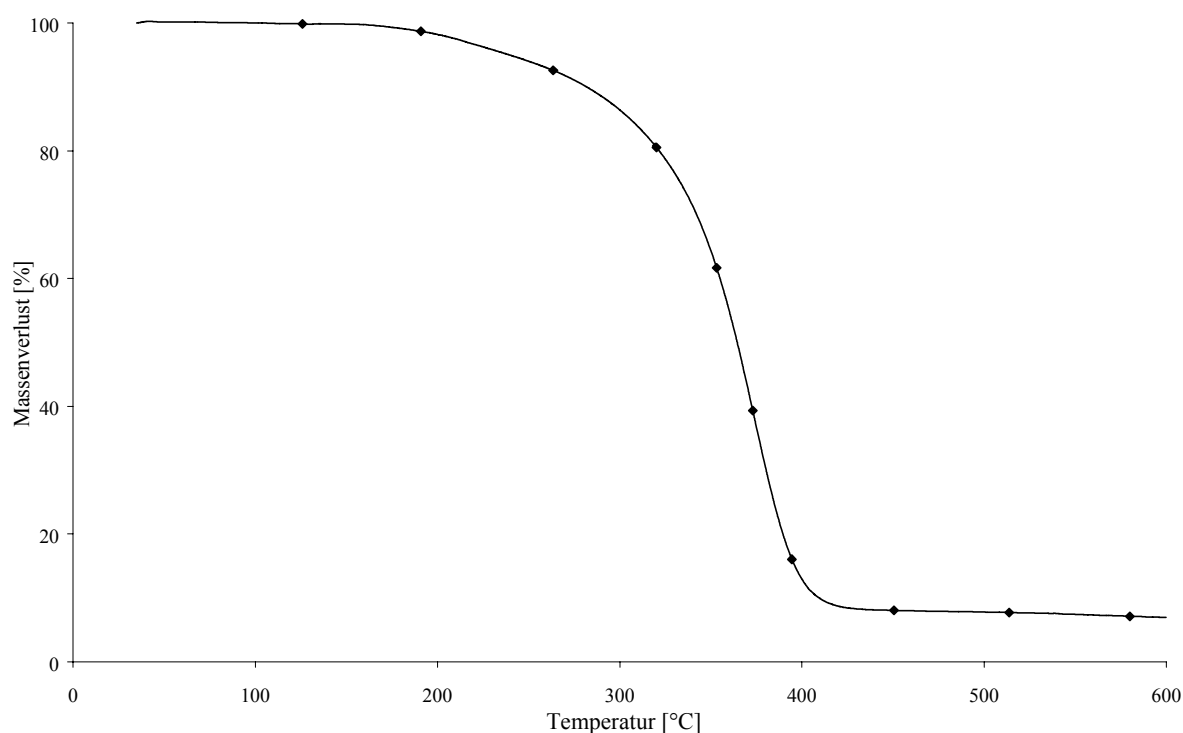


Abbildung 32 TGA-Analyse des Kern-Schale-Systems **45_2**

Neben den thermischen Eigenschaften der Kern-Schale-Systeme können Untersuchungen zur Dynamik einen Einblick in die Beschaffenheit der Polymere geben. Die mechanischen Eigenschaften der meisten Polymere liegen zwischen denen von elastischen Festkörpern und Flüssigkeiten [11]. Untersuchungen der thermischen Stabilität in Abhängigkeit vom Druck sind zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit im Gange.

3.4. Hohlräume in hyperverzweigten Polyphenylenen

Die Charakterisierung mit Standardmethoden wie GPC-Analyse oder NMR-Spektroskopie wurde routinemäßig bei allen hergestellten Polymerproben durchgeführt. Eine Besonderheit stellt jedoch das freie Volumen von Polymeren dar. Deren Bestimmung wird im folgenden diskutiert.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe VÉRTES der Eötvös-Lorandt-Universität, Budapest, wurden eine Serie von Polyphenylendrimern und hyperverzweigten Polymeren mit unterschiedlichem Molekulargewicht mit Hilfe der Positronenauslöschungsspektroskopie (PAS) [108] vermessen. Diese Methode ist gut etabliert zur Bestimmung des freien Volumens in unterschiedlichen Polymeren [109-112]. Die Existenz von Hohlräumen im Polymer und deren Größenbestimmung können das existierende Bild über die Struktur solcher Makromoleküle erweitern. Die Ergebnisse der hyperverzweigten Polyphenylene sollen mit verschiedenen anderen Polymeren und Polyphenylendrimern, die in unserem Arbeitskreis synthetisiert wurden, verglichen werden.

3.4.1. Positronenauslöschungsspektroskopie

Die Positronenauslöschungsspektroskopie nutzt die besonderen Eigenschaften von Positronen (e^+), den Antiteilchen der Elektronen. Die Positronen, hergestellt durch den β^+ -Zerfall, z.B. von ^{22}Na -Isotopen, verhalten sich im Festkörper ähnlich wie ein Proton und können daher als ein leichteres Isotop des Wasserstoffs angesehen werden. Tritt ein Positron in einen Festkörper, verliert es sehr schnell seine Energie (10^{-12} s), bis es thermische Energie erreicht. Mit dieser thermischen Energie diffundiert das Positron wie ein Proton in den Festkörper hinein. Hier trifft es auf ein Elektron, und es können zwei Prozesse stattfinden:

- Es findet eine Vernichtung des Positrons durch das Elektron unter Aussendung zweier γ -Quanten der Energie 511 keV (Zerfallslebensdauer 10^{-10} s) statt, oder
- das Positron kann, ebenso wie ein Proton, ein Elektron einfangen und ein wasserstoffähnliches System bilden, ein sogenanntes Positronium (Ps).

Das Positronium hat zwei Formen, das *para*-Ps und das *ortho*-Ps (abhängig vom Spin des Elektrons und des Positrons). Das *ortho*-Positronium hält sich bevorzugt in Hohlräumen auf [113, 114], wo es so lange stabil bleibt (üblicherweise mehrere Nanosekunden), bis das Positron annihiliert wird. Dabei ist die Lebensdauer des *ortho*-Positroniums über die Formel (**Gleichung 1**) direkt mit dem freien Volumen, in dem es sich befindet, korreliert [115]. Durch Messung der Spektren der Lebenszeiten von *ortho*-Positronien können Informationen über die Größenverteilung der Poren im freien Volumen erhalten werden.

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1}$$

Gleichung 1

τ = Lebensdauer des Positroniums [ns]

R = Radius der Hohlräume [Å]

ΔR = Elektronenschichtdicke = 1,66 Å

Die PAS mißt die Zerfallskurve der Positronen. Das sich in der Probe befindliche Positron annihiliert in mehrere Positronenzustände gleichzeitig. Die Anzahl der Zustände ist meist nicht größer als vier. Im Falle von Polymeren sind die Zustände freie Positronen, Positronen lokalisiert im freien Volumen und zwei Grundzustände des Positronium-Atoms [112, 116]. Die Lebenszeiten zweier verschiedener *ortho*-Ps-Zustände stehen über die **Gleichung 1** mit dem freien Volumen der Moleküle in Verbindung. Die Lebensdauer τ_3 ist die von Positronen, die sich in Hohlräumen eines einzelnen Moleküls aufhalten. Das freie Volumen zwischen einzelnen Polymermolekülen kann mit Hilfe der Lebensdauer τ_4 bestimmt werden [117].

3.4.2. Untersuchung von Hohlräumen in hyperverzweigten Polyphenylenen

Wie schon eingangs erwähnt, wurden in Zusammenarbeit mit K. SÜVEGH und T. MAREK aus dem Arbeitskreis VÉRTES zum ersten Mal hyperverzweigte Polyphenylene mit Hilfe der Positronenauslöschungsspektroskopie auf ihre Hohlräume hin untersucht.

Drei verschiedene hyperverzweigte Polyphenylene unterschiedlichen Molekulargewichts werden mit Hilfe der PAS analysiert. Alle Proben werden vor der Verwendung getrocknet, zu Scheiben gepreßt und anschließend zur Messung in den Positronenemitter befestigt. Die Positronienlebensdauer wird als Zeit zwischen dem Entstehen des Positrons (registriert durch

die Emission eines γ -Quants aus der Natrium-Quelle) und der Auslöschung des Positroniums (registriert durch die Emission des Annihilations- γ -Quants) definiert.

Bei den Makromolekülen handelt es sich um die Polymere **31e***, **31f** und **32b**. Die polymeranalytischen Daten der Polyphenylene sind in **Tabelle 11** zusammengefaßt. Der Aufbau der Polymere **31f** und **32b** erfolgt mit dem A₂B-Baustein **28**. Im Polymer **32b** sind die Dreifachbindungen durch Tetraphenylcyclopentadienon **8** abgesättigt (vgl. Kapitel 3.1.2). Dagegen haben die Proben **31e*** und **31f** noch Phenylethinylfunktionen auf der Oberfläche. Die Besonderheit des hyperverzweigten Polyphenylens **31e*** liegt in seiner Darstellung. Das Polymer wurde nicht über die *Diels-Alder*-Reaktion synthetisiert, sondern durch eine Cyclotrimerisierung von 1,4-Di(phenylethynyl)benzol und Diphenylacetylen [118, 119].

Tabelle 11 Analytische Daten der hyperverzweigten Polyphenylene **31e***, **31f** und **32b** durch GPC-Analyse ermittelt (Polystyrol-Eichung)

Polymer	M _n	M _w	M _w /M _n
32b	2238	5362	2.40
31e*	2329	7602	3.26
31f	5369	10380	1.93

Die Lebenszeit τ_3 hängt mit dem „inneren“ freien Volumen zusammen, d.h. mit den Hohlräumen in einem einzelnen Polymermolekül. In **Abbildung 33** ist die Lebensdauer τ_3 als Funktion des Molekulargewichts M_w gezeigt. Man erkennt im Pulver wie auch im Preßling mit Zunahme des Molekulargewichts eine Vergrößerung der Lebensdauer der Positronen. Ursache dafür ist die Einschränkung der Beweglichkeit der Polymermoleküle mit Zunahme des Gewichts. Das führt zu einer Vergrößerung der Hohlräume im Inneren eines einzelnen Polymermoleküls.

Man kann erkennen, daß alle drei Polymere im Preßling aufgrund der Änderung des Druckes ihre Form ändern, d.h. sie werden komprimiert auf eine bestimmte Größe. Es kommt vermutlich zu einer Ordnung im Polymer. Da das Polymer **32b** keine Phenylethynylgruppen auf der Oberfläche hat, können die äußeren Regionen des Moleküls in ein anderes hineinragen. Somit führt der höhere Druck zu einer Abnahme der inneren Hohlräume, was auch die niedrige Lebensdauer von $\tau_3 = 518$ ps gegenüber den Polymeren **31e*** und **31f** widerspiegelt.

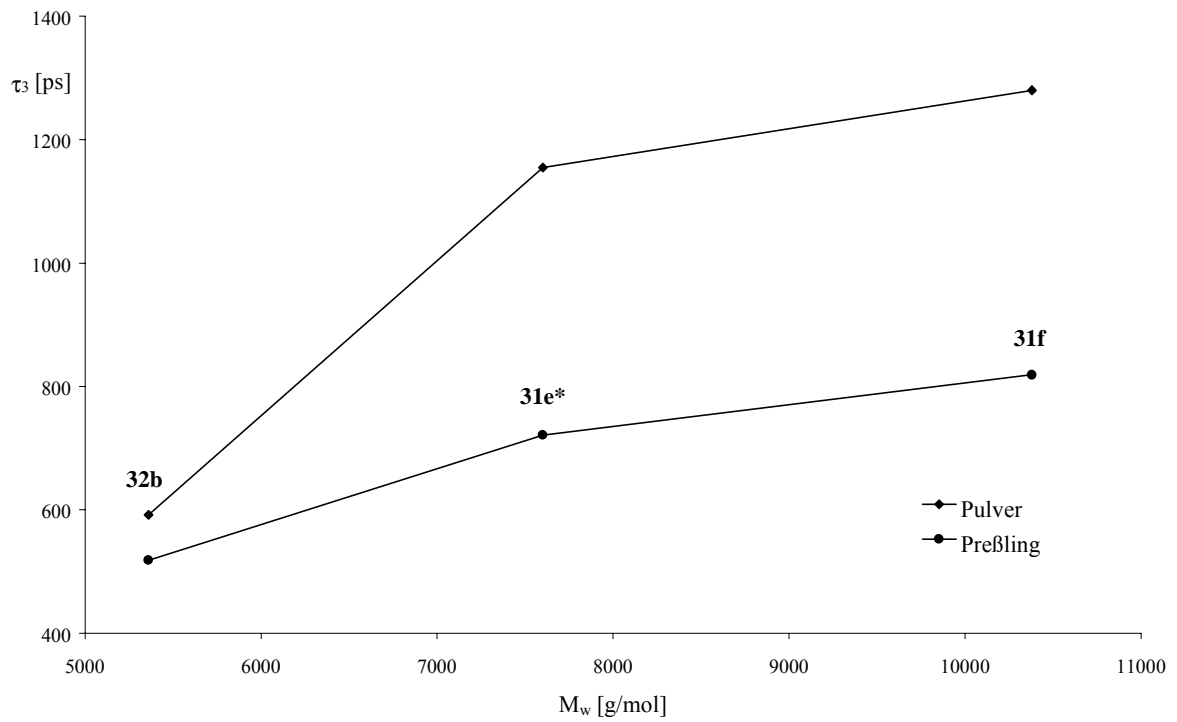


Abbildung 33 Lebensdauer τ_3 in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M_w

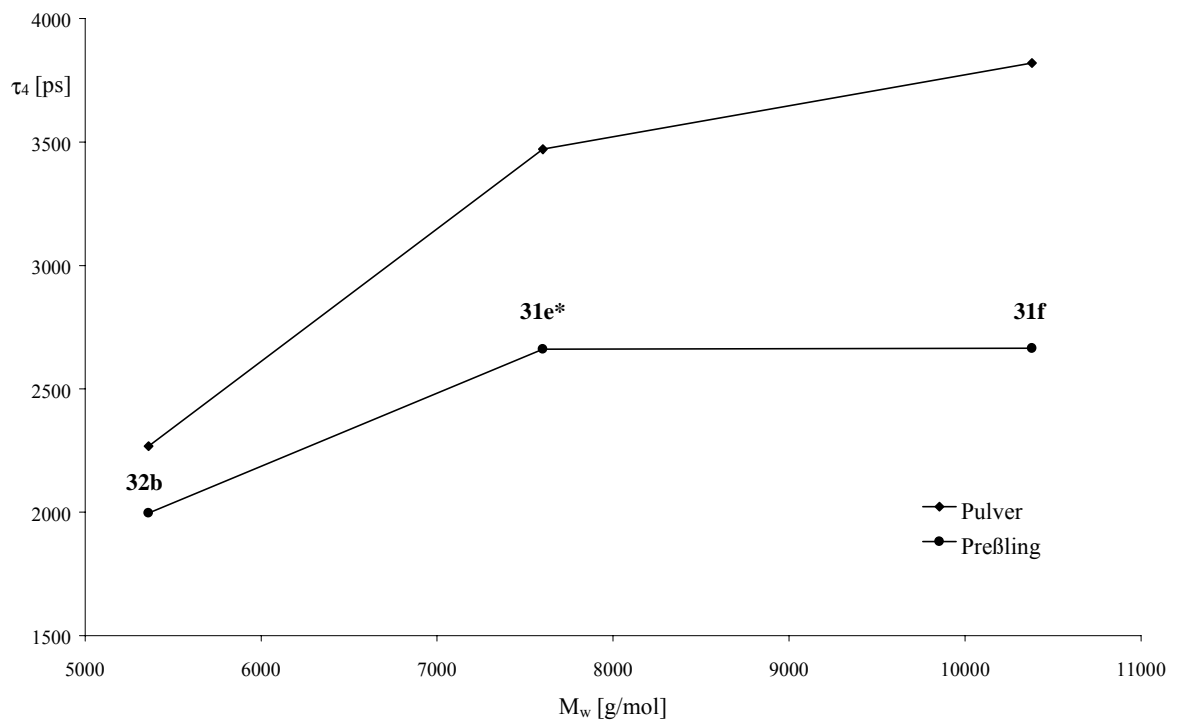


Abbildung 34 Lebensdauer τ_4 in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M_w

Die Polymere **31e*** und **31f** haben durch die Phenylethynylgruppen auf der Oberfläche eine Igelstruktur. Die Oberfläche eines einzelnen Polymermoleküls von **32b** dagegen ist durch die Absättigung der Dreifachbindungen „nackt“. Der Abstand zwischen den einzelnen Polymermolekülen von **31e*** bzw. **31f** ist durch die Phenylethynylgruppen, einem Abstandshalter, gegeben. Das spiegelt sich auch in der Lebenszeit τ_4 wieder (**Abbildung 34**). Die sehr viel kleiner Lebenszeit τ_4 von **32b** kann mit dem Fehlen des „Spacers“ erklärt werden. Die einzelnen Polymermoleküle können dadurch enger zusammenrücken, was gleichbedeutend ist mit einem kleinerem freien Volumen zwischen den Molekülen und damit einer kürzeren Lebenszeit.

Mit der **Gleichung 1** lassen sich die Radien der Hohlräume im amorphen Polymer und im Polymer-Preßling abschätzen. Für die Rechnung wird dabei angenommen, daß die Hohlräume kugelförmig sind. In der **Tabelle 12** sind die Werte für die Größe der Hohlräume innerhalb eines Makromoleküls r_{innen} und zwischen den Molekülen r_{zwischen} zusammengestellt.

Tabelle 12 Radien der Hohlräume im amorphen Polymer und im Polymer-Preßling berechnet aus den Lebenszeiten τ_3 und τ_4 der Positronen

amorphes Polymer	τ_3 [ps]	r_{innen} [Å]	τ_4 [ps]	r_{zwischen} [Å]
32b	592	1.96	2268	3.13
31e*	1155	2.47	3471	3.62
31f	1280	2.57	3821	3.74
Polymer- Preßling				
32b	518	1.87	1997	2.99
31e*	721	2.10	2660	3.30
31f	818	2.19	2665	3.31

Die aus den Lebensdauern berechneten Werte für die Größe der Hohlräume innerhalb eines einzelnen Polymermoleküls bzw. zwischen den Molekülen liegen zwischen 1.87 Å und 3.74 Å. Aus der **Tabelle 12** ist ersichtlich, daß die Hohlräume zwischen den einzelnen Polymermolekülen größer sind als im Inneren eines Moleküls. Die Hohlräume in einem einzelnen Polymermolekül, wenn das Polymer als amorphes Pulver vorliegt, haben einen

Radius zwischen 1.96 Å und 2.57 Å. Wenn Druck auf das Polymer ausgeübt wird, verkleinern sich die Hohlräume um ca. 15%. Ähnliche Ergebnisse erzielten auch DENG *et al.* [110] mit ihren PAS-Messungen an Epoxy-Polymeren. Ihre Untersuchungen bei verschiedenen Drücken zeigen ebenfalls eine Verkleinerung der Hohlräume mit Zunahme des Druckes. Die Radien der Hohlräume liegen zwischen 3.5 und 0.5 Å.

PAS-Untersuchungen von verschiedenen PMMA zeigen eine Abhängigkeit der Verteilung der Lebenszeiten (bzw. Hohlräume) von der Dispersität [112]. Für monodisperses PMMA ist die Verteilung der Lebenszeiten kürzer als für polydisperses PMMA. Die kürzeste Lebenszeit ist in beiden System gleich, aber das polydisperse PMMA zeigt eine breitere Verteilung. Für die Größe der Hohlräume heißt das, daß das schmalste freie Volumen in beiden Proben identisch ist, wogegen im polydispersen PMMA größere Hohlräume entstehen können als im monodispersen PMMA. Die Größe der Hohlräume für das monodisperse PMMA liegt bei 2.65 Å, für polydisperses zwischen 2.70 und 2.75 Å.

Von VÉRTES *et al.* wurden neben den von mir synthetisierten hyperverzweigten Polymeren auch Polyphenylen-Dendrimere vermessen. Dabei handelt es sich um die von U.-M. WIESLER synthetisierten Dendrimere **TdG2(A₂B)(-H)₁₆**, **TdG3(A₂B)(-H)₃₂** und **TdG4(A₂B)(-H)₆₄**. Die Dendrimere sind im Gegensatz zu den hyperverzweigten Polymeren monodispers.

Die PAS-Spektren der Kaskadenmoleküle zeigen einen Anstieg der Lebensdauer τ_3 mit der Generation der Dendrimere [54]. Die Hohlräume, die der Lebensdauer τ_3 zugeordnet werden können, befinden sich zwischen den Dendrimernarmen. Die aus den Lebenszeiten berechneten Werte für die Größe der Hohlräume liegt zwischen 2,7 Å und 4,1 Å für die verschiedenen Dendrimere. Wie U.-M. WIESLER [54] im Rahmen seiner Dissertation zeigen konnte, sind die berechneten Radien der Hohlräume zu klein, was bedeutet, daß wahrscheinlich auch andere Faktoren einen Einfluß auf die Lebensdauer der Positronien haben. Ein Vergleich der Lebensdauer der Positronien in Polyphenyldendrimern mit denen in Polyamidoamin-Dendrimern zeigt bei letzteren eine viel kürzere Lebensdauer, was auf sehr kleine Hohlräume hindeutet. Wahrscheinlich ordnen sich die aliphatischen Ketten unter Druck so nah an, daß nur geringste Hohlräume erhalten bleiben. Das Fehlen der Knäuelbildung in den Polyamidoamin-Dendrimern ist möglicherweise die Erklärung dafür, warum die Hohlräume noch kleiner sind als im Polystyrol. Die Knäuelbildung in linearen Polymerketten verhindert eine dichteste parallele Anordnung.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, das die Lebensdauer der Positronien in verschiedenen Materialien unterschiedlich lang ist. Wenn man annimmt, daß dendritische und hyperver-

zweigte Polyphenylene eine gewisse Steifigkeit besitzen, ist auch die Existenz von Hohlräumen erklärbar. Daß diese größer sind als z.B. die der Polyamidoamin-Dendrimere, hängt mit deren Flexibilität zusammen. Im Gegensatz zu den Polyphenylenen können hier die Hohlräume durch Kompression beseitigt werden.

3.5. Vergleich von hyperverzweigten und dendritischen Polyphenylenen

Hyperverzweigte Polyphenylene stellen leicht zugängliche Makromoleküle dar, die den Dendrimern analoge Eigenschaften aufweisen und wie diese funktionalisiert werden können. Die Funktionalisierung der Polymere wurde im Kapitel 3.2 diskutiert. Ein Vergleich der physikalischen Meßdaten zwischen den fraktioniert gefällten hyperverzweigten Polyphenylenen **31c_1**, **31c_2** bzw. **31c_3** und den Dendrimern **TdG2(A₂B)(-H)₁₆**, **TdG3(A₂B)(-H)₃₂** und **TdG4(A₂B)(-H)₆₄** zeigt die **Tabelle 13**.

Tabelle 13 Vergleich physikalischer Meßdaten zwischen Dendrimern und hyperverzweigten Polyphenylenen

	TdG2(A₂B)(-H)₁₆	TdG3(A₂B)(-H)₃₂	TdG4(A₂B)(-H)₆₄	31c_1	31c_2	31c_3
GPC (M_n)	3900	7900	13780	15550	8072	3163
GPC (M_w)	4000	8150	14500	37050	12610	3872
M_w/M_n	1.035	1.029	1,052	2.38	1.56	1.22
MALDI	4984	11113	23324	---	---	---
berechnete Molmasse	4882	10978	23170	---	---	---

Aus der **Tabelle 13** ist ersichtlich, daß die hyperverzweigten Polyphenylene in der Größenordnung der G4-Dendrimere darzustellen sind. Für die höhermolekularen Polymere bedarf es aber eines Zusatzschrittes. Nach der Polymerisation müssen diese durch fraktioniertes Fällen einer Probe abgetrennt werden. Der Arbeitsaufwand ist trotzdem ein weit geringerer als für die Darstellung der Polyphenylendendrimere, da die Polymere in einem Polymerisationsschritt erhalten werden. Für das Dendrimer **Td-G4(A₂B)(-H)₆₄** beispielsweise sind dagegen elf Syntheseschritte notwendig. Der Syntheseaufwand ist aber nur gerechtfertigt, wenn man hochmolekulare, strukturdefinierte, monodisperse Moleküle erhalten will und diese

für entsprechende Anwendungen benötigt. Die Disperitäten der Dendrimere liegen bei eins, was ihre Monodispersität beweist.

Wie gezeigt werden konnte, ist es möglich, die hyperverzweigten Polyphenylene analog den Dendrimeren über die Cyclopentadienonroute oder die elektrophile aromatische Substitution zu funktionalisieren. Da es sich bei den Polyphenylen um polydisperse Systeme handelt, kommt es zu einer statistischen Verteilung der Funktionen auf der Oberfläche. Damit kann die genaue Anzahl der Funktionen auf der Oberfläche nicht ermittelt werden. Oft ist dies auch nicht notwendig, da durch die Funktionalisierung nur Eigenschaftsänderungen, wie z.B. Löslichkeit initiieren werden soll. Das Beispiel der säurefunktionalisierten Polyphenylene **41** zeigt aber, daß ist eine maximale Anzahl an Funktionen nötig ist, um die Eigenschaftsveränderungen (hier Wasserlöslichkeit) zu erzeugen.

Die chlormethylierten hyperverzweigten Polyphenylene **43** dienen als Initiator zum Aufbau von Kern-Schale-Systemen. In Kapitel 3.3 wurden schon die Kern-Schale-Systeme mit hyperverzweigten bzw. dendritischen Initiator diskutiert und verglichen. Die Funktionalisierung erfolgt über die elektrophile aromatische Substitution. In beiden Fällen sind die CH₂Cl-Gruppen statistisch auf der Oberfläche verteilt.

3.6. Zusammenfassung

Der erste Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit befaßte sich mit hyperverzweigten Polymeren. Mit dem A₂B-Baustein **28** ist via repetitive *Diels-Alder*-Reaktion der Aufbau hyperverzweigter Polyphenylene möglich. Die erhaltenen Verbindungen basieren im Gegensatz zu dem von KIM und WEBSTER [73-76] beschriebenen Polymer nicht auf 1,3,5-trisubstituierten Benzoleinheiten, sondern auf Penta- bzw. Hexaphenylbenzoleinheiten. Zeit- und monomerabhängige Untersuchungen zeigen den Einfluß der Parameter auf das Molekulargewicht der Polyphenylene. Die Absättigung der Dreifachbindungen nach der Polymerisation durch Tetraphenylcyclopentadienon kann mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die synthetisierten Polymere haben eine große Dispersität. Durch fraktioniertes Fällern können höhere Molekulargewichte von den niedrigeren abgetrennt werden und damit die Dispersität herabgesetzt. Die erhaltenen Polymere weisen die gleiche thermische Stabilität auf, wie vergleichbare literaturbekannte lineare oder hyperverzweigte Polyphenylene.

Die Funktionalisierung der hyperverzweigten Polyphenylene ist über verschiedene Methoden möglich. Die Cyclopentadienonroute ermöglicht den Zugang zu brom-, methoxy- und cyano-funktionalisierten Polymeren. Durch polymeranaloge Reaktion können die cyanofunktionalisierten Polyphenylene umfunktionalisiert werden. Die auf diesem Wege hergestellten carboxyfunktionalisierten hyperverzweigten Polymere sind im Gegensatz zu den von U.-M. WIESLER [48, 54] hergestellten Polyphenylendrimern nicht löslich.

Mit den chlormethylfunktionierten Polymeren ist der Aufbau von Kern-Schale-Systemen möglich. Dazu werden hyperverzweigte und dendritische Polyphenylene mit CH_2Cl -Gruppen auf der Oberfläche als Initiatoren verwendet. Der Aufbau der Kern-Schale-Systeme erfolgt durch ATRP von MMA. Die hergestellten Systeme haben Molekulargewichte von $M_n = 35.000 \text{ g/mol}$ bis $M_n = 100.000 \text{ g/mol}$. Sie erweisen sich als thermisch sehr beständig (stabil bis zu $357 \text{ }^\circ\text{C}$ in der TGA-Analyse). Die Einschränkung der Mobilität der PMMA-Arme durch den Polyphenylenkern erhöht die Glasübergangstemperatur um $10\text{-}20^\circ\text{C}$ gegenüber PMMA.

Mit Hilfe der Positronenannihilationspektroskopie konnten die Hohlräume in hyperverzweigten Polyphenylenen, die sich in ihrem Molekulargewicht und ihrer Struktur unterscheiden, bestimmt werden. Es hat sich gezeigt, daß die Hohlräume in einem einzelnen Polymerelement kleiner sind als zwischen den Molekülen. Durch Druckeinwirkung auf die Polymere verkleinern sich die Hohlräume bis zu 15%.

Ein Vergleich der dendritischen und hyperverzweigten Polyphenylene zeigt die Gemeinsamkeiten und Unterschiede. In der Größenordnung der G4-Dendrimere können die hyperverzweigten Polymere synthetisiert werden. Im Gegensatz zu den hyperverzweigten Polyphenylenen sind die Dendrimere monodispers. Die dendritischen wie auch hyperverzweigten Polyphenylene können über verschiedene Methoden oberflächenfunktionalisiert werden. Der Einbau an funktionellen Gruppen auf die Oberfläche über die Cyclopentadienonroute erfolgt beim Dendrimer in definierter Anzahl. Dagegen kann die Funktionalisierung der Polymere nur statistisch erfolgen.

4. Dendrimere mit Redoxzentren

4.1. Redoxdendrimere in der Literatur

Die Anfänge der Dendrimer-Forschung beschränkten meist sich auf die Darstellung neuer Gerüsttypen und die Synthese von immer höheren Generationen. In den letzten Jahren verlagerte sich der Forschungsschwerpunkt hin zur Suche nach praktischen Anwendungen. In diesem Zusammenhang spielt die Funktionalisierung der Dendrimere eine wichtige Rolle [29, 30, 120].

Für das Studium von Elektronentransfer-Prozessen sind redoxaktive Verbindungen erforderlich. In der Literatur sind viele Beispiele bekannt, redoxaktive Funktionen in das Innere oder auf die Oberfläche dendritischer Strukturen zu setzen.

Zahlreiche biologische Systeme nutzen das Isolationskonzept, bei dem ein aktives Zentrum oder eine katalytisch aktive Stelle innerhalb eines Proteins eingekapselt wird. Diesem Konzept folgend wurden Dendrimere synthetisiert, deren Mittelpunkt ein aktives Zentrum mit photophysikalischen, photochemischen, elektrochemischen oder katalytischen Eigenschaften ist [121].

Dendritisch umhüllte Metallporphyrinkomplexe bilden einfache synthetische Modelle für auf dem Häm basierende Elektronentransferproteine. Cytochrom C beispielsweise ist ein essentieller Bestandteil der Atmungskette und versorgt das Reaktionszentrum mit den notwendigen Elektronen, um Sauerstoff zu Wasser zu reduzieren. DIEDERICH et. al. veränderten systematisch die Umgebung des Kerns durch Variation der Dendrimerhülle, um so einen Einblick in die Rolle der Proteinhülle für das Erreichen der bemerkenswert hohen Oxidationspotentiale in solchen Enzymen zu gewinnen [122]. Die von ihnen synthetisierten wasserlöslichen Eisenporphyrin-Dendrimere zeigen eine positive Verschiebung des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Reduktionspotentials mit Zunahme der Dendrimergeneration. Als Ursache dafür wurde die erhöhte Abschirmung des Eisenporphyrinkerns verantwortlich gemacht [122-125].

Die drastischen Auswirkungen, die die dendritische Umgebung auf die elektrochemischen Eigenschaften des Kerns hat, zeigen auch Arbeiten von FRÉCHET et. al. [126]. Cyclovoltammetrisch ließ sich eine Verlangsamung des Elektronentransfers beobachten, die mit der Größe und Natur der Hülle korreliert werden kann. Durch die dendritische Hülle wird die Annäherung der Porphyrineinheit an die Elektrode räumlich beschränkt, was den Elektronentransfer inhibiert.

Beide Studien veranschaulichen unabhängig voneinander, daß Änderungen im Redoxpotential mit zunehmender Isolation des Kerns hauptsächlich auf die Solvation des Kerns durch die Dendrimerhülle zurückgeführt werden können, d.h. auf den chemischen Unterschied zwischen Dendrimerinnerem und externem Lösungsmittel.

Die vorangegangenen Beispiele zeigen vor allem den Einfluß der Dendrimerhülle auf das aktive Zentrum, welches sich im Inneren des Dendrimers befindet. In der Literatur gibt ebenso es eine Vielzahl von Beispielen für die Funktionalisierung der Dendrimeroberfläche. Zu den Multiredoxsystemen zählen z.B. die von BRYCE et. al. [127, 128] synthetisierten Dendrimere mit Tetrathiafulvalen. Bei der Cyclovoltammetrie dieser Dendrimere entsteht eine vielfach positiv geladene Spezies, in der keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Tetrathiafulvalen-Einheiten zu erkennen sind. Mit einem Nonaeisenkomplex erhielten ASTRUC et. al. [129-132] ein metallorganisches Arborol als molekulare elektronische Funktionseinheit zur Übertragung von vielen Elektronen. Auf der Oberfläche des Dendrimers befinden sich neun quasiäquivalente, reversible $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ -Redoxeinheiten. Durch Cyclovoltammetrie konnten Astruc et. al. zeigen, daß pro Dendrimer 8 ± 1 Elektronen übertragen werden können.

Es gibt nicht nur die Möglichkeit, Dendrimere im Inneren oder in der Peripherie zu funktionalisieren, sondern beides in einem Makromolekül zu vereinen. BALZANI et. al. [133] synthetisierten ein solches Dendrimer. Die Kombination von Naphthalin-Einheiten auf der Oberfläche und Tris(bipyridin)ruthenium(II)-Komplex im Zentrum eines Dendrimers zeigt einen signifikanten Antennen-Effekt. Die Fluoreszenz der Naphthylgruppen wird bei einer Anregung von 270 nm total gelöscht, dafür entsteht eine Lichtemission des Ruthenium-Komplexes bei 610 nm. Dies ist durch einen sehr effektiven Energie-Transfer von den Naphthylgruppen aus durch die Dendrimerhülle zum zentralen Ruthenium-Komplex möglich.

In dieser Arbeit soll nun ein neuer Strukturtyp vom Kern-Schale-Redoxsystemen vorgestellt werden, in denen unterschiedliche Redoxeinheiten (= Kern) durch eine redoxstabile und formpersistente, dendritische Polyphenylen-Hülle (= Schale) umgeben sind. Verschiedene Redoxzentren kamen für den neuen Dendrimertyp in Betracht. Als synthetisches Kriterium wurde herangezogen, ob die dendritische Polyphenylenschale in einer divergenten Polymersynthese aus dem Kern herauswachsen kann. Es müssen demnach ethinylsubstituierte Derivate des Redoxkerns zugänglich sein, die dann als Dienophil in *Diels-Alder*-Reaktionen

mit Verzweigungsagenzien reagieren können. Zwei verschiedene redoxaktive Kerne wurden ausgewählt und die entsprechenden Dendrimere verschiedener Generation hergestellt (**Abbildung 35**).

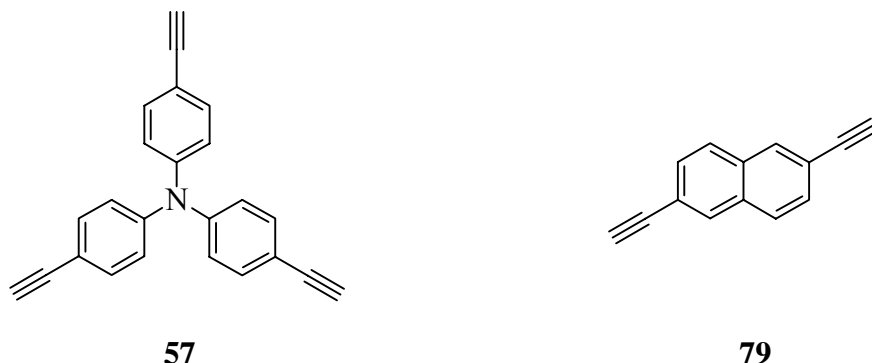


Abbildung 35 Ethinylsubstituierte Derivate der verwendeten Redoxkerne

Zur Umhüllung des Redoxzentrums wurden formstabile Polyphenylendendrimere gewählt, deren Aufbau bereits in der Einleitung (Kapitel 1.2.3) beschrieben ist. Die Wiederholungseinheit der Polyphenylendendrimere besteht aus einer Tetraphenylbenzoleinheit. Die verdrehten Benzolringe der Hülle stellen selbst keine elektrophoren Gruppen dar, sie können aber dennoch ein „Medium“ bilden, das den Elektronentransfer im Vergleich zu einer aliphatischen Hülle erleichtert. Außerdem zeichnen sich die Polyphenylendendrimere durch eine hohe thermische ($>450^{\circ}\text{C}$) und photochemische Stabilität aus. Bei der gezielten Variation der Schale besteht zudem die Möglichkeit, daß im Aufbau der letzten Generation statt eines unfunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienons auch funktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienone eingebracht werden können (siehe Einleitung, Kapitel 1.2.4). Dadurch lassen sich auf der einen Seite weitere, u.U. zum zentralen Redoxsystem, unterschiedliche Redoxzentren an die Oberfläche anfügen, es ist aber auch eine darüber hinausgehende chemische und physikalische Funktionalisierung möglich.

4.2. Dendrimere mit Triphenylaminkern

4.2.1. Synthese unsubstituierter Dendrimere mit Triphenylaminkern

In diesem Kapitel wird die Synthese von Dendrimeren mit Triphenylaminkern vorgestellt. Für den Aufbau der Dendrimere wurden als Verzweigungsbausteine **6** und **7**, als Terminierungsreagenzien die Cyclopentadienonderivate **8** und **12** verwendet. Über zwei verschiedene Syntheserouten, der konvergenten und der divergenten bzw. durch Kombination beider, konnten vier verschiedene Dendrimergenerationen synthetisiert werden.

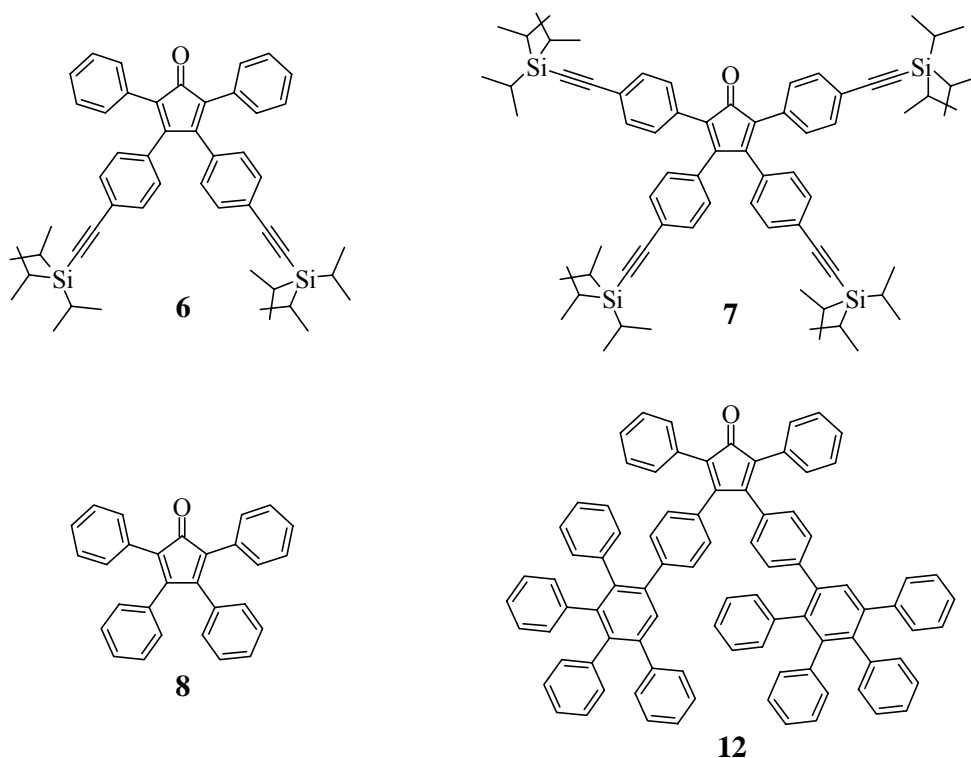


Abbildung 36 Cyclopentadienon-Derivate zum Aufbau von Polyphenylendendrimeren

4.2.1.1. Synthese eines neuen Verzweigungsbausteines

Neben den bisher in unserem Arbeitskreis verwendeten Verzweigungsbausteinen wurde im Zusammenhang mit der Darstellung von Dendrimeren mit Triphenylaminkern ein neuer Verzweigungsbaustein **47** synthetisiert. Es handelt sich dabei um einen A₂B*-Verzweigungsbaustein. Wie der A₂B-Verzweigungsbausteins **6** induziert das Cyclopentadienon-Derivat **47** eine Multiplizität von zwei. Gleichzeitig wird bei der Anwendung zur Dendrimersynthese die

Dichte der Benzolpackung hervorrufen wie beim Einsatz des A₄B-Bausteins **7**. Damit liegt das hier vorgestellte Cyclopentadienon-Derivat **47** zwischen den in unserem Arbeitskreis bisher verwendeten Verzweigungsbausteinen **6** (A₂B) und **7** (A₄B).

Ausgehend vom 4-Brombenzylbromid **50** läßt sich durch Insertion eines Kohlenmonoxids mit Eisenpentacarbonyl das 1,3-Di(4-bromphenyl)aceton **51** herstellen. Die Bromsubstituenten werden anschließend durch Tri-*iso*-propylsilylethynylgruppen ersetzt. Das auf diesem Weg synthetisierte 1,3-Di(4-tri-*iso*-propylsilylethynylphenyl)aceton **52** reagiert in einer doppelten Aldolkondensation mit 4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)benzil **49** zum A₄B-Verzweigungsbaustein **7** [56] (**Abbildung 37**).

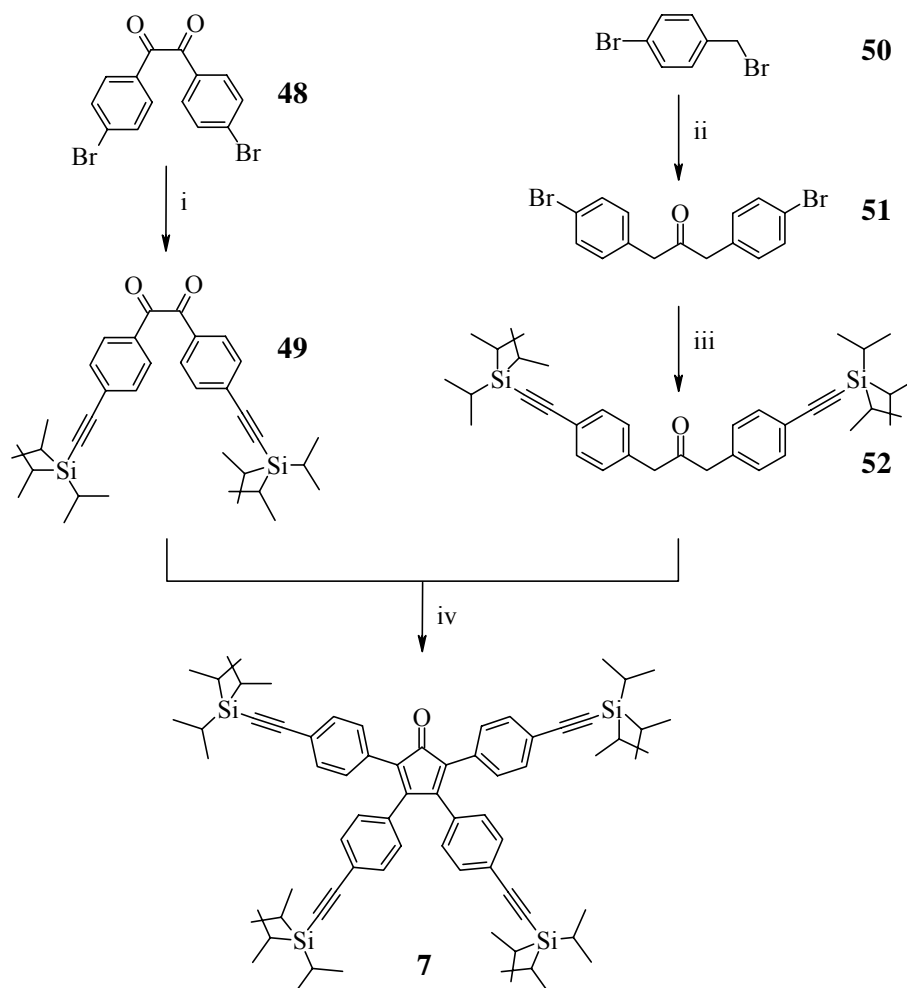
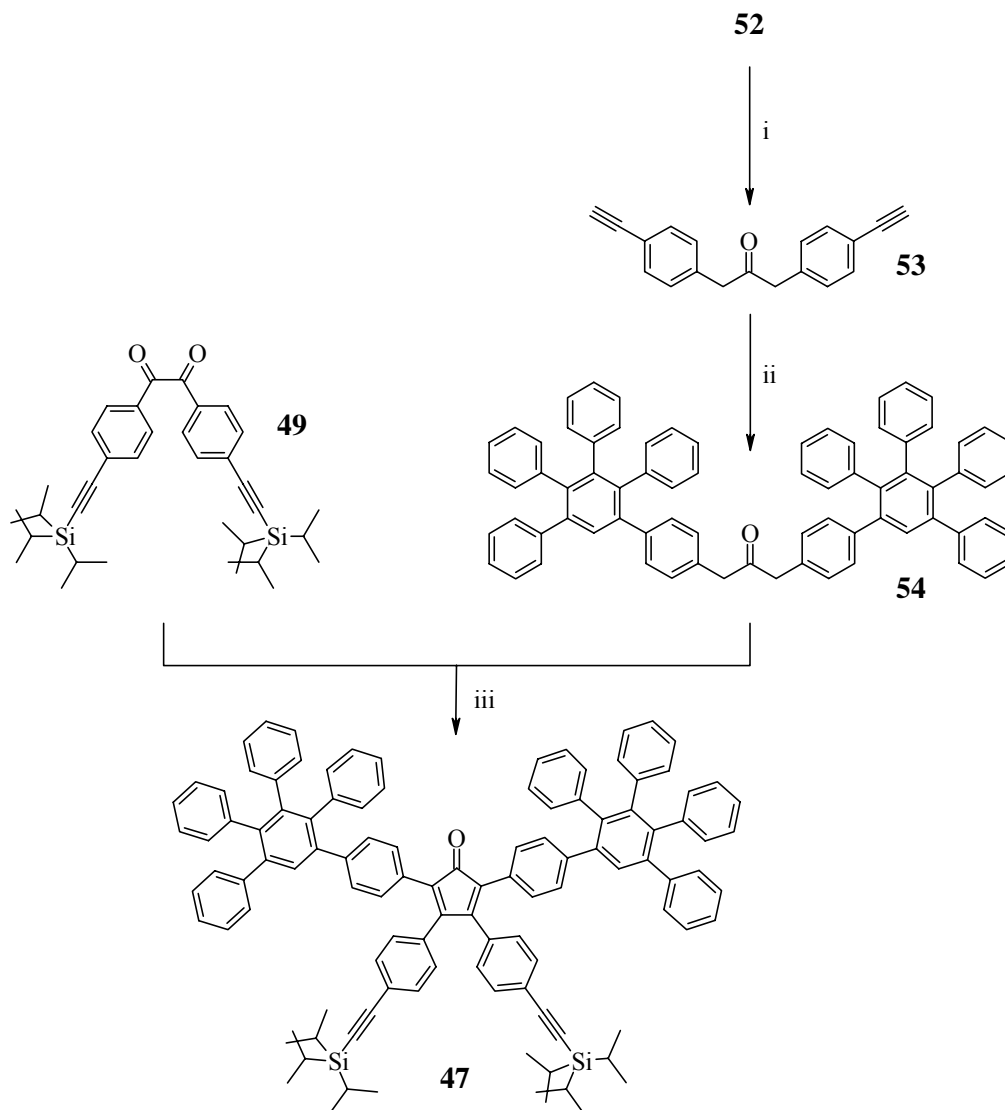


Abbildung 37 Darstellung des A₄B-Verzweigungsbausteins **7** [56]; **i**: 2 eq. TiPS-Acetylen, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, PPh₃, NEt₃/Toluol; 90°C; 89%; **ii**: Fe(CO)₅, NaOH/H₂O, PTK, CH₂Cl₂, Rückfluß, 45%; **iii**: 2 eq. TiPS-Acetylen, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, PPh₃, NEt₃/Toluol; 90°C; 55.8% **iv**: KOH, EtOH, Rückfluß, 77.5%

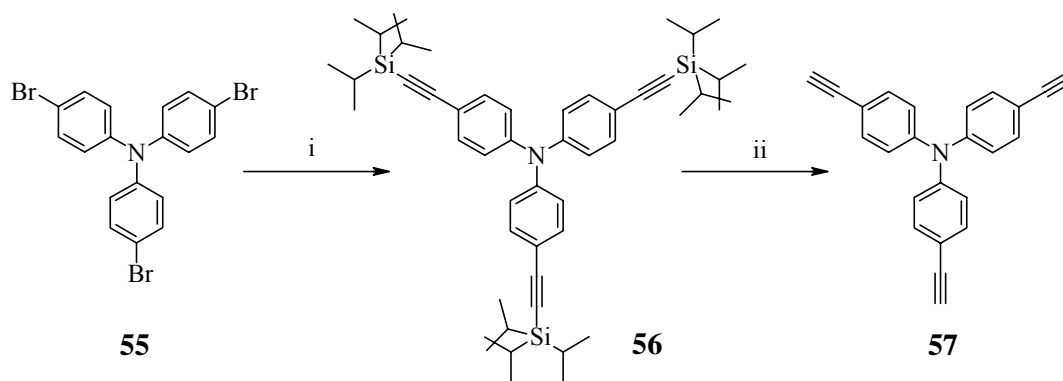
Die Modifikation des Moleküls **7** liegt darin, daß versucht wurde, die Tri-*iso*-propylsilyl-ethinylgruppen, die am Diphenylaceton sitzen, auf einer Zwischenstufe mit Tetraphenylcyclopentadienon **8** umzusetzen. Zur Darstellung des neuen Verzweigungsbausteines **47** ist eine Aktivierung der geschützten Acetylene des Diphenylacetons erforderlich, die mit Tetrabutylammoniumfluorid erfolgen kann. Für die Reaktion werden 1 Mol des Acetons **52** – gelöst in entgastem Tetrahydrofuran - mit 2 Mol Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Nach Zugabe des Tetrabutylammoniumfluorids verfärbt sich das Reaktionsgemisch rot. Die vollständige Desilylierung ist meist nach 3 bis 5 Stunden erreicht und wird mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt in wenig Dichlormethan aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält das 1,3-Di(4-ethinylphenyl)aceton **53** als einen gelben Feststoff in 98% Ausbeute. Im nächsten Schritt können die freien Acetylene am Diphenylaceton in einer *Diels-Alder*-Reaktion mit Tetraphenylcyclopentadienon **8** reagieren. Dazu ist es erforderlich, eine Mischung aus einem Äquivalent **53** und drei Äquivalenten **8** in *o*-Xylol 24 Stunden unter Rückfluß zu erhitzen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Lösungsmittelgemisch aus niedrig siedendem Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 gereinigt.

Die anschließende doppelte Aldolkondensation erfolgte nicht über die klassische Methode mit Kaliumhydroxid in Ethanol, sondern mit einer 0.8 M Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in Methanol. Die Syntheseschritte zum A₂B*-Verzweigungsbaustein **47** sind in **Abbildung 38** schematisch dargestellt.

**Abbildung 38**Synthese zum A_2B^* -Verzweigungsbaustein **47****i:** 2 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 98%; **ii:** 2 eq. **8**, *o*-Xylol, 180°C, 26%;**iii:** 1 eq. 0.8 M Bu₄NOH in MeOH, Toluol, Rfl., 72.7%

4.2.1.2. Synthese des Triphenylaminkerns

Die Synthese des acetylenfunktionalisierten Triphenylaminkerns **57** geht vom Tris(4-bromophenyl)amin **55** aus, welches kommerziell erhältlich ist. Wie die **Abbildung 39** zeigt, kann durch palladiumkatalysierte Kupplung nach Hagihara [134] mit Tri-*iso*-propylsilylacetylen und anschließender Abspaltung der Tri-*iso*-propylgruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid der Kern NPh₃(Ethinyl)₃ **57** gewonnen werden.

**Abbildung 39**Synthese des Triphenylaminkerns **57**

i: 6 eq. TiPS-Acetylen, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Toluol/NEt₃, 90°C, 72.5%; **ii:** 0.3 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 91%

Bei der *Hagihara*-Kupplung wird das dreifach *para*-bromsubstituierte Triphenylamin **55** mit Tri-*iso*-propylsilylacetylen umgesetzt. Dafür löst man in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre den Bromaromaten in einem Gemisch aus zwei Teilen Triethylamin und einem Teil Toluol. Anschließend werden, bezogen auf die mit dem Bromaromaten eingesetzten Mol Brom, 5 mol% Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid sowie 10 mol% Kupfer-(I)-iodid und Triphenylphosphin zu der Lösung gegeben. Nach Versiegeln des Schlenkkolbens mit einem Septum rührt man die Reaktionslösung zunächst 10 Minuten bei 50-60°C und spritzt dann 1 Mol Tri-*iso*-propylsilylacetylen bezogen auf ein Äquivalent Brom durch das Septum zu. Die Temperatur wird nun auf 80°C erhöht und die Reaktionslösung gerührt, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr festzustellen ist. Die Reaktionszeit liegt bei ca. 5 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird der Ansatz mit halbkonzentrierter Salzsäure und kaltgesättigter Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet und das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert. Die Ausbeute der Reaktion beträgt 72.5%.

Das auf diesem Wege dargestellte Tri-*iso*-propylsilyl-Derivat **56** kann nicht für den Aufbau der Dendrimere verwendet werden, da die sterisch anspruchsvollen Tri-*iso*-propylsilylgruppen die *Diels-Alder*-Reaktion verhindern. Durch Desilylierung mit Fluorid-Ionen bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran wird die Ethinylgruppe entschützt und ist somit für die [4+2]-Cycloaddition zugänglich. Dafür werden ein Äquivalent des geschützten Dendrimerkerns **56** und 0.3 Äquivalente Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gelöst und reagieren 12 Stunden. Der Reaktionsfortschritt kann durch Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Das aufgenommene FD-Spektrum zu Beginn der Reaktion zeigt fünf Molekülpeaks bei 317.4 g/mol, 473.5 g/mol, 629.7 g/mol und 785.9

g/mol. Der Peak bei 242.5 g/mol kann dem Tetrabutylammoniumfluorid zugeordnet werden, der bei 785.9 g/mol dem Edukt **56**. Die Masse von 317.4 g/mol entspricht dem gewünschten entschützten Acetylen-Kern **57**. Die Peaks bei 473.5 g/mol und 629.7 g/mol sind den teilgeschützten Triphenylaminkernen **68** und **69** zuzuordnen. Mit Zunahme der Reaktionsdauer nehmen die Peaks des Edukts und der teilentschützten Produkte ab, und man erhält das vollständig entschützte Produkt **57**. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Zu beachten ist, daß Wasser Spuren die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch reduzieren und es daher sinnvoll ist, in trockenen Lösungsmitteln zu arbeiten. Die Ausbeute der Reaktion beläuft sich auf 91%. Die **Abbildung 40** zeigt die FD-Spektren **a)** 30 Minuten nach Start der Reaktion und **b)** nach Beendigung der Reaktion und erfolgter Aufarbeitung. Der ungeschützte Kern **57** ist für den Aufbau von Dendrimeren aktiviert und wird für den Aufbau derselben genutzt.

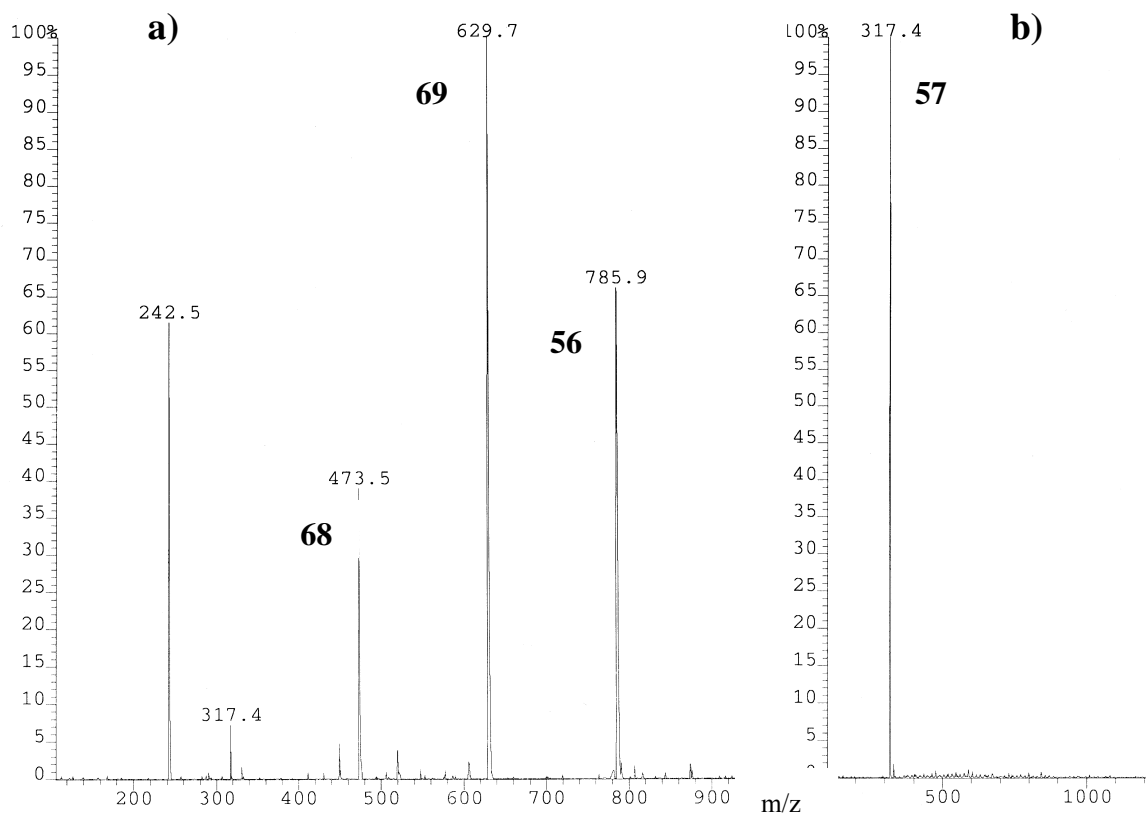


Abbildung 40 a) FD-Massenspektrum des Triphenylaminkerns **57** aus der Reaktionslösung nach 30 Minuten Reaktionszeit. Neben dem gewünschten Signal enthält das Spektrum Signale der teilgeschützten Kerne **68** und **69** sowie des Edukts **56**; b) FD-Massenspektrum des Triphenylaminkerns **57** nach Beendigung und Aufarbeitung der Reaktion

4.2.1.3. Synthese der Triphenylamin-Dendrimere

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Synthese des acetylenfunktionalisierten Kernbausteins **57** beschrieben. Der Aufbau der Polyphenylendendrimere erfolgt über die *Diels-Alder*-Reaktion. In dieser [4+2]-Cycloaddition reagiert die Acetylenkomponente als Dienophil mit einem Cyclopentadienon des Typs **6**, **7**, **8** oder **12**, das als Dien fungiert.

Die Synthese des Kern $\text{NPh}_3(\text{Ethynyl})_3$ **57** mit Tetraphenylcyclopentadienon **8** führt zu einem Dendrimer der ersten Generation **58**. Die Reaktion des Kerns mit dem Terminierungsreagenz **12** dagegen liefert das Dendrimer der zweiten Generation **59**. Da beide Cyclopentadienon-Derivate keine Acetylunguppen aufweisen, ist nach ihrer Verwendung kein weiteres Dendrimerwachstum möglich. In **Abbildung 41** ist die Synthese der beiden Dendrimergenerationen gezeigt.

Bei der Reaktion zum G1-Dendrimer **58** reagiert das Kernmolekül **57** mit einem 6fachen Überschuß an Tetraphenylcyclopentadienon **8**. Beide Reaktionskomponenten werden dafür in einem ausgeheizten Schlenkkolben in entgastem *o*-Xylol gelöst und 24 Stunden bei 180°C unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in Pentan getropft, wobei das Rohprodukt ausfällt. Das im Überschuß dazugegebene Cyclopentadienon **8** bleibt dabei vollständig in Lösung. Durch wiederholtes Auflösen des Filterkuchens in wenig Dichlormethan und Ausfällen in Pentan wird das analysenreine Dendrimer **58** in 90% Ausbeute als weißer Feststoff erhalten.

Für den Aufbau der zweiten Dendrimergeneration nutzt man vergleichbare Reaktionsbedingungen, wie für die *Diels-Alder*-Reaktion zum G1-Dendrimer **58**. Ebenfalls vom Kernmolekül **57** ausgehend erfolgt jetzt die Umsetzung mit dem Dien **12**. Nach der Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Petrolether/Dichlormethan-Gemisch als Eluent wird das Produkt **59** als weißer Feststoff in 75% Ausbeute erhalten.

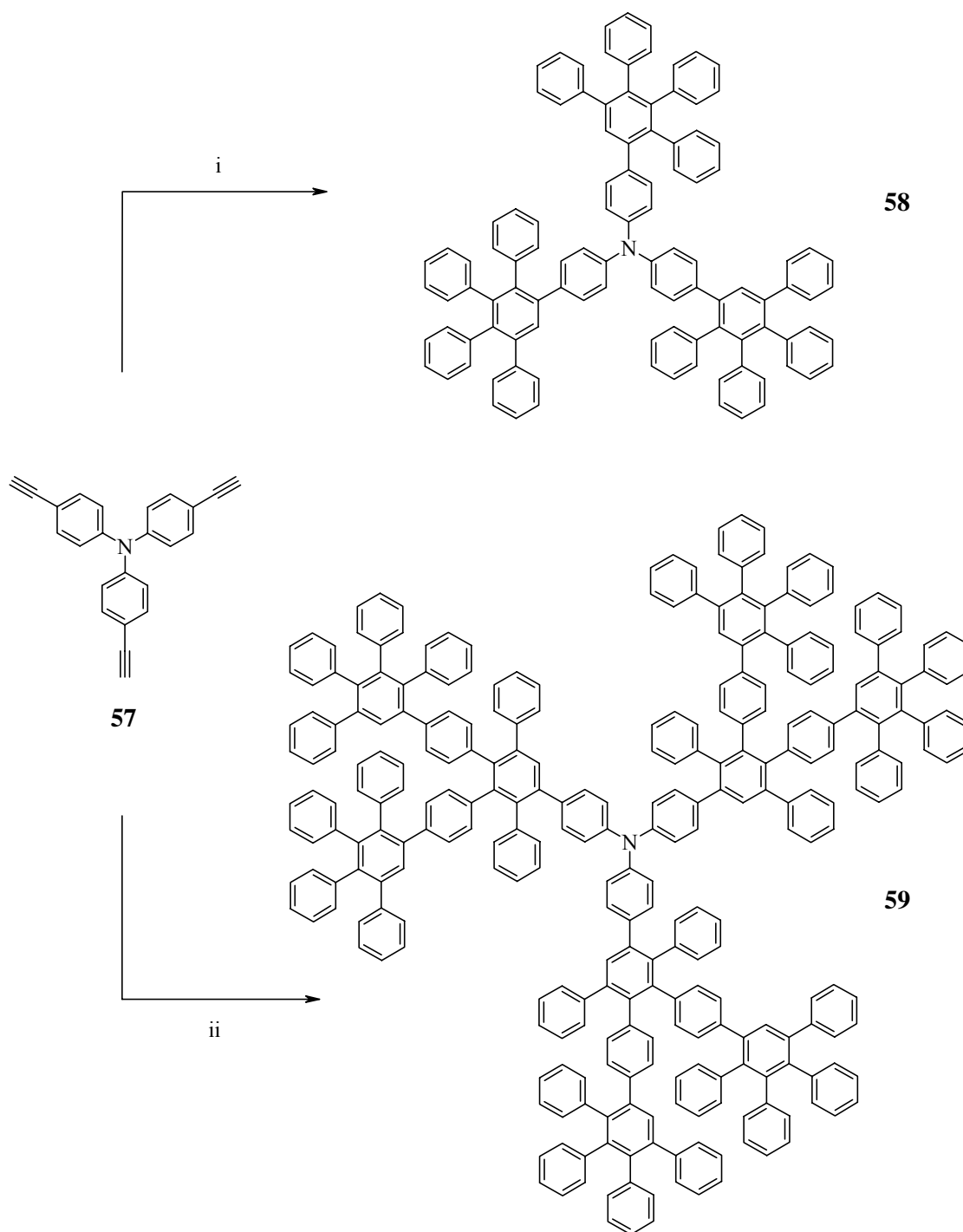


Abbildung 41 Synthese der Dendrimere $\text{NPh}_3\text{G1}(-\text{H})_6$ **58** und $\text{NPh}_3\text{G2}(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **59**
i: 6 eq. **8**, *o*-Xylol, 180°C, 91.6%; **ii:** 6 eq. **12**, *o*-Xylol, 180°C, 74.2%

Dagegen liefert die Synthese des Triphenylaminkerns **57** mit den A_2B -Baustein **6** das Hexa(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-G1-Dendrimer **60**. Die Reaktion mit dem A_4B -Baustein **7** führt zum Dendrimer der ersten Generation mit zwölf geschützten Acetyleneinheiten **62**. Nach der Desilylierung zu **61** und **63** sind die Moleküle für einen weiteren Dendrimeraufbau

aktiviert. Die Reaktion zu **60** und **62** erfolgt unter entsprechenden Bedingungen wie für die Synthese zum G1-Dendrimer **58**. Statt der Terminierungsreagenzien **8** und **12** setzt man nun den Kern **57** in einer *Diels-Alder*-Reaktion mit sechs Äquivalenten des A₂B- bzw. A₄B-Bausteins um. Die Rohprodukte werden durch Fällen der Reaktionsmischung aus Ethanol und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Der zweite Reinigungsschritt ist notwendig, da die Verzweigungsbausteine **6** und **7** in Ethanol nur eine geringe Löslichkeit aufweisen und deshalb mit den Dendrimeren ausfallen.

Nach der Abspaltung der TiPS-Gruppen ist ein Aufbau einer weiteren Dendrimergeneration möglich. Die Entschützung erfolgt analog wie für die Aktivierung des Kernmoleküls **57**. Für die Reaktion zum Hexaethinyl-G1-Dendrimer **61** werden 0.6 Äquivalente Tetrabutylammoniumfluorid pro Dendrimer **60** eingesetzt. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich sehr gut dünnschichtchromatographisch detektieren. Für die chromatographische Reinigung wird Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Nach der Aufarbeitung fällt das „aktivierte“ Hexaethinyl-G1-Dendrimer **61** in über 95% Ausbeute an (**Abbildung 42**).

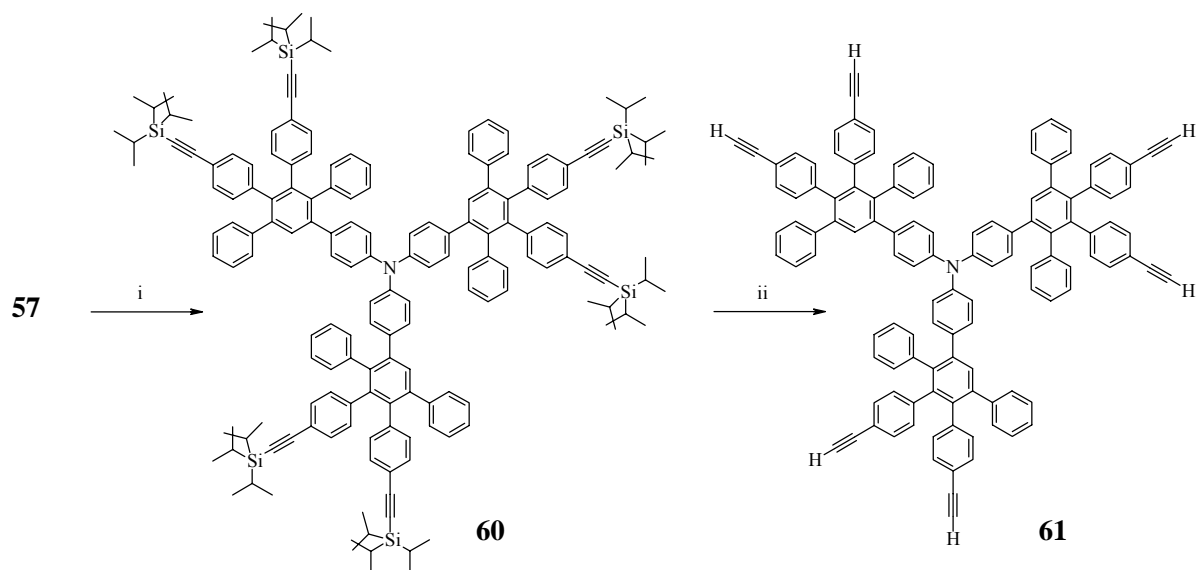


Abbildung 42 Synthese des Dendrimers NPh₃G1(A₂B)(Ethinyl)₆ **61**; **i**: 6 eq. Dien **6**, *o*-Xylol, 180°C, 75.1%; **ii**: 0.6 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 96.8%

Für die Aktivierung der Acetylengruppen des Dendrimers **62** besteht der Unterschied in der Menge der Zugabe an Fluoridsalz. Da 12 TiPS-Gruppen abzuspalten sind, werden 24 Äquivalente Tetrabutylammoniumfluorid zur Desilylierung verwendet.

Nachdem die Ethinylgruppen für die *Diels-Alder*-Reaktion aktiviert wurden, werden mit dem Cyclopentadienon **8** die zweiten Dendrimergenerationen aufgebaut. Dabei wird analog zum Aufbau des G1-Dendrimers **58** verfahren, mit dem Unterschied, daß 12 bzw. 24 Äquivalente

des Diens **8** eingesetzt werden. Für die Reaktion zum Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **64** wird im Unterschied zu den vorherigen Synthesen zu den Molekülen **58** und **59** in Diphenylether bei 200°C synthetisiert. Um Spuren von Diphenylether zu beseitigen, ist eine säulenchromatographische Aufarbeitung notwendig. Bei *o*-Xylol als Reaktionsmedium kann dagegen nach Konzentration des Reaktionsansatzes das Produkt meist durch einfaches Ausfällen analysenrein erhalten werden. So wird das Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **59** durch Ausfällen aus Pentan erhalten. Die Synthese zum unsubstituierten Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **64** ist in **Abbildung 43** dargestellt.

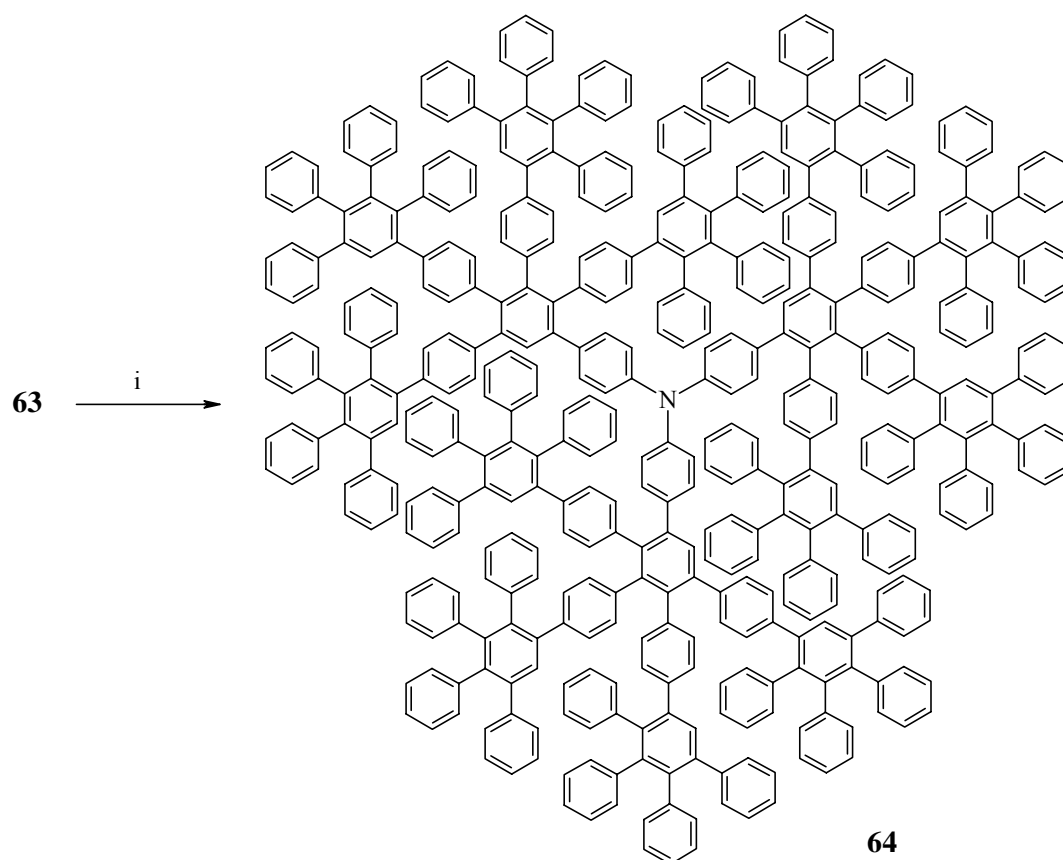


Abbildung 43 Divergente Synthese zum Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **64**
i: 18 eq. **8**, Diphenylether, 200°C , 84.7%

Wie die Beschreibung der Synthesen zeigt, ist das Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **59** auf zwei Wegen zugänglich. Während die konvergente Syntheseroute nach einem Schritt das Dendrimer liefert, sind bei der divergenten drei Reaktionsstufen notwendig. Das Produkt wird über beide Syntheserouten in Ausbeuten von 75% als weißer Feststoff erhalten.

Auch das Dendrimer **64** ist über zwei Syntheserouten zugänglich. Neben der schon beschriebenen Reaktion führt auch die Verwendung des modifizierten A_2B^* -Bausteins **47** zum Ziel. Für die Darstellung des Dendrimers **64** kommt statt des A_4B -Bausteins **7** unter gleichen Synthesebedingungen der A_2B^* -Baustein **47** zum Einsatz. Das erhaltene Dendrimer $NPh_3G1(A_2B^*)(Ethynyl-TiPS)_6$ **65** wird anschließend mit Tetrabutylammoniumfluorid entschützt. Die Rohprodukte werden durch Fällen der Reaktionsmischung aus Ethanol und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Die Umsetzung des „aktivierten“ Dendrimers $NPh_3G1(A_2B^*)(Ethynyl)_6$ **66** mit Tetraphenylcyclopentadienon **8** gibt des G2-Dendrimer **64** (**Abbildung 44**).

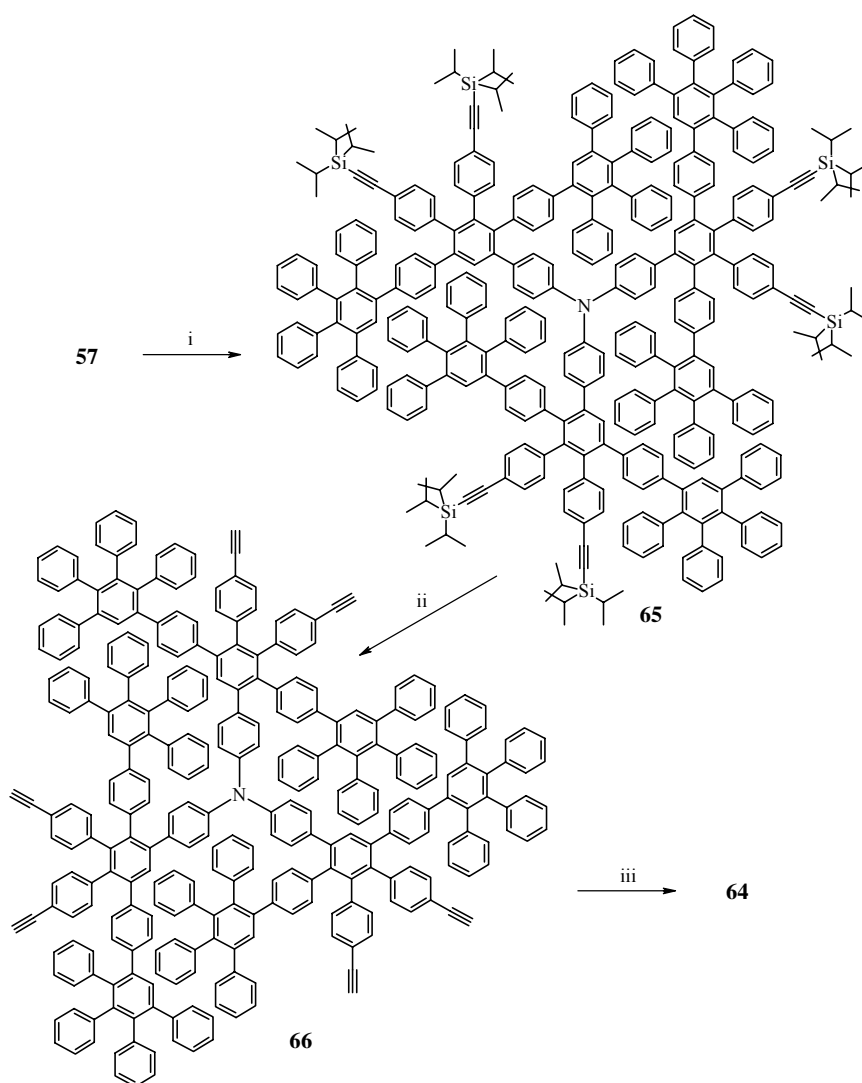


Abbildung 44 Darstellung des Dendrimers **64** durch Einsatz des A_2B^* -Bausteins **47**
i: 4 eq. A_2B^* -Baustein **47**, Diphenylether, 88.9%; **ii:** $n\text{-Bu}_4\text{NF}$, THF, 91%; **iii:** 12 eq. **8**, Diphenylether, 88.3%

Die dritte Dendrimergeneration läßt sich durch die Umsetzung von $\text{NPh}_3\text{G1}(\text{A}_2\text{B})(\text{Ethynyl})_6$ **61** mit dem Terminierungsreagenz **12** synthetisieren. Hierbei wird eine Kombination von divergenter und konvergenter Synthese verwendet.

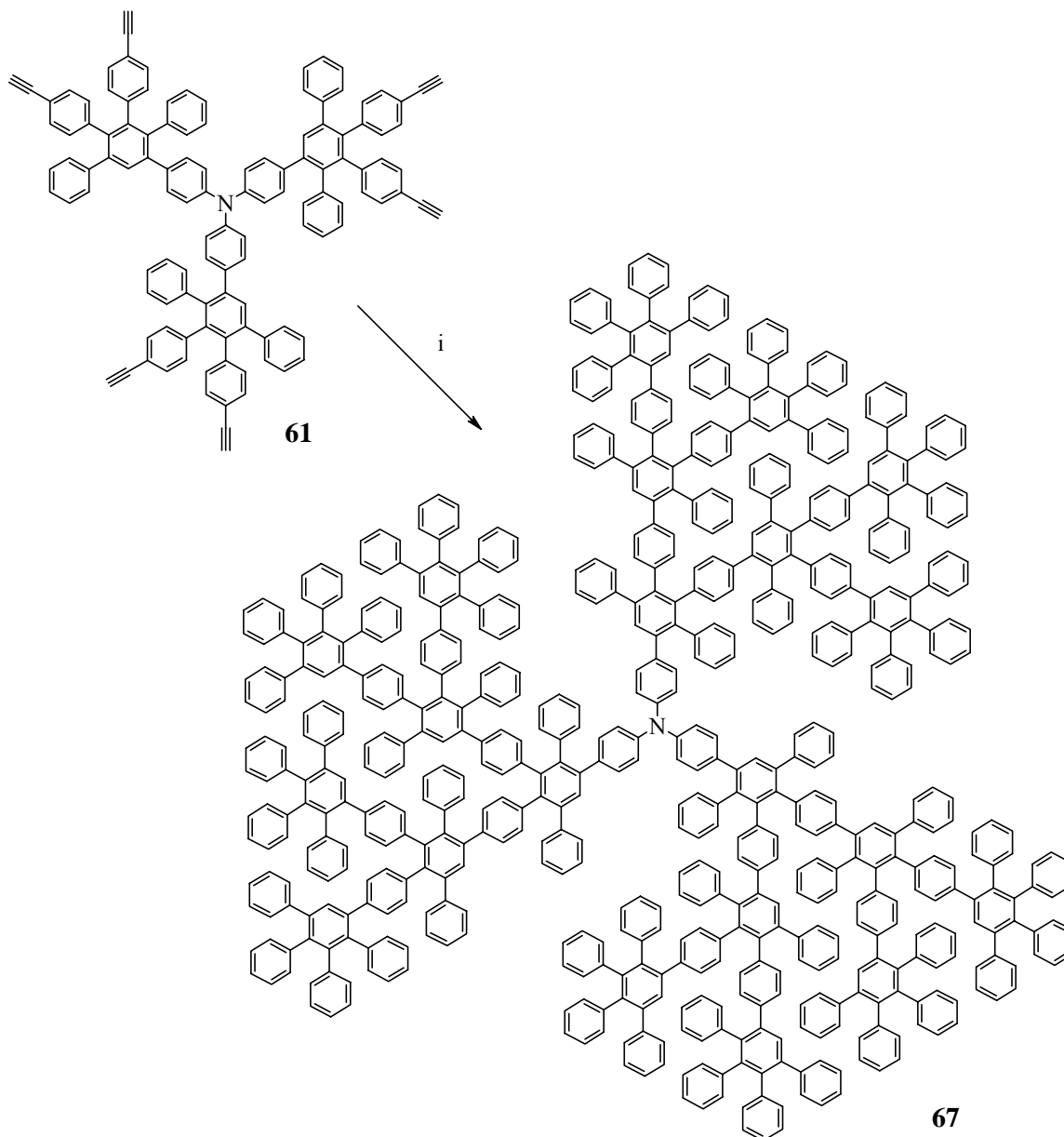


Abbildung 45 Synthese des G₃-Dendrimers **67**; **i**: 9 eq. **12**, *o*-Xylol, 180°C, 61%

Ausgehend von dem in der divergenten Synthese hergestellten Hexaethynyl-G₁-Dendrimer **61** wird mit dem Cyclopentadienon-Derivat **12**, welches zwei dendritische Lagen erzeugt, das G₃-Dendrimer **67** synthetisiert. Das Dien **12** wird in einem 12fachen Überschuß eingesetzt und der Ansatz 3 Tage in *o*-Xylol unter Rückfluß erhitzt. Die Aufreinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie an Kieselgel liefert $\text{NPh}_3\text{G}_3(\text{A}_2\text{B})(\text{-H})_{24}$ **67** in einer Ausbeute von 60%. In **Abbildung 45** ist die kombinierte Reaktionsroute zum G₃-Dendrimer **67**

dargestellt. Das Dendrimer der dritten Generation mit Triphenylaminkern **67** ist prinzipiell auch über die divergente Syntheseroute zugänglich. Da aber hierbei mehrere Syntheseschritte notwendig sind, wurde dieser Weg in der Arbeit nicht besprochen. Die kombinierte Syntheseroute hat zudem den Vorteil, daß aufgrund der höheren Massendifferenz bei unvollständiger Reaktion das Produkt säulenchromatographisch besser gereinigt werden kann.

4.2.2. Charakterisierung der Dendrimere mit Triphenylaminkern

4.2.2.1. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung

Die NMR-Spektroskopie und auch die Massenspektrometrie eignen sich gut zur Charakterisierung von Dendrimeren. Diese Methoden werden in der Organischen Chemie wie auch in der Polymerchemie genutzt und geben Auskunft über Reinheit und Strukturdefiniertheit von Makromolekülen.

Die Dendrimere **58**, **59**, **64** und **67** weisen in organischen Solventien eine sehr gute Löslichkeit auf, was ihre Charakterisierung erleichtert. Die NMR-Spektren der Triphenylamin-Dendrimere wurden in deuteriertem Dichlormethan oder THF- d_8 aufgenommen, weil die Signale dieser Lösungsmittel nicht mit den Signalen der zu Polyphenylen-Dendrimere überlappen. Exemplarisch soll hier das ^1H -NMR-Spektrum des G2-Dendrimers **59** diskutiert werden (**Abbildung 46**).

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **59** zeigt drei Singulets, die im Vergleich zu allen anderen Signalen um mehr als ca. 0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Dieses Phänomen konnte F. MORGENROTH erstmals im Fall seiner auf einen Tetraphenylmethan-Kern beruhenden Dendrimere beobachten [70]. Diese Signale können den Protonen H_c , H_d und H_e an den zentralen Benzolringen der Pentaphenylbenzoleinheiten des Dendrimers zugeordnet werden und spiegeln zugleich dessen Generation wieder. Im Falle des G1-Dendrimers **58** erscheint nur ein Singulett im ^1H -NMR-Spektrum. Die **Abbildung 46** zeigt das NPh_3 -Dendrimer der zweiten Generation **59**, und man sieht die oben schon erwähnten drei Singulets bei $\delta = 7.50$ ppm, $\delta = 7.45$ ppm und $\delta = 7.40$ ppm im Spektrum. Der am stärksten tiefelfeldverschobene Peak H_c repräsentiert die erste und die beiden anderen Singulets die zweite Dendrimerschale. Weiterhin sind im Spektrum ein breites Multiplett bei $\delta = 7.10$ ppm und ein weiteres in einem Bereich von $\delta = 6.94$ bis $\delta = 6.66$ ppm zu sehen. Diese Signale sind den

aromatischen Protonen der Dendrimerschale zuzuordnen. Als zwei Dubletts bei $\delta = 6.52$ ppm und $\delta = 6.47$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 8.17$ Hz treten die aromatischen Protonen H_a und H_b der Triphenylaminstruktur in Erscheinung. Aufgrund der Umhüllung durch die Dendrimerschale sind die Dubletts im Vergleich zu den Triphenylaminkernen **56** und **57** zu höherem Feld verschoben.

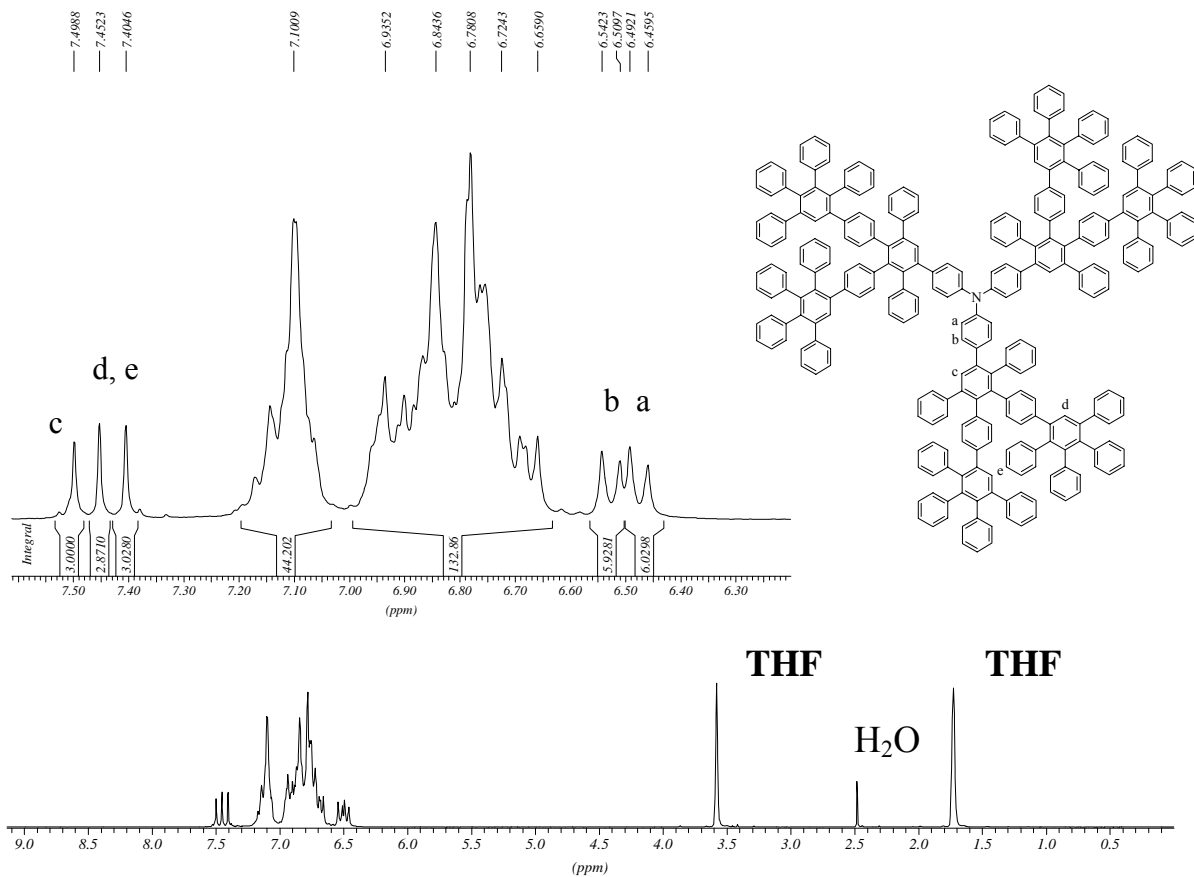


Abbildung 46 ^1H -NMR-Spektrum vom G2-Dendrimer **59**

Mit steigender Generationenzahl nimmt die Anzahl der aromatischen Signale zu, und die Peaks im Bereich zwischen $\delta = 7.2$ und 6.6 ppm verlieren immer mehr an Struktur. Die Intensitätsverhältnisse zwischen Einzelpeaks und den Absorptionen im aromatischen Bereich stimmen aber genau mit den berechneten Intensitätsverhältnissen überein.

Die TiPS-funktionalisierten Dendrimere **60** und **62** haben neben den aromatischen Protonabsorptionen noch gut aufgelöste Signale durch die Protonen der TiPS-Gruppe im aliphatischen Bereich um $\delta = 1.1$ ppm. Den ethynylfunktionalisierten Dendrimeren **61** und **63** kann man zudem eindeutig die Acetylenprotonen im Bereich von $\delta = 3.0$ ppm zuordnen.

Bei der Charakterisierung der Triphenylamin-Dendrimere mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie können nicht alle Resonanzen vollständig zugeordnet werden, da viele Signale überlappen. In der Regel ist nur eine Zuordnung des Kohlenstoff-Atoms möglich, das in direkter Nachbarschaft zum Stickstoff steht. Ähnlich wie bei der ^1H -NMR-Spektroskopie kann man bei den TiPS-Ethynyl- bzw. ethynylfunktionalisierten Dendrimeren den Funktionalitäten die Resonanzen zuordnen.

Die Signalüberlappung bei größeren Dendrimeren erschwert die Auswertung der NMR-Spektren. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Molekülmasse und zur Überprüfung der Reinheit der Kaskadenmoleküle bietet die Massenspektrometrie [135]. Für die Charakterisierung der Kern- und Verzweigungsbausteine eignet sich am besten die FD-MS („Field-Desorption-Mass-Spectrometry“). Ebenso lassen sich die Massen kleiner Dendrimere bis 3500 g/mol damit bestimmen. Für das Messen von Polyphenylendendrimeren mit hohen Molekülmassen bietet die MALDI-TOF-MS („Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation-Time-of-Flight-Mass-Spectrometry“) eine gute Möglichkeit.

Die massenspektrometrische Analyse des G1-Dendrimers **58** nach der FD-Methode zeigt ein Masse/Ladung-Verhältnis (m/z) von 1387 g/mol. Für die Zusammensetzung des Moleküls $\text{NPh}_3\text{G1}(-\text{H})_6$ ($\text{C}_{108}\text{H}_{75}\text{N}$) erwartet man einen Molekülpeak von 1386 g/mol. Die Abweichung liegt innerhalb des Fehlerbereichs des Massenspektrometers. Das FD-Spektrum (**Abbildung 47**) zeigt nur ein Signal, d.h. es kam zu einer vollständigen Umsetzung von Kern **57** und Cyclopentadienon **8**.

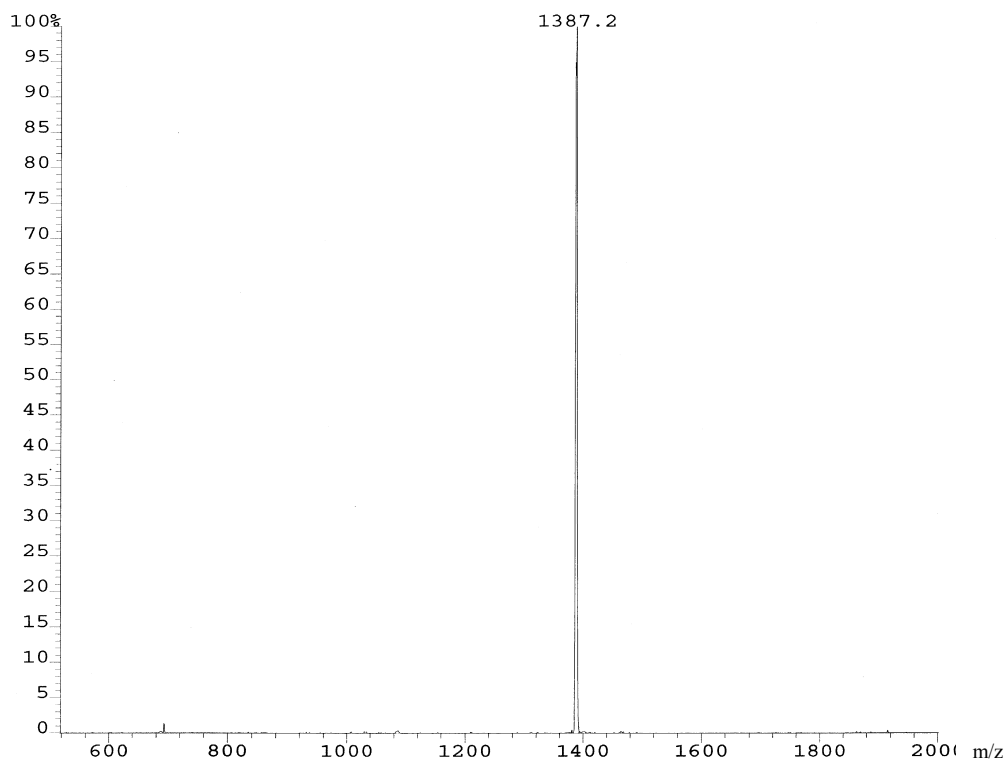


Abbildung 47 FD-Spektrum vom G1-Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G1}(-\text{H})_6$ **58**

Im Fall des Dendrimers $\text{NPh}_3\text{G2}(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **64** liegt das berechnete Molekulargewicht bei 5952.74 g/mol für die Zusammensetzung $\text{C}_{468}\text{H}_{315}\text{N}$. Für die FD-Methode liegt das Molekulargewicht außerhalb des kalibrierten Bereichs, und die Auswertung muß mit Hilfe der MALDI-TOF-Methode erfolgen. Das erhaltene Massenspektrum (**Abbildung 48**) zeigt ein Signal bei 5946.63 g/mol. Das Spektrum von **64** zeigt neben dem Produktsignal nur noch den niedermolekularen Matrixanteil bis $m/z = 1000$ g/mol.

Die Massenspektrometrie ist neben der Charakterisierung der Dendrimere ein wichtiges Hilfsmittel für die Reaktionskontrolle. So zeigt schon das in **Abbildung 40a** dargestellte FD-Spektrum - aufgenommen 30 Minuten nach Reaktionsbeginn -, die verschiedenen teilgeschützten Produkte, die vom Eduktsignal eine Massendifferenz von 156 g/mol haben. Die Differenz entspricht der Masse der Tri-*iso*-propylsilyl-Schutzgruppe. Mit Zunahme der Reaktionszeit und Aufnahme weiterer Spektren ist die Abnahme bzw. das Verschwinden des Eduktsignals **56** und die der teilentschützten Kerne **68** und **69** zu beobachten. Die vollständige Desilylierung ist erreicht, wenn in dem Spektrum nur noch das Produktsignal **57** bei 317.4 g/mol detektiert wird.

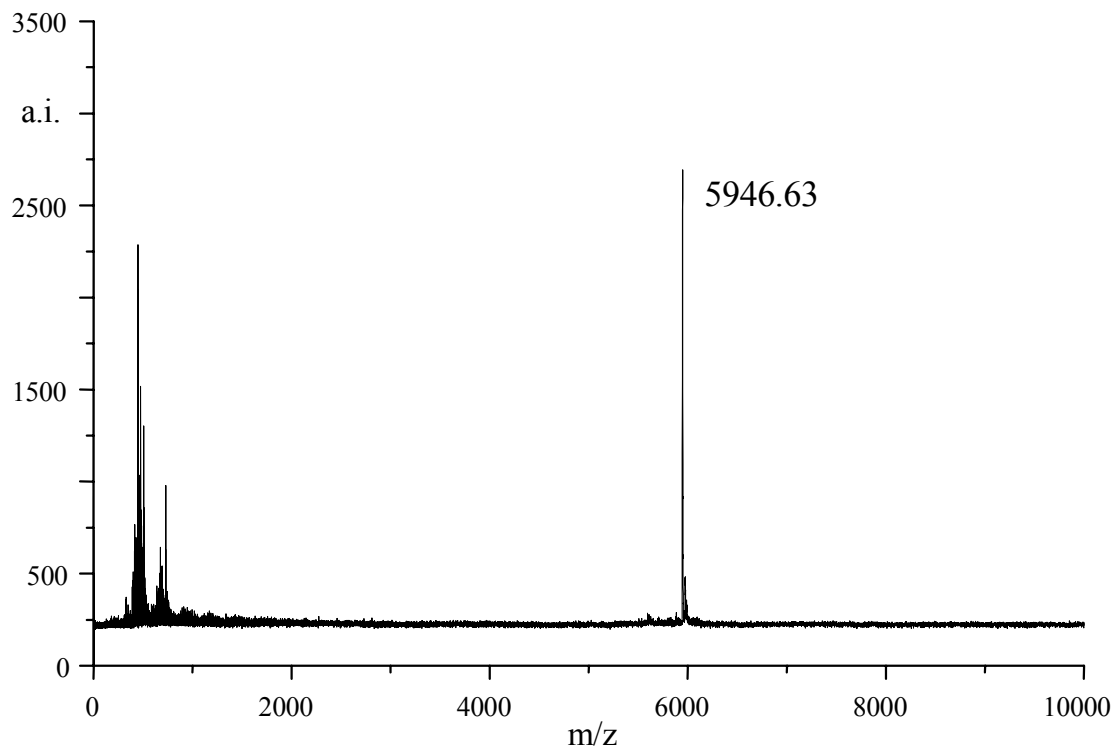


Abbildung 48 MALDI-TOF-Massenspektrum von Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **64** (Dithranol, ohne Salz)

Vor allem bei den Synthesen von höhermolekularen Dendrimeren, z.B. $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **64** mit Reaktionszeiten über mehrere Tage, ist die MALDI-TOF-Massenspektrometrie ein wichtiges Hilfsmittel, um das Ende der Reaktion nachzuweisen.

Die Addition des Tetraphenylcyclopetadienons **8** und die Eliminierung einer Kohlenmonoxidgruppe, wie es bei der Reaktion zu **64** der Fall ist, bewirken eine Gewichtszunahme von 356 g/mol. Diese Massendifferenz ist im MALDI-TOF-Spektrum sichtbar und gibt Aufschluß über die Vollständigkeit der Reaktion. Da im Spektrum in **Abbildung 48** keine unter- bzw. überreagierte Spezies auftreten, fand ein völlig defektfreier Angriff von **8** an die Ethinylfunktionen von **63** statt.

4.2.2.2. *Optische Eigenschaften der unsubstituierten Triphenylamin-Dendrimere*

Die optische Charakterisierung der NPh_3 -Dendrimere **58**, **59**, **64** und von Triphenylamin **TPA** als nichtdendronisiertes Redoxzentrum soll den Einfluß der dendritische Umgebung auf das zentrale Redoxzentrum zeigen. Daher wurden die Absorptions- und die Emissionsspektren der oben genannten Verbindungen in Dichlormethan gemessen.

Die Absorption im Bereich um 340 nm wird durch den zentralen Triphenylaminkern hervorgerufen, die kurzwelligere Komponente rührt hauptsächlich von der Absorption des Polyphenylengerüsts her. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen Dendron- und Triphenylamin-Absorption steigt dabei zu hohen Generationen hin an, wie in **Abbildung 49** deutlich wird.

Will man nun den Einfluß der dendritische Umgebung auf das zentrale Redoxzentrum untersuchen, muß man die Dendrimere **58**, **59** und **64** mit dem Triphenylamin **TPA** vergleichen. Das Absorptionsspektrum des **TPA** in Dichlormethan zeigt ein Maximum bei 300 nm. Die Absorptionsbanden der Dendrimere **58** und **59** sind um ca. 45 nm bathochrom verschoben. Zwischen den beiden Dendrimeren ist kein Unterschied im Absorptionsmaximum des Triphenylaminskerns zu beobachten. Dagegen verzeichnet das Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **53** eine bathochrome Verschiebung um weitere 53 nm gegenüber dem nicht dendronisiertem Triphenylamin **TPA**. Der starke Anstieg der Dendronabsorption in der Region um 250 nm im Gegensatz zur gleichbleibenden Triphenylamin-Absorption kann mit der unterschiedlichen Anzahl von Phenylringen erklärt werden, die die unterschiedlichen Dendrimere haben. Das G1-Dendrimer **58** enthält 18 Benzoleinheiten, wohingegen die G2-Dendrimere **59** und **64** 48 bzw. 78 Phenylringe pro Triphenylaminkern aufweisen.

Derselbe Trend, der für die Absorptionsspektren beobachtet wird, nämlich fast identische Spektren aller Verbindungen in Dichlormethan und eine bathochrome Verschiebung der dendronisierten Verbindungen tritt auch bei den Emissionsspektren auf (**Abbildung 50**).

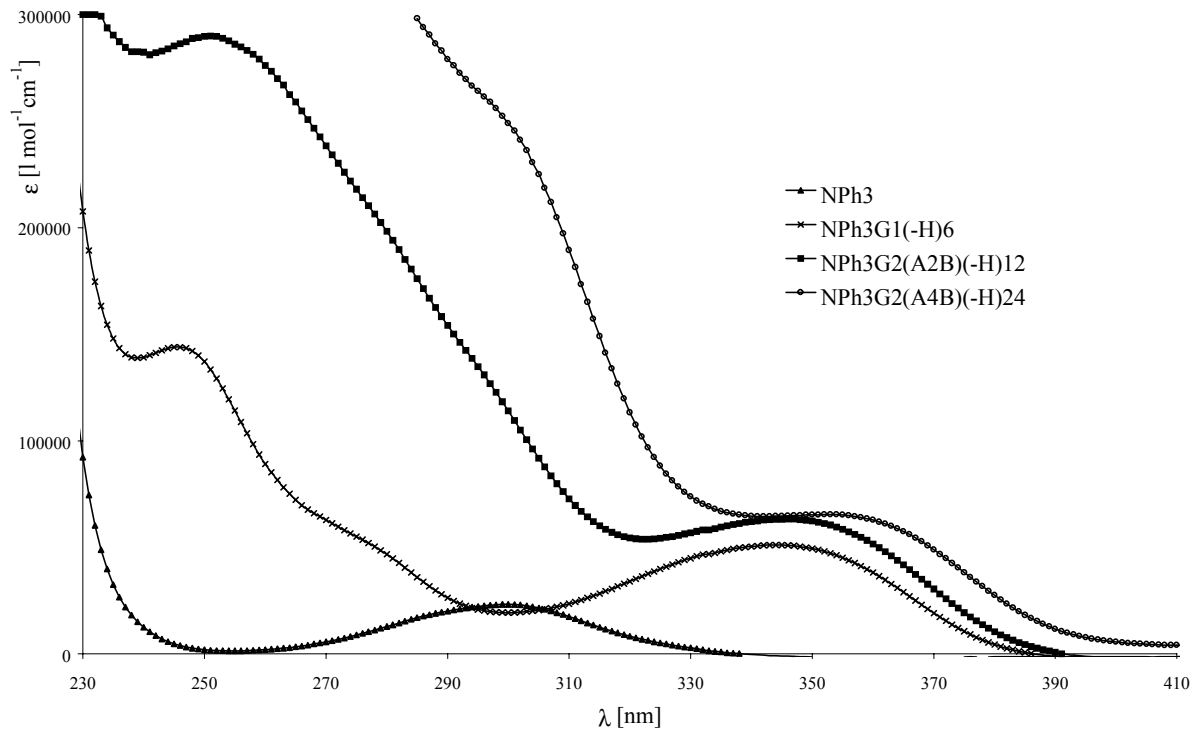


Abbildung 49 Absorptionsspektren der NPh₃-Dendrimere (10^{-5} M in CH₂Cl₂)

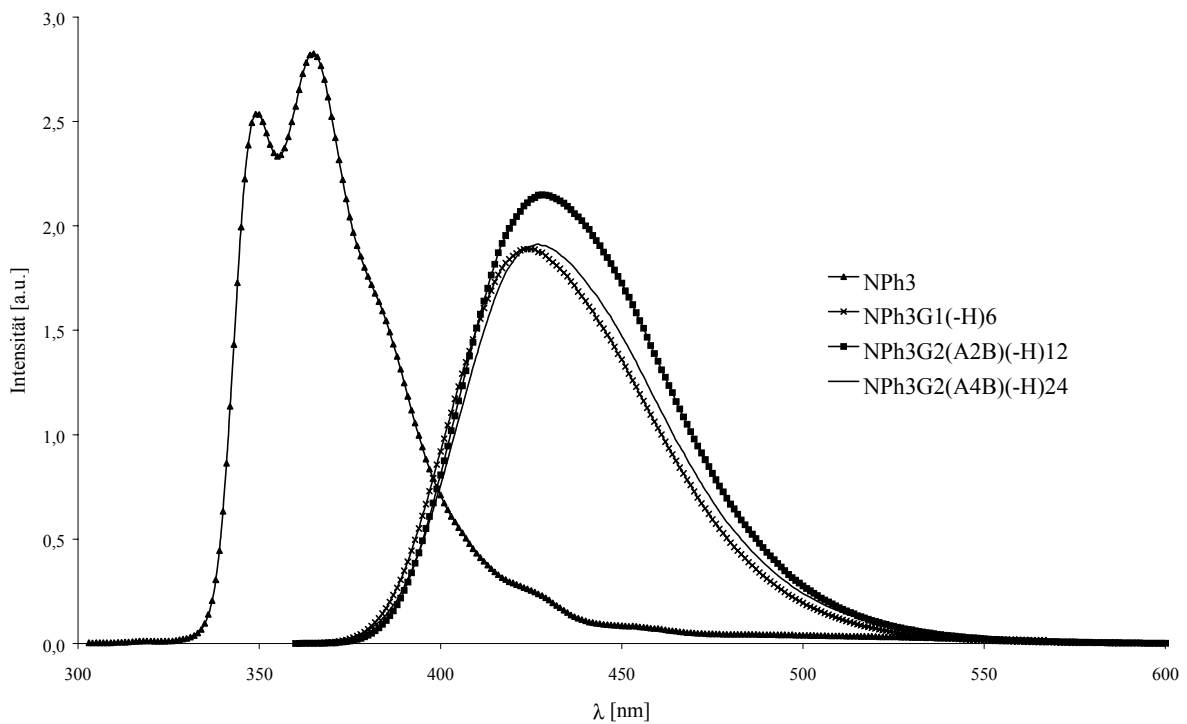


Abbildung 50 Emissionsspektren der NPh₃-Dendrimere **58**, **59** und **64** sowie des Triphenylamins **TPA** in Dichlormethan

Die photophysikalischen Daten der NPh₃-Dendrimere aus den Absorptions- und Emissionsspektren sind in **Tabelle 14** noch einmal zusammengestellt. Es hat sich gezeigt, daß sich die Intensitätsverhältnisse der Emission nicht mit der Variation der Umgebung des Redoxzentrums ändern. Das bedeutet, daß kein Energietransfer zwischen den Polyphenylen-Dendronen und dem zentralen Triphenylaminkern stattfindet. Die verdrillten Benzolringe der Hülle stellen demnach selbst keine chromophoren Gruppen dar. In den Dendrimeren ist also das Redoxzentrum durch eine redoxchemisch inerte, aber sterisch perfekt definierte Schale umhüllt.

Tabelle 14 Photophysikalische Daten der NPh₃-Dendrimere und von Triphenylamin

Dendrimer	Absorptionsmaximum [nm] (CH ₂ Cl ₂)	Fluoreszenzmaximum [nm] (CH ₂ Cl ₂)
NPh ₃ (TPA)	300	350; 365
NPh ₃ G1(-H) ₆ (58)	344	424
NPh ₃ G2(A ₂ B)(-H) ₁₂ (59)	346	428
NPh ₃ G2(A ₄ B)(-H) ₂₄ (64)	352	427

Im nächsten Kapitel sollen die cyclovoltammetrischen Ergebnisse diskutiert werden. Die Cyclovoltammetrie kann Antworten auf die Frage geben, wie der Elektronentransfer zwischen Elektrode und Kern-Schale-Redoxsystems mit Änderung der Dendrimerhülle beeinflusst wird.

4.2.3. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an den Triphenylamin-Dendrimeren

Bei den vorgestellten Dendrimeren mit Triphenylaminkern handelt es sich um redoxaktive Systeme. Eine Analysemethode zur Ermittlung elektrochemischer Eigenschaften ist die Cyclovoltammetrie (CV) (oder auch cyclische Voltam(pero)metrie). Sie wird auch als „elektrochemische Spektroskopie“ [136] bezeichnet, da sie in der Lage ist, mit einfachen diagnostischen Kriterien und einer, je nach Anspruch, leicht zugänglichen Meßtechnik die charakteristischen Redox Eigenschaften eines elektroaktiven Systems zu ermitteln. Neben der Bestimmung von thermodynamischen Oxidations- bzw. Reduktionspotentialen sind ebenso Aufschlüsse über elektrochemische Reaktionsmechanismen als auch über die Kinetik von heterogenen und homogenen Elektronentransferschritten möglich.

Im folgenden soll kurz auf die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Cyclovoltammetrie eingegangen werden. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme kann anhand von einfachen diagnostischen Kriterien erfolgen. Sie liefern bereits eine Vielzahl von Informationen über die elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Spezies [137, 138]. Nach den allgemeinen Erläuterungen werden die Untersuchungsergebnisse zu den Dendrimeren mit Triphenylaminkern diskutiert und mit der Literatur verglichen.

4.2.3.1. Experimentelle und theoretische Grundlagen der CV

In der Cyclovoltammetrie wird eine Dreielektrodenanordnung von Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode, die in einen ruhenden Elektrolyten eintauchen, bevorzugt [139, 140]. Arbeits- und Gegenelektrode bestehen gewöhnlich aus inerten Materialien wie z.B. Platin, Gold oder Quecksilber, wogegen als Referenzelektrode meist Kalomel- oder Silber/Silberchlorid-Elektroden Verwendung finden. Für das Messen organischer Systeme wird oft ein einfacher Silberdraht als universelle „Quasireferenz“ eingesetzt. Das Potential dieses Drahtes ist allerdings nicht stabil, da die geringe Anzahl an potentialbestimmenden Silberionen bei Konzentrationsschwankungen einen hohen Einfluß ausübt. Dieser Effekt führt zu der Notwendigkeit der nachträglichen Kalibrierung der Cyclovoltammogramme auf den in der Literatur häufig verwendeten Standardpotentialwert der SCE-Referenz. Als Kalibrier-substanz eignen sich Metallocene (z.B. Ferrocen oder Cobaltocen), in denen das zu oxidierende bzw. reduzierende Metallzentrum durch die Cyclopentadienidringe weitgehend von Elektrolyteinflüssen abgeschirmt wird und daher in jedem Elektrolyt das gleiche Potential gegenüber der SCE-Elektrode besitzt (Oxidation des Ferrocens: 310 mV vs. SCE; Reduktion des Cobaltoceniumkations: -1040 mV vs. SCE) [141].

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die experimentelle Durchführung der Cyclovoltammetrie ist die Zusammensetzung des Elektrolyten aus Lösungsmittel und Leitsalz. Ein Massentransport im elektrischen Feld erfolgt normalerweise über drei Arten von Teilchenbewegungen: die Migration, die Konvektion und die Diffusion. Nur die Diffusion der zu vermessenen Spezies darf im cyclovoltammetrischen Experiment eine Rolle spielen. Daher wird dem Solvents zur Vermeidung von Migration der zu messenden Redoxspezies und auch zur Sicherung der Leitfähigkeit des Elektrolyten eine hohe Konzentration (10^{-2} mol/l) an Leitsalz zugesetzt. Dafür haben sich Alkali- und vor allem Tetrabutylammoniumsalze bewährt, die sich durch hohe

Zersetzungsspannungen auszeichnen. Die Konvektion wird weitestgehend durch einen ruhenden Elektrolyten vermieden. Für die in der Arbeit diskutierten cyclovoltammetrischen Messungen wird als Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) verwendet. Das eigentliche elektroaktive Substrat wird in einer geringen Konzentration von etwa 10^{-3} bis 10^{-4} mol/l zugesetzt. Im voltammetrischen Experiment wird nun der Arbeitselektrode ein sich zeitlich linear veränderndes Potential $E(t)$ aufgeprägt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_u wieder auf den Ausgangswert E_i zurückgeführt wird. Während des Potentialvorschubes wird simultan der über die Arbeitselektrode fließende Strom registriert. Liegt nun das Standardpotential eines oder mehrerer Redoxschritte der gemessenen Spezies innerhalb des erfassbaren Potentialbereiches, so beginnt bereits in der Nähe des Oxidationspotentials ein Faradayscher Stromfluß (Elektronenübertragung Elektrode/Substrat). Bei weiterem Anstieg des Potentials findet ein vermehrter Stoffumsatz an der Elektrode statt, der zu einem Anstieg des Stromes führt. Dabei wächst der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche an und bewirkt eine vermehrte Nachdiffusion der elektroaktiven Spezies aus der Lösung. Nach Überschreitung des Halbstufenpotentials sinkt die Konzentration an der Elektrodenoberfläche durch vermehrten Umsatz nahezu auf Null. Da die unmittelbare Umgebung der Elektrode an aktiven Spezies verarmt, fällt der als Funktion des angelegten Potentials aufgezeichnete Strom nach durchlaufen eines Maximums wieder ab, bis schließlich ein konstanter Grenzstromwert erreicht wird, der aus dem diffusionskontrollierten Massentransport resultiert. Für den Umkehrschub gelten sinngemäß die gleichen Überlegungen. Aufgrund der Überlagerung der Konzentrationsprofile für die oxidierende und reduzierende Form des Substrates sind die Spitzenpotentiale für die Oxidation (E_{pa}) und Reduktion (E_{pc}) auf charakteristische Weise verschoben. Bei reversiblen Systemen beträgt die theoretische Spitzenpotentialaufspaltung 56.5 mV für einen Einelektronenübergang bei Raumtemperatur.

Zwei wesentliche Prozesse prägen das Erscheinungsbild der voltammetrischen Strom/Spannungskurven:

- Der heterogene Ladungstransfer zwischen Elektrode und Substrat (Faradayscher Strom) und
- der diffusionsbedingte Massentransport.

Der heterogene Ladungstransfer, d.h. die elektrochemische Kinetik wird durch die *Butler-Volmer*-Gleichung beschrieben [142] (**Gleichung 2**).

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = c_A(0,t) \cdot k^0 \exp\left[-\alpha \frac{n \cdot F}{R \cdot T} (E - E^0)\right] - c_B(0,t) \cdot k^0 \exp\left[(1-\alpha) \frac{n \cdot F}{R \cdot T} (E - E^0)\right]$$

Gleichung 2

- k^0 = Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts
 α = Durchtrittsfaktor
 E^0 = Standardpotential
 A = Elektrodenfläche
 j = Ladungsfluß an der Phasengrenzfläche
 F = Faradaykonstante
 T = Temperatur
 R = Gaskonstante

Der diffusionskontrollierte Massentransport läßt sich aus dem zweiten *Fickschen* Gesetz berechnen (**Gleichung 3**).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

D = Diffusionskoeffizient

c = Konzentration

i = Redoxspezies (A, B ...)

Gleichung 3

Die *Butler-Volmer-Gleichung* und das *Ficksche* Gesetz sind die Grundlagen zahlreicher theoretischer Studien, die sich mit der mathematischen Aufklärung und vor allem der Simulation von Cyclovoltammogrammen beschäftigen [143-146]. Mit deren Hilfe können elektrochemische Parameter bestimmt werden, die nicht direkt aus dem Cyclovoltammogramm erhältlich sind.

4.2.3.2. Diagnostische Kriterien zur Auswertung von Cyclovoltammogrammen

Die Auswertung der aus den Experimenten erhaltenen Cyclovoltammogramme liefert eine Vielzahl von Informationen über die elektrochemischen Eigenschaften der gemessenen Spezies [137, 138] (**Abbildung 51**).

Die wichtigsten Größen sind die beiden Spitzenpotentiale E_{pc} und E_{pa} , sowie die dazugehörigen Stromwerte i_{pc} und i_{pa} . Aus dem arithmetischen Mittel von E_{pc} und E_{pa} ergibt sich der Wert für das Halbstufenpotential $E_{1/2}$, das weitestgehend dem thermodynamischen Redoxpotential E^0 entspricht. Die Potentialdifferenz zwischen dem anodischen und kathodischen

Spitzenpotential $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ist ein Maß für die Reversibilität des Ladungstransfers. Ein System wird dann als elektrochemisch reversibel bezeichnet, wenn die Ladungsübertragung an der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt so schnell abläuft, daß der Faraday'sche Stromfluß nur durch die Nachdiffusion der elektroaktiven Spezies an die Elektrode limitiert ist. Die Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts k^0 ist hierbei größer als 10^{-1} cm/s. Sobald der heterogene Ladungstransfer zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird, d.h. so langsam abläuft, daß nicht mehr alle durch Diffusion bereitgestellten Moleküle sofort be- oder entladen werden können, steht das System unter kinetischer Durchtrittskontrolle und wird als elektrochemisch irreversibel bezeichnet ($k^0 < 10^{-5}$ cm/s). Wenn sowohl der Ladungstransfer als auch der Massentransport strombestimmend sind, erhält man den quasireversiblen Fall mit $10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s.

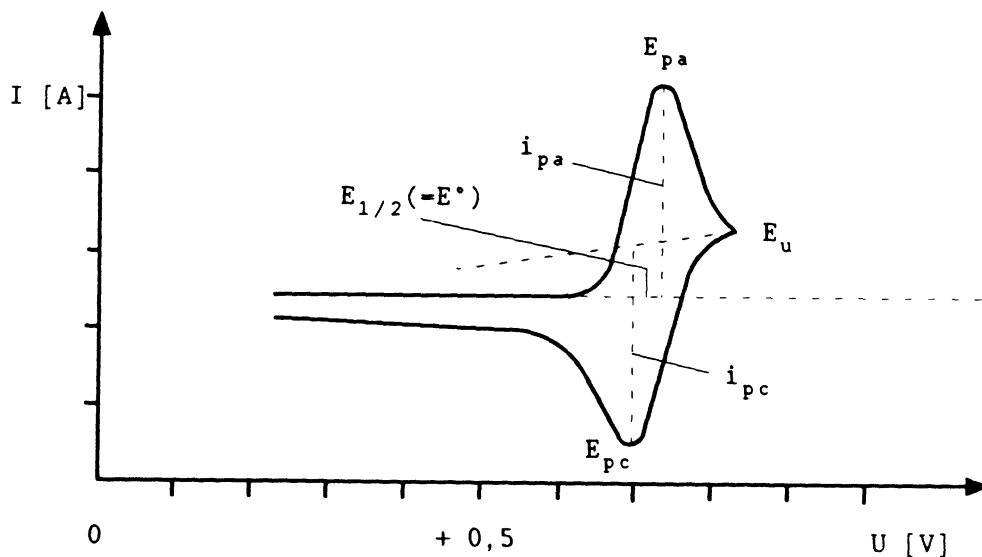


Abbildung 51 Reversibler cyclovoltammetrischer Peak

4.2.3.3. Elektrochemische Untersuchungen an Dendrimeren mit Triphenylaminkern

Die Cyclovoltammetrie kann Antworten auf die Frage geben, wie sich Struktur und Reaktivität von Elektronentransfer-Produkten ändern. Bei den hier zu untersuchenden Systemen ist das Redoxzentrum durch eine redoxchemisch inerte, aber sterisch perfekt definierte Schale umhüllt. Mit Zunahme der dendritischen Hülle wird die Annäherung des Kern-Schale-Redoxsystems an die Elektrode sterisch behindert und es läuft irgendwann kein Elektronentransfer mehr ab. Cyclovoltammetrisch kann sich die eventuelle Inhibierung im

Peakstrom, in einer Erhöhung der Potentialdifferenzen oder einer Verbreiterung der voltammetrischen Welle ausdrücken. Die Veränderung der Redoxpotentiale im Vergleich zum nicht dendrimerisierten Redoxzentrum ist ein weiteres Kriterium für die Verlangsamung des Elektronentransfers. Die Potentialdifferenzen können als Maß für die Stabilisierung oder Destabilisierung einer bestimmten Redoxstufe als Folge der Solvatationsänderung beim Elektronentransfer dienen.

Die elektrochemische Charakterisierung des G1-Dendrimers **58**, der G2-Dendrimere **59** und **64** und des G3-Dendrimers **67** sowie des Triphenylamins **TPA** als nicht dendrimerisiertes Redoxzentrum erfolgte mit Hilfe der Cyclovoltammetrie. Bei den voltammetrischen Messungen wird zuerst das Potential an der Arbeitselektrode zeitlich linear erhöht (z.B. von 0.0 V \rightarrow 1.3 V – das einer Oxidation entspricht) und durch anschließende Potentialerniedrigung (z.B. von 1.3 V \rightarrow 0.0 V – das entspricht einer Reduktion) wieder auf den Anfangswert zurückgeführt.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einem digital gesteuerten Gerätesatz ausgeführt. Kernstück dieser Anlage ist der EG&G Potentiostat/Galvanostat Modell 273 von Princeton Applied Research, der sowohl den potentiostatischen Teil als auch den Kurvenformgenerator enthält. Er wird über einen Computer mit Hilfe des Software-Packets Modell 270 gesteuert. Die Software enthält neben Programmen für die Datenerfassung und Auswertung auch ein Simulationsprogramm. Die COOL Kinetic Analysis Software nutzt für die Simulationen den COOL Algorithmus [147].

Zunächst soll aber die CV-Kurve von Triphenylamin **TPA**, das als Modellverbindung dient, interpretiert werden. Das Cyclovoltammogramm von Triphenylamin **TPA** in **Abbildung 52** zeigt nach Durchlaufen des zweiten Zyklus zwei Oxidations- und zwei Reduktionspeaks. Die Erklärung dafür lieferten ADAMS et. al. [148]. Im ersten Zyklus oxidiert das Triphenylamin **TPA** bei 891mV vs. SCE zum instabilen Radikalkation **TPA^{•+}**. Das Radikalkation **TPA^{•+}** dimerisiert in einer schnellen Reaktion zum Tetraphenylbenzidin **TPB**. Das erhaltene Dimer ist elektroaktiv und leichter oxidierbar als das Triphenylamin, wie der Oxidationspeak bei 652 mV vs. SCE nach Durchlaufen des zweiten Zyklus zeigt. Der Reaktionsmechanismus für die anodische Oxidation des Triphenylamins ist in **Abbildung 53** dargestellt. Der Elektronentransfer läuft nach dem seit langem bekannten ECE-Mechanismus (**E**lectron transfer – **C**hemical reaction – **E**lectron transfer) ab [149-153].

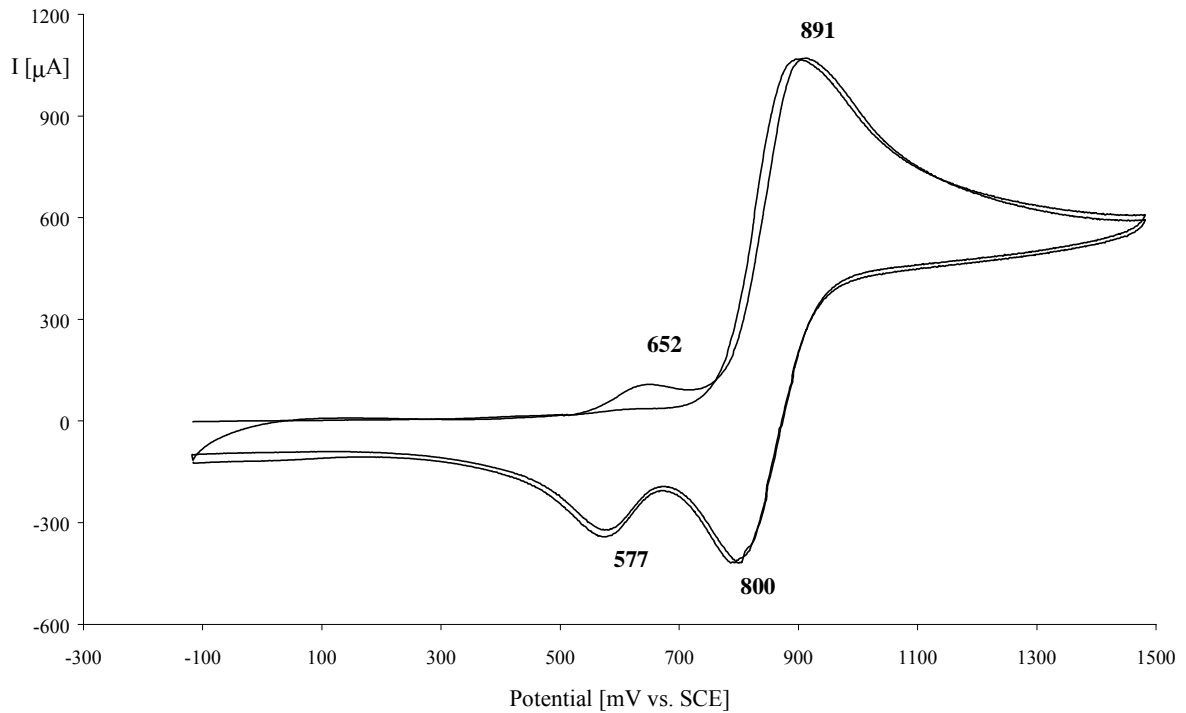


Abbildung 52 Cyclovoltammogramm (Oxidation) von Triphenylamin **TPA** in 0.1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂ bei RT, Scanrate 100 Vs⁻¹

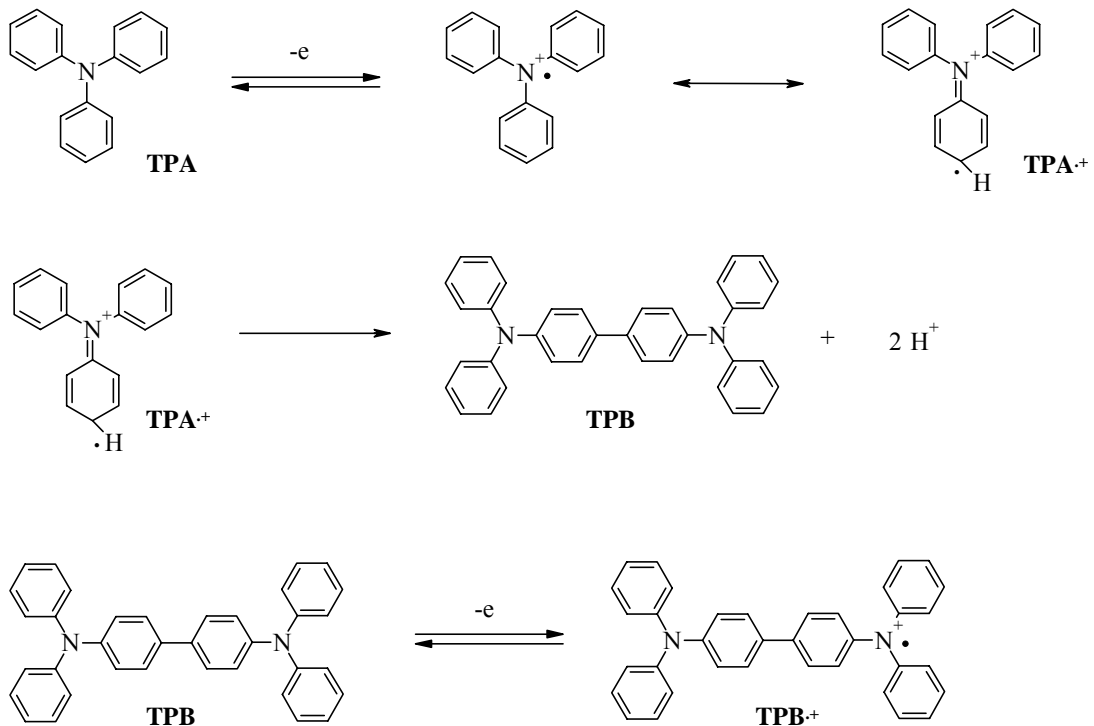


Abbildung 53 Reaktionsmechanismus für die anodische Oxidation des Triphenylamins **TPA**

Das Aussehen der CV-Kurve von Triphenylamin ändert sich, wenn das Redoxsystem von einer dendritischen Schale umgeben ist. Die Cyclovoltammogramme der Dendrimere zeigt die **Abbildung 54**. Man erkennt je einen Oxidations- und einen Reduktionspeak. Die dendrimersolierten Triphenylamine können also aufgrund der Polyphenylenhülle nicht mehr dimerisieren. Die Kurvenform läßt auf einen einfachen Elektronentransfer (E-Mechanismus) schließen. Mit Zunahme der Generationen flacht die CV-Kurve immer mehr ab. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme mit Hilfe der oben erwähnten diagnostischen Kriterien zeigt den Einfluß der Dendrimershülle auf die Redoxaktivität des Triphenylamins. In **Tabelle 15** sind die wichtigsten elektrochemischen Größen zusammengefaßt.

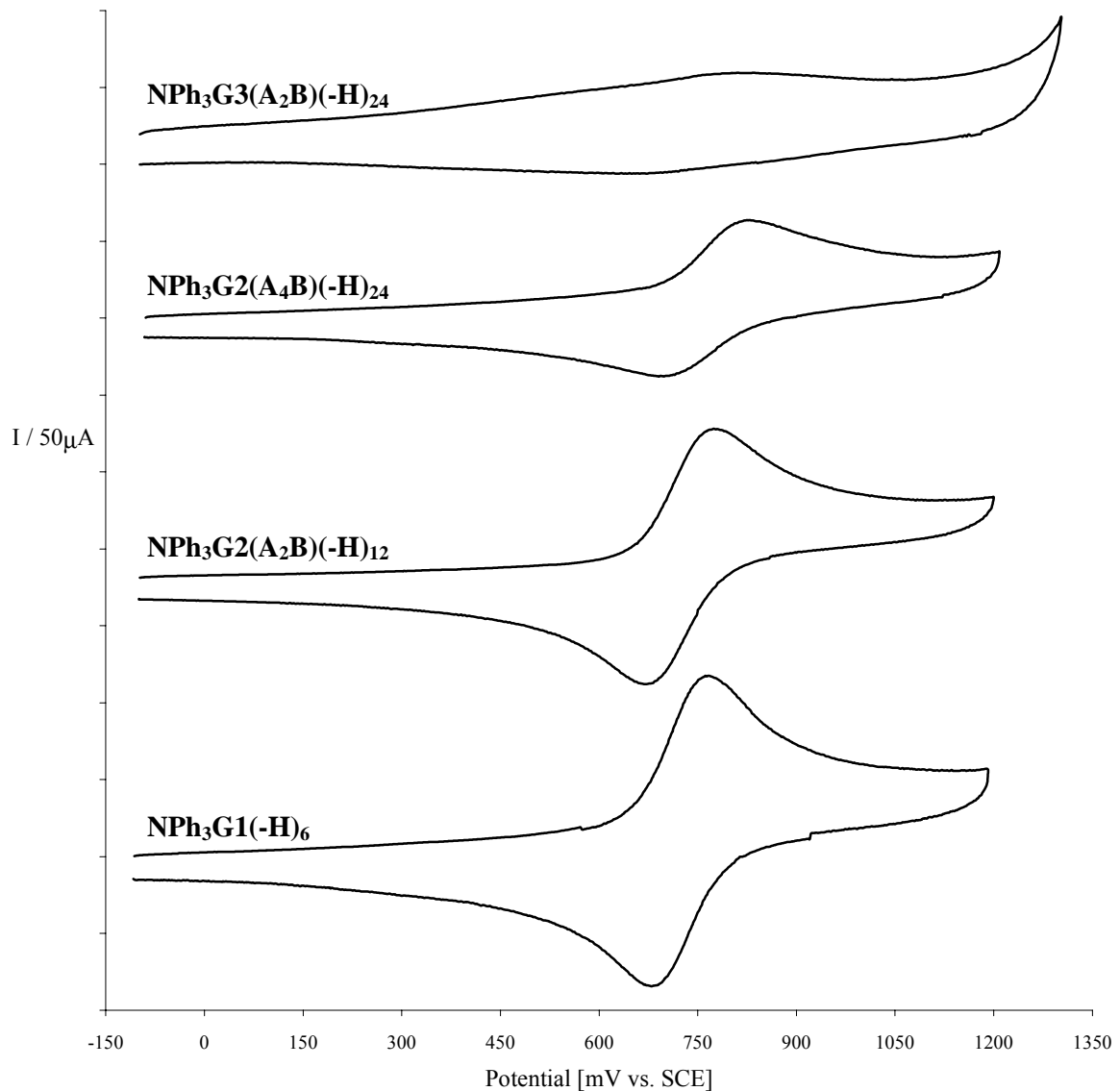


Abbildung 54 Cyclovoltammogramme (Oxidation) der NPh₃-Dendrimere in 0.1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂, Scanrate 100 Vs⁻¹

Tabelle 15 Cyclovoltammetrische Daten der Oxidation der NPh₃-Dendrimere

vs. SCE	E _{pa} [mV]	E _{1/2} [mV]	ΔE _p [mV]	i _{pa} [μA]	i _{pc} /i _{pa}
NPh ₃ G1(-H) ₆ (58)	770	722	96	117	0.72
NPh ₃ G2(A ₂ B)(-H) ₁₂ (59)	780	723	114	98	0.69
NPh ₃ G2(A ₄ B)(-H) ₂₄ (64)	831	763	136	63	0.60
NPh ₃ G3(A ₂ B)(-H) ₂₄ (67)	900	834	132	39	0.67

Die **Tabelle 15** zeigt mit Zunahme der Dendrimergenerationen eine Abnahme des anodischen Peakstroms. Gleichzeitig ist eine Zunahme der Potentialdifferenz mit Zunahme der Dendrimerschale zu verzeichnen. Der Peakstrom verkleinert sich von der ersten Generation **58** zur dritten Generation **67** um zwei Drittel. Die größere Phenylendichte um den Triphenylamin-kern beim G2-Dendrimer **64** hat ebenfalls einen Einfluß auf den Elektronentransfer. Der Peakstrom nimmt gegenüber dem G2-Dendrimer **59** ab, d.h. der Elektronentransfer wird eingeschränkt. Aus der **Tabelle 14** ist auch ersichtlich, daß sich das Halbstufenpotential E_{1/2} mit Zunahme der dendritischen Hülle zu größeren Werten hin verschiebt. Die erste und zweite Dendrimergeneration **58** und **59** haben gleiche Halbstufenpotentiale. Von der zweiten zur dritten Generation ist aber eine Zunahme von über 100 mV zu verzeichnen. Nicht nur die größere Dendrimerhülle, sondern auch die Phenylendichte um den Triphenylamin-kern wirkt sich auf das Halbstufenpotential aus. Die Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen von NPh₃G2(A₄B)(-H)₂₄ **64** und NPh₃G2(A₂B)(-H)₁₂ **59** beträgt 40 mV. Die Abnahme des Peakstromes und die Zunahme der Potentialdifferenz mit Zunahme der Dendrimergeneration sind Indizien für eine Inhibierung des Elektronentransfers [126]. Die Verlangsamung des Elektronentransfers mit Vergrößerung der dendritischen Hülle läßt sich auch aus der Form der CV-Kurven in **Abbildung 54** ablesen. Die Potentialmaxima im Cyclovoltammogramm des G3-Dendrimers **67** sind nicht sehr ausgeprägt, die CV-Kurve selbst ist sehr breit. Es ist anzunehmen, daß sich in der vierten Dendrimergeneration der Triphenylkern der Elektrode nicht mehr hinreichend nähern kann und damit gar kein Elektronentransfer mehr stattfindet und damit gar kein Potentiale mehr detektierbar sind. Die Ausdehnung der voltammetrischen Kurve, als ein Merkmal für die Verlangsamung des Elektronentransfers [138], kann durch ein Übereinanderlegen der CV-Kurven der Dendrimere NPh₃G1(-H)₆ **58** und NPh₃G2(A₄B)(-H)₂₄ **64** in **Abbildung 55** bildlich verdeutlicht werden.

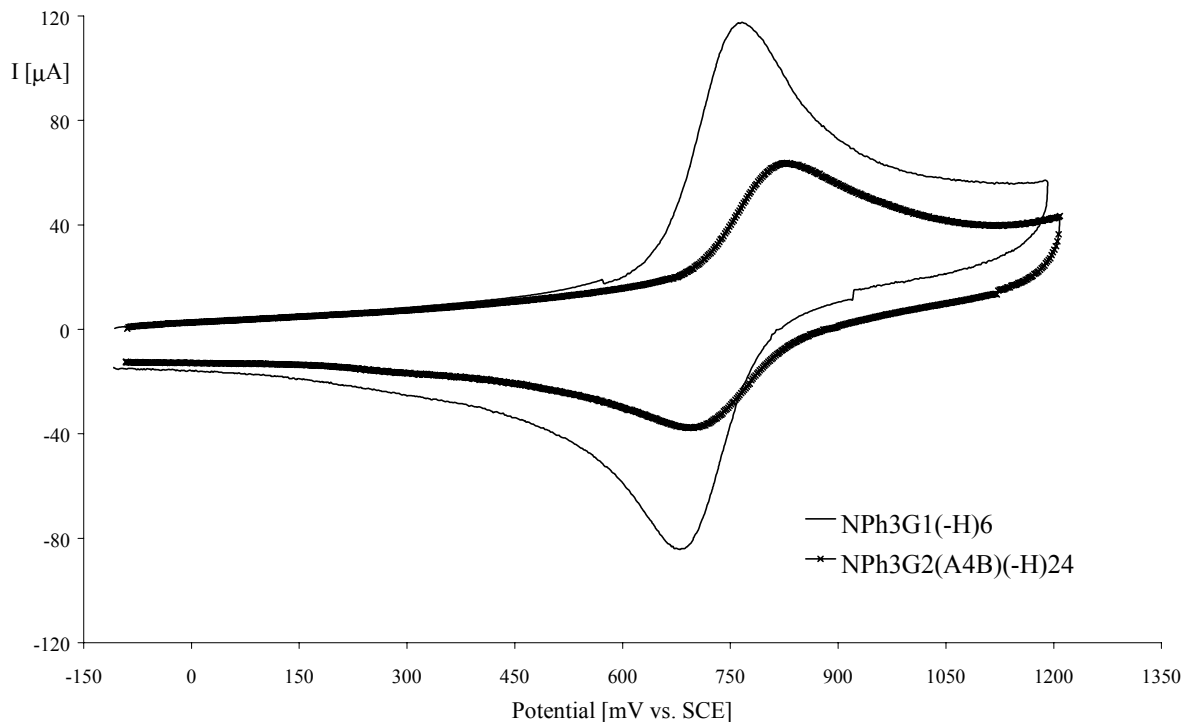


Abbildung 55 CV-Kurven von $\text{NPh}_3\text{G1}(-\text{H})_6$ **58** und $\text{NPh}_3\text{G2}(\text{A4B})(-\text{H})_{24}$ **64**

Die Isolation des Redoxzentrum durch eine wachsende dendritische Hülle hat eine signifikante Abnahme der Geschwindigkeit des Elektronentransfers zur Folge [154]. Das bestätigen nicht nur die CV-Messungen an den Dendrimern mit Triphenylaminzentrum. Auch FRÉCHET et. al. [126] beobachteten bei ihren cyclovoltammetrischen Studien an Poly(benzylether)-Dendrimern mit Zinkporphyrinkern eine Verlangsamung des Elektronentransfers, der mit der Größe und Natur der Hülle einher ging. Der Elektronentransfer wurde inhibiert, da die dendritische Hülle die Annäherung der Porphyrineinheit an die Elektrode räumlich beschränkt ist. Wie schon im Kapitel 4.1 diskutiert, bilden dendritisch umhüllte Metallporphyrinkomplexe einfache synthetische Modelle für auf dem Häm basierende Elektronentransferproteine. Auch DIEDERICH et. al. untersuchten Porphyrin-Dendrimere, deren Hülle systematisch verändert wurde. So konnten sie einen Einblick in die Rolle der Proteinhülle für das Erreichen der bemerkenswert hohen Oxidationspotentiale in solchen Enzymen zu gewinnen [122]. Als Ursache für die positive Verschiebung des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Reduktionspotentials mit Zunahme der Dendrimergeneration machten sie die erhöhte Abschirmung des Eisenporphyrinkerns verantwortlich [122-125]. Der Einfluß der dendritischen Hülle auf den Elektronentransfer konnte auch an Systemen mit Ferrocen [155-157] bzw Metallkomplexen [158-160] als Redoxzentren gezeigt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich aus den Cyclovoltammogrammen eine Verlangsamung des Elektronentransfers mit Zunahme der Dendrimershülle erkennen läßt. Folgende Merkmale führen zu dieser Aussage:

- die Abnahme des Peakstromes,
- die Zunahme der Potentialdifferenz und
- die Ausdehnung der voltammetrischen Kurve.

Aus den CV-Kurven lassen sich elektrochemische Parameter, wie der Diffusionskoeffizient D_0 und die Standardgeschwindigkeitskonstante für den heterogenen Durchtritt k^0 nicht direkt ablesen. Ihre Bestimmung ist mit Hilfe von Simulationsprogrammen möglich. In den Simulationen wird eine theoretische CV-Kurve so genau wie möglich an das experimentelle Cyclovoltammogramm angefitet. Exemplarisch sind in **Abbildung 56** die experimentelle und simulierte CV-Kurve für das G2-Dendrimer **59** dargestellt.

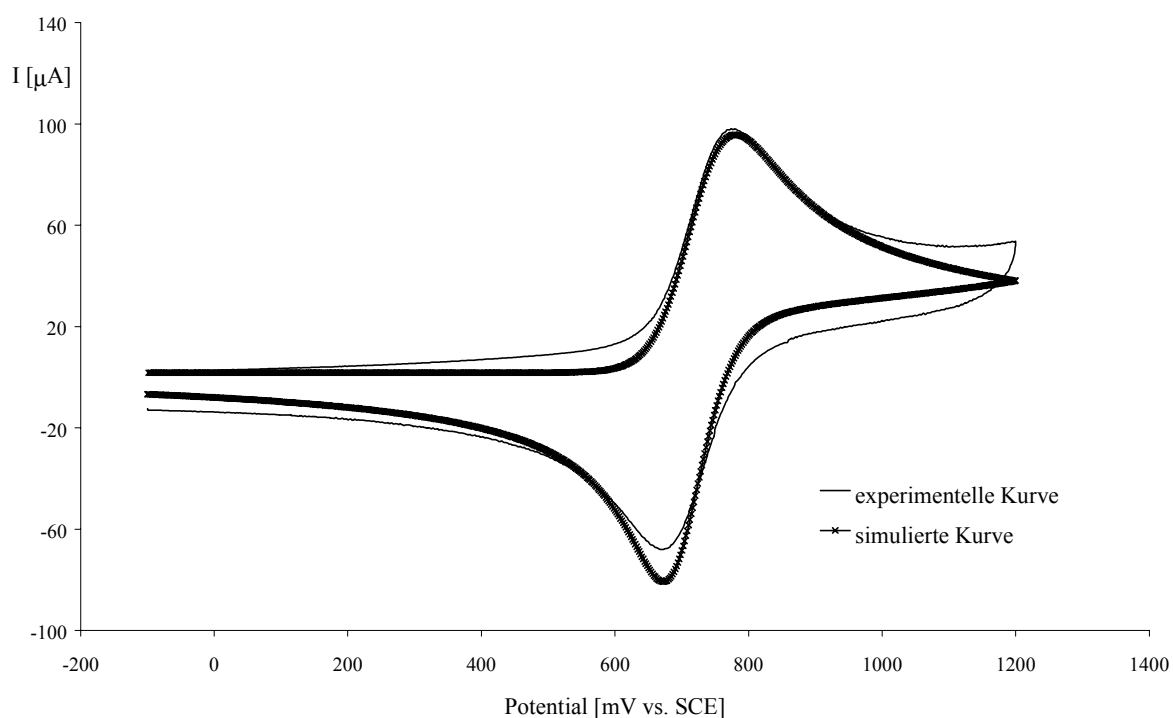


Abbildung 56 Experimentelle und simulierte CV-Kurve für $\text{NPh}_3\text{G2}(-\text{H})_6$ **59**

Für die Simulationen wird der Mechanismus eines quasireversiblen Eielektronentransfers angenommen. Aus der Simulation erhält man drei elektrochemische Parameter. Der einfachste ist das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ für den Redoxprozeß. Ein Vergleich der gemessenen (**Tabelle 15**) und simulierten (**Tabelle 16**) $E_{1/2}$ -Potentiale zeigt eine gute Übereinstimmung

der Werte. Mit Zunahme der dendritischen Hülle nehmen auch die Halbstufenpotentiale zu. Die größte Differenz ist dabei von der zweiten zur dritten Generation festzustellen. Einen weiteren elektrochemischen Parameter, den man aus der Simulation erhält, ist der Charge-Transfer-Koeffizient α [161, 162]. Die Standardgeschwindigkeitskonstante für den heterogenen Durchtritt k^0 kann mit diesem hier verwendeten Simulationsprogramm nicht direkt bestimmt werden. Vielmehr wird als dritter Parameter der Logarithmus $\log(\kappa * \sqrt{t_p})$ ermittelt. Dabei ist t_p aus den experimentellen Daten bekannt ist. Der Zusammenhang zwischen kappa (κ) und der Geschwindigkeitskonstante k^0 ist durch **Gleichung 4** gegeben.

$$\kappa = \frac{k^0}{\sqrt{D_{ox}^{1-\alpha} \cdot D_{red}^{\alpha}}}$$

Gleichung 4

κ = Parameter aus der Simulation

α = Durchtrittsfaktor

k^0 = Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts

D = Diffusionskoeffizienten (Indizes: red = Reduktion, ox = Oxidation)

Die durch die Simulation erhaltenen elektrochemischen Parameter für die Triphenylamin-Dendrimere sind in **Tabelle 16** zusammengefaßt.

Tabelle 16 Elektrochemische Parameter aus den Simulationen ($t_p = 0.02$ s)

Substanz	$E_{1/2}$ (simuliert) [mV vs. SCE]	α	$\log(\kappa * \sqrt{t_p})$	κ
NPh ₃ G1(-H) ₆ 58	733	0.225	-0.1701	4.779
NPh ₃ G2(A ₂ B)(-H) ₁₂ 59	716	0.317	-0.6128	1.725
NPh ₃ G2(A ₄ B)(-H) ₂₄ 64	756	0.386	-0.9073	0.875
NPh ₃ G3(A ₂ B)(-H) ₂₄ 67	806	0.141	-1.1980	0.448

Die **Gleichung 4** zeigt, daß zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k^0 die Diffusionskoeffizienten für die oxidierende und reduzierende Spezies D_{ox} und D_{red} notwendig sind. Beide Diffusionskoeffizienten sind annähernd gleich und können mit Hilfe der Chronoamperometrie bestimmt werden [163]. Bei einem konstanten Potential wird hierbei der Stromabfall in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Zu Beginn des Stromabfalls verläuft der Ladungsfluß diffusionskontrolliert. Die *Cottrell*-Gleichung (**Gleichung 5**) kann zur Bestim-

mung des Diffusionskoeffizienten genutzt werden. In einer mathematischen Auftragung I vs $1/t^{1/2}$ zeigt sich die Diffusionskontrolle in einem linearen Abfall zu Beginn der Kurve. Die Steigung einer dort angelegten Tangente führt zur Lösung der *Cottrell*-Gleichung und damit zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten (**Abbildung 57**).

$$I = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}}$$

Gleichung 5

I = Strom

F = Faraday-Konstante

A = Elektrodenfläche

c = Konzentration

D = Diffusionskoeffizient

t = Zeit

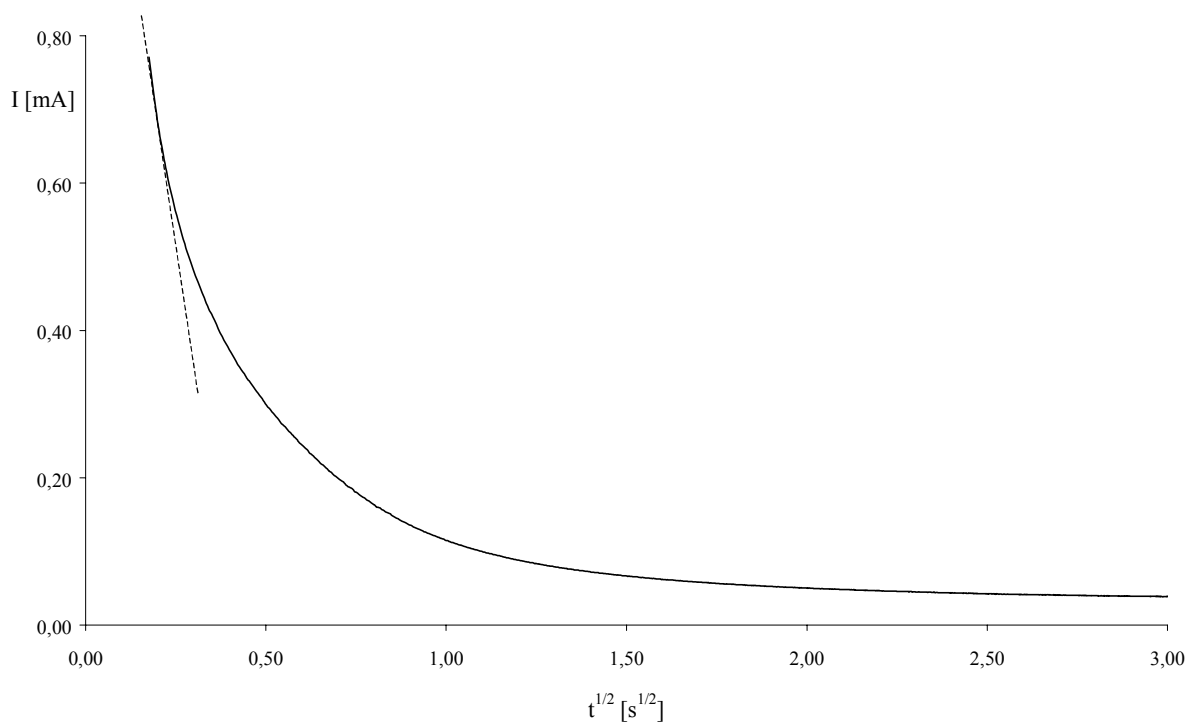


Abbildung 57 Auftragung des Stromabfalls in Abhängigkeit von der Zeit aus dem chronoamperometrischen Experiment für das Dendrimer **58**

Die Standardgeschwindigkeitskonstante für den heterogenen Durchtritt k^0 läßt sich für die verschiedenen NPh_3 -Dendrimere nach Bekanntsein der Diffusionskoeffizienten D_0 berechnen. Die Ergebnisse sind in der **Tabelle 17** zusammengestellt.

Tabelle 17 Elektrochemische Parameter der NPh₃-Dendrimere

Substanz	M [g/mol]	D ₀ [10 ⁻⁶ cm ² /s]	k ⁰ [10 ⁻³ cm/s]
NPh ₃ G1(-H) ₆ 58	1405	10.37 ± 1.53	15.39 ± 5.91
NPh ₃ G2(A ₂ B)(-H) ₁₂ 59	3669	6.21 ± 0.41	4.30 ± 1.11
NPh ₃ G2(A ₄ B)(-H) ₂₄ 64	5952	4.28 ± 0.35	1.80 ± 0.52
NPh ₃ G3(A ₂ B)(-H) ₂₄ 67	8235	1.32 ± 0.41	0.52 ± 0.28

Die Daten aus der **Tabelle 17** zeigen, daß mit Zunahme des Molekulargewichts die k⁰-Werte abnehmen. Von der ersten zur zweiten Generation verkleinert sich die Standardgeschwindigkeitskonstante von 15.39*10⁻³ zu 4.30*10⁻³ cm/s um ca. 75%. Mit Zunahme der dendritischen Hülle zur dritten Generation ist die Abnahme des k⁰-Wertes nicht mehr so stark. Ebenso verhält es sich mit den Diffusionskoeffizienten, die mit Zunahme der Dendrimerschale abnehmen. Die D₀-Werte der beiden zweiten Generationen sind fast gleich. Zu erklären ist das mit dem ähnlichen Durchmesser der Moleküle (vgl. Kapitel 4.4.1). Beide Dendrimere **59** und **64** unterscheiden sich nur in der Dichte der Phenylringe um den Triphenylaminkern. KAIFER et. al. [155, 156] ermittelten die elektrochemischen Parameter k⁰ und D₀ an mit Dendronen substituierten Ferrocen. Sie konnten zeigen, daß in einfachen Ferrocen-Derivaten, wozu die erste Generation der Dendrimere zählt, der Elektronentransfer sehr schnell ist. Mit zunehmender Dendrimershülle nehmen aber sowohl die Geschwindigkeitskonstante für den heterogenen Elektronentransfer als auch die Diffusionskoeffizienten ab. Daß der Elektronentransfer nicht nur von der Größe der Dendrimershülle abhängig ist, sondern auch von der Art der Hülle, zeigen GORMAN et. al. [159, 164-166]. Sie untersuchten mit Blick auf die Nachahmung eisenhaltiger Elektronentransferproteine ohne aktives Häm, wie Ferredoxin, Dendrimere mit kubischem Eisen-Schwefel-Kern, deren Hüllen unterschiedliche Strukturen haben. Ihre Studie zeigt, daß ein Zusammenhang zwischen der Struktur der Dendrimerschale und dem Elektronentransfer durch diese besteht. Die Dendrimerschale schließt das elektroaktive Zentrum ein und schwächt den Elektronentransfer vom bzw. zu diesem Zentrum. Eine signifikante Verlangsamung des Elektronentransfers konnte mit der Zunahme der Molekulargewichte in den flexiblen und starren Dendrimeren festgestellt werden. GORMAN et. al. haben aber auch versucht, die Verkleinerung der Elektronentransferkonstante mit der Konformation der Moleküle in Beziehung zu bringen. Sie konnten dabei zeigen, daß nicht nur die Berücksichtigung der primären Struktur den Elektronentransfer bestimmt.

Der größte Unterschied zwischen den beiden Dendrimertypen ist die relative Position des Kerns. Die zweidimensionale Darstellung der starren wie auch flexiblen Dendrimere zeigt den redoxaktiven Kern im Zentrum des Moleküls. In Lösung sind die Dendrimere aber dynamisch fluktuierende Substanzen. Ein Vergleich der Konformere mit der niedrigsten Energie zeigt, daß der Kern im starren Dendrimer im Zentrum des Moleküls lokalisiert ist. Dagegen befindet er sich im flexiblen Dendrimer am Molekülrand [166]. Die Dynamik ist also ein wichtiger Parameter bei der Steuerung der Einkapselung des redoxaktiven Kern in der Serie der flexiblen Dendrimere. Im Gegensatz dazu sind die starren Dendrimere formstabil und repräsentieren eine Architektur, wo die Schwächung der Elektronentransfergeschwindigkeit einfach mit der sterischen Hinderung erklärt werden kann. Wenn der Elektronentransfer in Abhängigkeit von einer definierten Größe der Dendrimer-Schale untersucht werden soll, sind somit die starren Dendrimere die potenziell besseren Vermittler für den Elektronentransfer. Die Hülle, der von GORMAN et. al. verwendeten starren Dendrimere, besteht aus Phenylacetylenbausteinen, deren Verzweigung an den Benzoleinheiten in der 3- und 5-Stellung erfolgt. Wie schon in der Einleitung (Kapitel 1.2.1) beschrieben, synthetisierten MOORE et. al. [40-42] als Erste Kaskadenmoleküle diesen Typs. Die freie Drehbarkeit um die linearen Verbindungselemente ermöglicht im Extremfall, daß alle Zweige eines Dendrimers sich in einer Ebene befinden, und somit das Poly(phenylenacetylen) alle Formen von diskotisch bis globulär annehmen kann. Die Ausbildung von hexagonalen Mesophasen der Dendrimere bestätigt, daß sie eher einer diskotischen als einer globulären Struktur zugeordnet werden können [167]. Damit sind die Poly(phenylenacetylene) nur bedingt steif und formstabil.

Im Gegensatz zu den Phenylacetylenbausteinen besteht die Wiederholungseinheit der hier vorgestellten Triphenylamin-Dendrimere aus einer Tetraphenylbenzoleinheit. Bei Betrachtung der Struktur dieses Dendrimertyps kann man zwei Merkmale erkennen, die zur Erhöhung der Steifheit und Formstabilität führen. So wird statt eines 1,3,5-Verzweigungsmusters am Benzol eine 1,3,4-Verzweigung benutzt. Jede zweite Phenylengruppe innerhalb des Dendrimers ist von weiteren vier Phenylengruppen umgeben. Die Struktur des Dendrimers ist somit aus vom Kern aus wachsenden linearen Polyphenylenen aufgebaut, welche an jedem zweiten Phenylring in *meta*-Position mit einem weiteren verzweigten Polyphenylen substituiert sind. Die Form des Dendrimers wird durch die Länge und die Orientierung dieser linearen Polyphenylenstränge im Raum gegeben. Außerdem wird eine Konformationsänderung aufgrund der Dichte an Benzolringen behindert. Die einzelnen Zweige können sich nicht mehr so leicht bewegen, und das Dendrimer ist als Ganzes steifer. Inhalt der Dissertation von U.-M. WIESLER [54] war die Untersuchung der Größe und Form von Polyphenylen-Dendrimeren. Mit

unterschiedlichen Methoden, wie der Rasterkraftmikroskopie, der dynamischen Lichtstreuung und der Transmissionsmikroskopie konnte er zeigen, daß die gemessenen und die mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen berechneten Durchmesser der Dendrimere unabhängig von der Methode, ob auf einer Oberfläche oder in Lösung, nahezu gleich sind. Der Erhalt der Größe unabhängig vom umgebenden Medium spricht für einen starren Aufbau des Dendrimergertes. Weiterhin zeigen Festkörper-NMR-Untersuchungen, daß in Polyphenylen-Dendrimern unabhängig von der Generation ausschließlich die äußeren Phenylgruppen der Penta-phenylbenzol-Wiederholungseinheiten Winkelbewegungen ausführen. Diese haben aber keinen Einfluß auf die Gesamtform der Dendrimere. Diese Beobachtungen sind ein weiterer Beleg dafür, daß man es im Falle der dendritischen Polyphenylene mit einem steifen starren Gerüst zu tun hat.

Im Vergleich zu anderen Dendrimern liegen unsere Polyphenylen-Dendrimere von der Starrheit und der Formstabilität her zwischen den MILLERSchen Polyphenylen-Dendrimern [43-45] bzw. den MOORESchen Poly(phenylenacetylen)-Dendrimern [40-42], die aufgrund der 1,3,5-Substitution an den Verzweigungen und der geringeren Dichte eine Variation der Form erlauben, und den vollkommen starren Iptycenen von HART et al. [37-39].

Zusammenfassend kann man sagen, daß mit Hilfe elektrochemischer Experimente Aussagen zum Einfluß der Dendrimershülle auf den Elektronentransfer gemacht werden können. Die Triphenylamin-Dendrimere zeichnen sich durch ihre starre, formpersistente Polyphenylen-Hülle aus. Die Zunahme der dendritischen Hülle führt zu einer Abschirmung des Redoxzentrums gegen die Elektrode und damit zu einer Inhibierung des Elektronentransfers. Das spiegelt sich auch in der Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten und des Peakstroms sowie in der Ausdehnung der cyclovoltammetrischen Kurve wieder.

4.2.4. Triphenylamin-Dendrimere mit Perylenchromophoren

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Synthese von Polyphenylendendrimeren mit Triphenylamin als Kernbaustein beschrieben. Bei der Untersuchung und Anwendung dieser Systeme spielte die Isolation des redoxaktiven Moleküls neben der präzisen Ortsdefinition eine zentrale Rolle. Das nun folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese von NPh_3 -Dendrimeren, welche neben dem redoxaktiven Kern Chromophore in der Peripherie, sprich auf der Oberfläche, tragen.

In der Literatur wurden bereits Dendrimere beschrieben, die sowohl im Kern als auch in der Peripherie funktionalisiert sind. Die Untersuchung von z.B. Elektronentransfer-Prozessen an Dendrimeren hat den Vorteil, daß diese unter definierten Bedingungen geschieht und durch Wahl von Kern und Schale Energieprofile gezielt eingestellt werden können. So wurden von FRÉCHET et al. [168, 169] Licht-Sammler-Dendrimere der Generationen eins bis vier synthetisiert, welche nicht nur mit peripheren Chromophoren, sondern zusätzlich noch mit einem Fluorophor als Kern versehen wurden. Als Dendrimergestützte dienten Aryletherstrukturen. Bei den verwendeten Chromophoren handelt es sich um käufliche Cumarinfarbstoffe, welche auch als Laserfarbstoffe eingesetzt werden. Das Chromophorenpaar wurde so ausgewählt, daß die Emission der äußeren Donoren mit der Absorption des inneren Akzeptors stark überlappt (Resonanzbedingung). Die Effizienz des Energietransfers, welcher nach dem Förstermechanismus abläuft, wird für das G1- bis G3-Dendrimer mit nahezu 100% angegeben; ein leichter Abfall tritt für das G4-Dendrimer auf.

Im Kapitel 4.1 wurden schon die von BALZANI et al. [133] synthetisierten und als „molekulare Antennen“ bezeichneten Dendrimere, bestehend aus einem Tris(bipyridin)-ruthenium(II)-Komplex als Kern und Naphthalineinheiten auf der Dendrimeroberfläche, vorgestellt. An diesen Molekülen wurde der Energietransfer von der Peripherie hin zum Kern untersucht.

Auch in der Natur gibt es einige Beispiele, z. B. die Photosynthese [170, 171], wo Energie von einem Ort zum anderen weitergeleitet wird. In der photosynthetischen Einheit der Pflanzen fungieren Carotinoide als Antennen und absorbieren den Teil des Sonnenspektrums, in dem die Chlorophylle nur schwach absorbieren. Von den Carotinoiden wird die Anregungsenergie an die Chlorophylle über Singulett-Singulett Energietransfer weitergeleitet [172-174]. Die Anregungsenergie wandert dann gerichtet über zahlreiche Chlorophylle hin zu einem speziellen Chlorophyllmolekül im Reaktionszentrum, wo Ladungstrennung stattfindet.

Die Farbstoffchemie stellt eines der Schwerpunktthemen innerhalb unseres Arbeitskreises dar. In der jüngsten Vergangenheit kam es zu einer Kombination von Farbstoff- und Dendrimerechemie, die auch Gegenstand der Dissertation von A. HERRMANN [175] war. Als Chromophor für die Funktionalisierung der Polyphenylendendrimere auf der Oberfläche hat sich **Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid** (kurz: PMI) bewährt. Perylenfarbstoffe zeichnen sich durch ihre brillanten orangen und roten Farbtöne und eine intensive Fluoreszenz mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu 99% aus. Außerdem weisen die Perylendiimide wie die Pigmentanalogen eine hohe thermische, chemische und photochemische Stabilität auf [176, 177]. Deswegen werden Fluoreszenzfarbstoffe auf Perylenbasis als „selbstleuchtende“ Signalfarben in Druckfarben, Lacken und polymeren Materialien eingesetzt. Neben diesen klassischen Anwendungen gewinnen Perylenfarbstoffe auch als funktionelle Farbstoffe zunehmend an Bedeutung. Als funktionelle Farbstoffe definiert man chromophore Systeme, deren Zweck nicht die Einfärbung von Materialien darstellt, sondern welche durch ihre besonderen physikalischen Eigenschaften Anwendung finden [178].

Im folgenden soll nun die Synthese und Charakterisierung von Triphenylamindendrimeren im Vordergrund stehen, die neben dem redoxaktiven Dendrimierzentrum PMI-Funktionen auf der Oberfläche tragen. Eine Methode zur Oberflächenfunktionalisierung ist die elektrophile aromatische Substitution, die aufgrund der synthetischen Einfachheit eine schnelle Funktionalisierungsstrategie darstellt. Jedoch wird bei einem derartigen Reaktionsschritt die Strukturdefiniertheit der Moleküle herabgesetzt, da die Anzahl und der Ort der Funktionen nicht festgelegt werden können. Wie A. HERRMANN [175] zeigen konnte, war es ebenfalls nicht möglich, monodisperse Polyphenylendendrimere mit PMI auf der Oberfläche über die Funktionalisierungsrouten der polymeranalogen Umsetzung herzustellen. Die eleganteste Methode zur Einführung funktioneller Gruppen in definierter Anzahl ist über die Synthese mit vorfunktionalisierten Cyclopentadienonen möglich [179]. Das Cyclopentadienon mit PMI in *meta*-Position **72** wurde von T. WEIL synthetisiert und für die Dendrimersynthesen zur Verfügung gestellt (**Abbildung 58**).

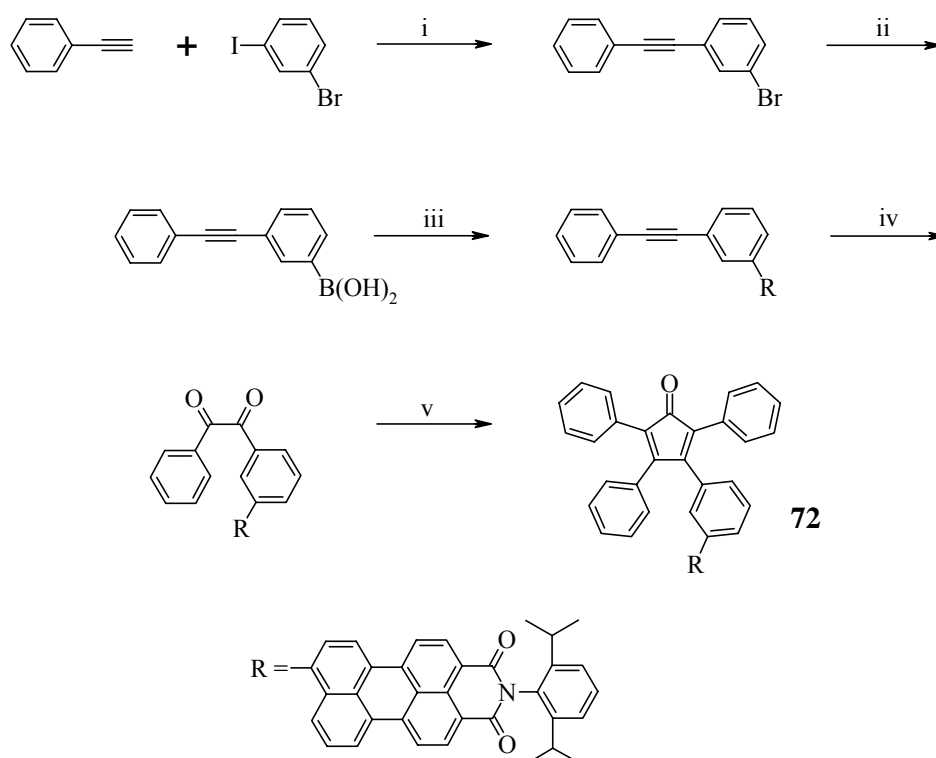


Abbildung 58 Syntheseroute des Tetraphenylcyclopentadienon mit PMI in *meta*-Position **72** [179]; **i**: Pd[PPh₃]₄, CuI, Piperidin, RT, 92%; **ii**: *sec.*-BuLi, B(OCH₃)₃, THF, -75°C, 72%; **iii**: 9-Bromperylenmonoimid, Pd[PPh₃]₄, 2 M K₂CO₃, Ethanol/Toluol, 120°C, 72%; **iv**: I₂, DMSO, 155°C, 85%; **v**: Diphenylacetone, Bu₄NOH, Toluol, 90°C, 68%

Das Cyclopentadienon **72** ist monofunktionalisiert, d.h. dem Molekül fehlt im Gegensatz zum unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienon **8** die C₂-Symmetrie. Der Angriff des terminale Acetylens kann von zwei Seiten erfolgen, wobei es zur Bildung von Konstitutionsisomeren kommt (**Abbildung 59**). Bei der ersten Möglichkeit des Angriffs des monofunktionalisierten Cyclopentadienons entsteht eine neue Phenyleinheit mit dem funktionalisierten Benzolring in *meta*-Stellung ausgehend vom ethynylfunktionalisierten Ring. Das zweite Isomer wird gebildet, wenn sich der funktionalisierte Phenylring in der *para*-Position der neu gebildeten Benzoleinheit in Bezug auf den Benzolring mit der Acetylenfunktion befindet.

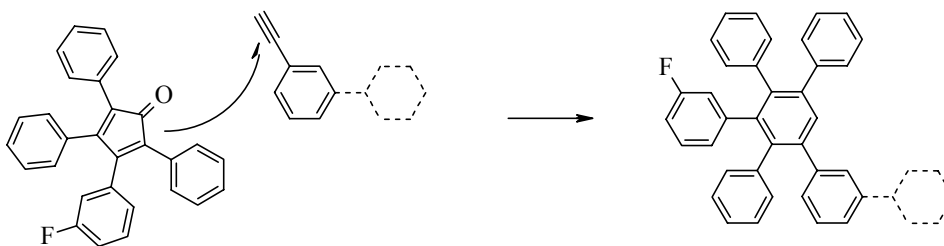
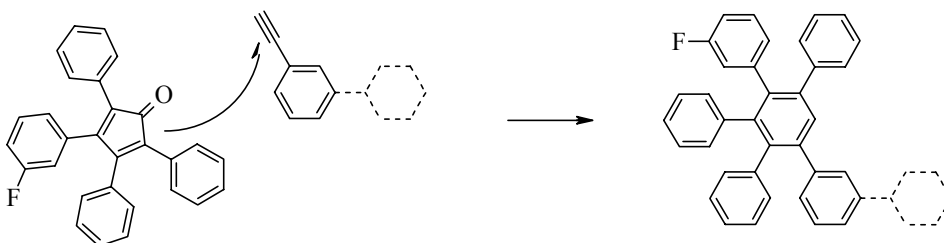
1. Möglichkeit**2. Möglichkeit**

Abbildung 59 Zwei Möglichkeiten zum Verlauf der Diels-Alder-Reaktion beim Angriff eines in der *meta*-Position PMI-funktionalisierten Cyclopentadienons

Die perylenmonoimidfunktionalisierten Cyclopentadienone dienen bei der Synthese der Dendrimere als funktionale Terminierungsreagenzien. Dadurch ist nach ihrer Anwendung kein weiteres Dendrimerverwachsen mehr möglich, und es erfolgt eine Funktionalisierung der Oberfläche. In unserem Arbeitskreis wurden über die Syntheseroute des vorfunktionalisierten Cyclopentadienons **72** verschiedene Polyphenylendendrimere unterschiedlicher Struktur hinsichtlich des Kerns und der Generation synthetisiert [179] (**Abbildung 60**).

Wenn man voraussetzt, daß bei dem Dendrimer **BiphG1(m-Per)₄** eine Rotation um die Biphenylbindungsachse möglich ist, dann entstehen bei der Synthese sechs Konstitutionsisomere. Im Gegensatz dazu werden durch die unterschiedliche Geometrie des Dendrimers **TdG1(m-Per)₄** fünf Konstitutionsisomere gebildet. Diese Überlegungen stimmen natürlich nur, wenn bei der *Diels-Alder*-Reaktion des Cyclopentadienons mit der Ethynylfunktion keine Angriffsrichtung aus sterischen Gründen bevorzugt wird. Bei der Synthese des G2-Dendrimers mit Biphenylkern **BiphG2(m-Per)₈** kommt es maximal zur Ausbildung von $2^8 = 256$ Isomeren.

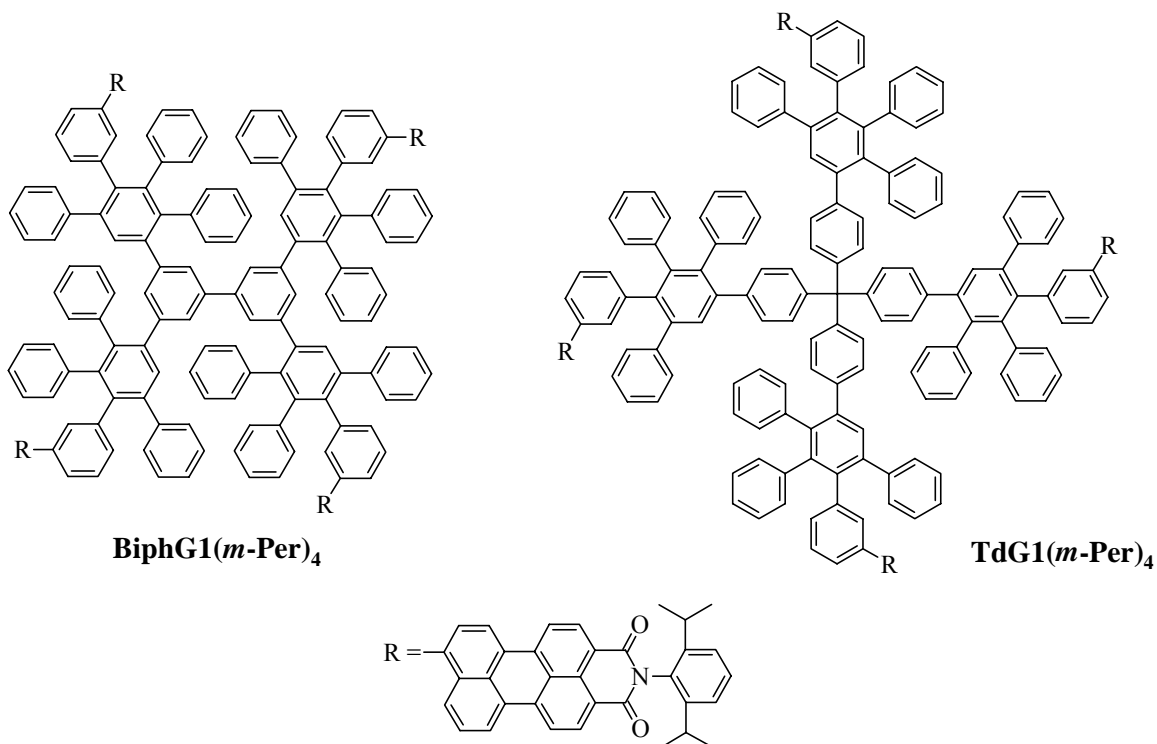


Abbildung 60 Polyphenylendrimere mit PMI-funktionalisierter Oberfläche

Der Einfluß der Struktur- und Rotations-Isomere auf die Photophysik wurde an einem G1-Dendrimer mit drei Chromophoren untersucht [Vosch, 2001 #234]. Mit Hilfe der Einzelmolekülspektroskopie konnte gezeigt werden, daß verschiedene Gruppen von Isomeren unterschiedliche photophysikalische Eigenschaften haben. Beispielsweise zeigen einige Chromophore eine Excimer-Fluoreszenz, die bei anderen nicht auftritt.

Im folgenden wird nun die Oberflächenfunktionalisierung von G1-Dendrimeren mit Triphenylaminkern über die Cyclopentadienonroute beschrieben. Die Dendrimere sollen dabei mono- und trifunktionalisiert werden. Die Reinheit und Strukturdefiniertheit dieser Kaskadenmoleküle wird mit der Massenspektrometrie und der NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Untersuchung hinsichtlich der photophysikalischen Eigenschaften erfolgt in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis DE SCHRYVER. Dazu werden optische Spektroskopiemethoden, wie z.B. Absorptions- und Emissionsmessungen, durchgeführt.

4.2.4.1. Synthese der Triphenylamin-Dendrimere mit PMI-funktionalisierter Oberfläche

Da sich die Funktionalisierung mit drei PMI auf der Oberfläche in einem Reaktionsschritt verwirklichen läßt, soll die Synthese zuerst diskutiert werden. Der ethinylfunktionalisierte Triphenylaminkern **57** reagiert in einer dreifachen *Diels-Alder*-Reaktion mit dem PMI-funktionalisierten Cyclopentadienon **72** zum gewünschten Produkt (**Abbildung 61**).

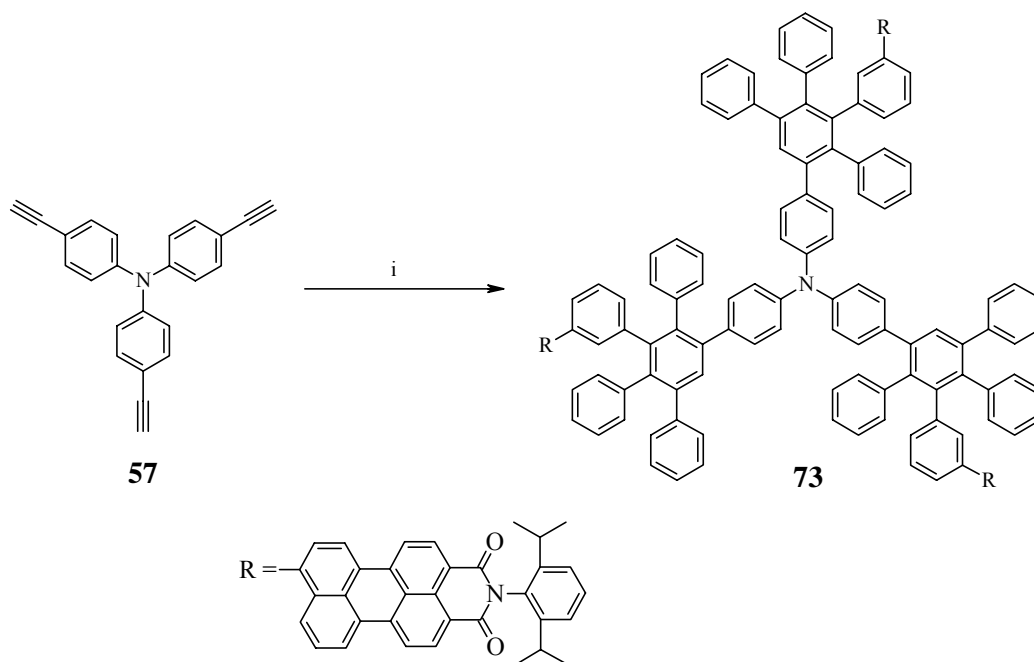


Abbildung 61 Synthese zum G1-Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G1(m-Per)}_3$ **73**

i: 4 eq. **72**, *o*-Xylol, 180°C, 67.3%

Die Herstellung des Triphenylaminkerns **57** wurde bereits in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben. Für die Dendrimersynthese werden beide Reaktionskomponenten in entgastem *o*-Xylol gelöst und 24 Stunden bei 180°C refluxiert. Das Cyclopentadienon **72** wird dabei in zweifachem Überschuß pro Ethinylfunktion verwendet. Das G1-Dendrimer erhält man durch Ausfällen des Rohprodukt in Methanol und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung, wobei nicht umgesetztes Cyclopentadienon **72** zurückgewonnen wird. Das Dendrimer **73** liegt nach der Aufarbeitung in 73%iger Ausbeute vor.

In der Einleitung (Kapitel 1.2.4) wurde schon das Konzept zur Synthese asymmetrischer Dendrimere vorgestellt. Das monofunktionalisierte Dendrimer **76** ist so ein asymmetrisches Dendrimer. Ein Schlüsselschritt für die Darstellung solcher Kaskadenmoleküle stellt die Syn-

these von teilgeschützten Kernen dar. Eine unvollständige Desilylierung der TiPS-ethinylgeschützten Kerne führt zu einem Reaktionsgemisch von teilgeschützten Kernen. Wie im Kapitel 4.2.1.2 schon gezeigt, werden die Ethinyle im Kern **56** nacheinander entschützt. Nach einem frühen Abbrechen der Desilylierung liegen im Reaktionsgemisch die Kerne **57**, **70**, **71**, vor. Diese können säulenchromatographisch getrennt werden. Für die Reaktion werden 1 g der TiPS-Acetylenverbindung **56** und 80 mg Tetrabutylammoniumfluorid in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 2 Stunden wird die Reaktion abgebrochen. Das Rohprodukt enthält alle drei möglichen Entschützungsprodukte **57**, **70**, **71** (**Abbildung 62**). Getrennt werden diese durch Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus tiefsiedenden Petrolether und Dichlormethan. Der teilgeschützte Kern **71** und der vollständig entschützte Kern **57** werden zu je 30% Ausbeute erhalten. Nach der Reaktionszeit von 2 Stunden sind im Reaktionsgemisch noch 15% des Edukts **56** zu finden. Der gewünschte teilgeschützte Kern **71** liegt nach der Aufarbeitung in 25% Ausbeute als weißer, kristalliner Feststoff vor und wird für den weiteren Dendrimeraufbau verwendet.

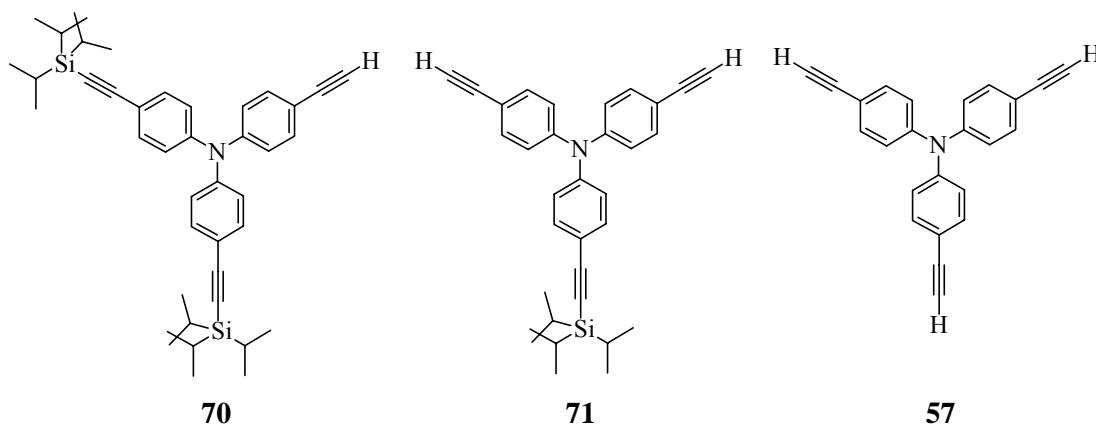


Abbildung 62 Ent- und teilgeschützte Kerne **57**, **70** und **71**

Die beiden freien Dreifachbindungen sind nun für eine *Diels-Alder*-Reaktion zugänglich. Dafür wird der Kern **71** mit vier Äquivalenten Tetraphenylcyclopentadienon **8** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man den modifizierte Kern **74**, der durch Desilylierung der noch vorhandenen Tri-*iso*-propylsilylethynyl-Gruppe zu **75** für eine weitere [4+2]-Cycloaddition aktiviert werden kann. Da die Perylenfunktion noch eingefügt werden muß, erfolgt die *Diels-Alder*-Reaktion nun mit dem perylenmonoimidfunktionalisierten Cyclopentadienon **72**. Dafür werden die Reaktionskomponenten **72** und **75** in *o*-Xylol gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion dauert 10 Stunden. Anschließend wird der rote Feststoff an Kieselgel mit zwei wechselnden Lösungsmitteln nacheinander an einer stationären Phase chromatographiert. Zuerst benutzt man ein Gemisch aus Petrolether und Dichlor-

methan. Das gewünschte Produkt $\text{NPh}_3\text{G1}(m\text{-Per})$ **76** verläßt die Säule, wenn anschließend mit reinem Dichlormethan chromatographiert wird.

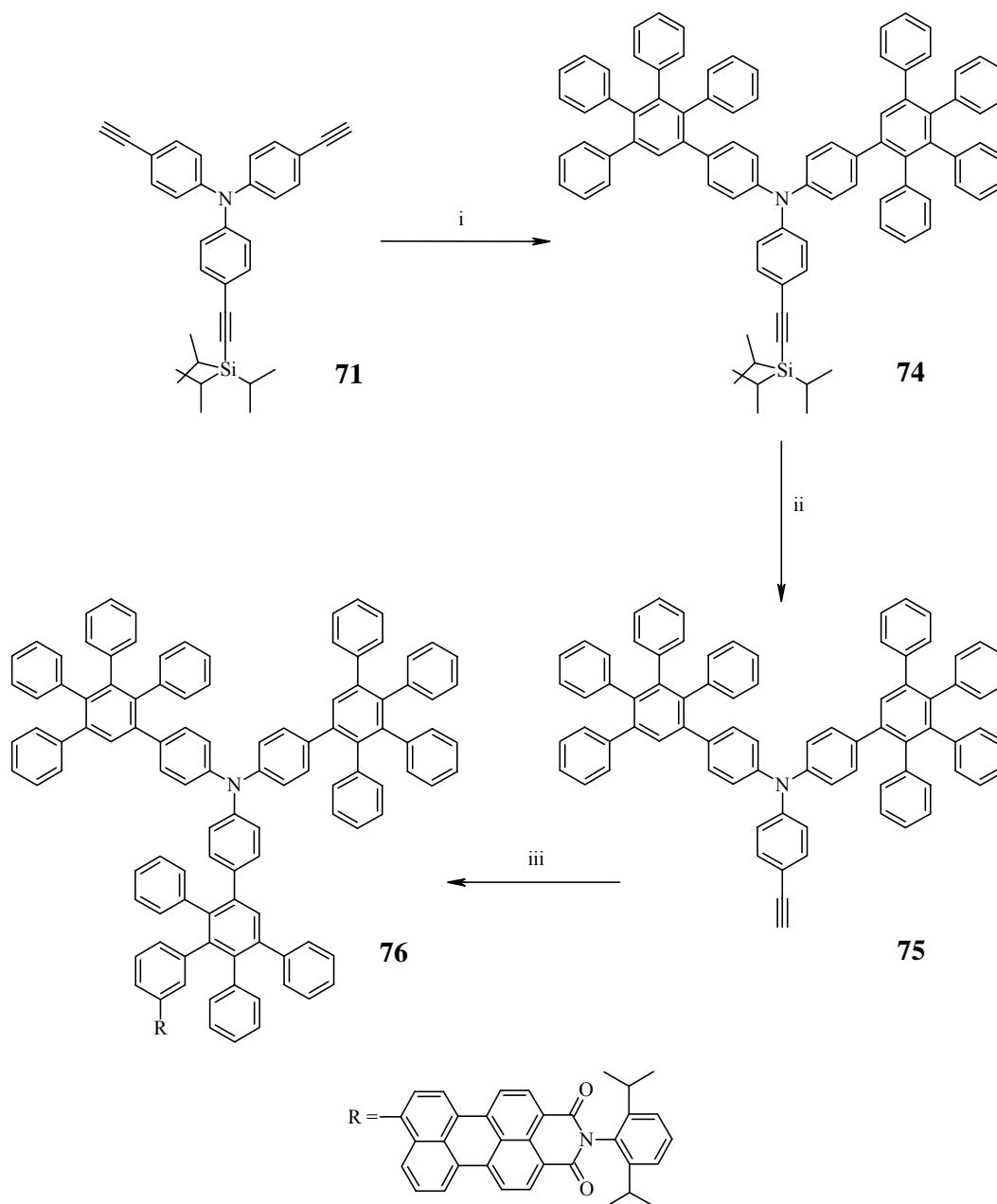


Abbildung 63

Synthese des monofunktionalisierten Dendrimers $\text{NPh}_3\text{G1}(m\text{-Per})$ **76**

i: 3 eq. **8**, *o*-Xylol, 180°C; 87.8%; **ii:** 0.2 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 99%;

iii: 1.3 eq **57**, *o*-Xylol, 180°C, 73.6%

4.2.4.2. Charakterisierung der Dendrimere mit perylenfunktionalisierter Oberfläche

Die Charakterisierung soll wie bei den unfunktionalisierten NPh_3 -Dendrimeren massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch erfolgen. Die Dendrimere **73** und **76** sind sehr gut in organischen Medien wie z.B. Dichlormethan, Chloroform und Toluol löslich. Daher ist die MALDI-TOF-Massenspektrometrie eine ausgezeichnete Methode, die Reinheit der dargestellten Verbindungen zu überprüfen. So zeigen die **Abbildung 64** das MALDI-TOF-Massenspektrum des monofunktionalisierten Dendrimers **76** und **Abbildung 65** das des trifunktionalisierten Dendrimers **73**. Die Spektren wurden mit 9-Nitroanthracen als Matrix ohne Zugabe eines Salzes aufgenommen. Für das monofunktionalisierte Dendrimere **76** wurde eine Molekülmasse von 1864.7 g/mol detektiert. Diese stimmt gut mit dem für die molekulare Zusammensetzung $\text{C}_{142}\text{H}_{100}\text{N}_2\text{O}_2$ berechneten Wert von 1866.4 g/mol überein. Das Spektrum in **Abbildung 65** zeigt ausschließlich das dreifache *Diels-Alder*-Additionsprodukt mit einer Molekülmasse von 2823.4 g/mol. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte unter gleichen Bedingungen wie die Aufnahme des oben genannten G1-Dendrimers **76**. Die Molekülmasse stimmen gut mit dem berechneten Wert von 2825.5 g/mol für die Zusammensetzung $\text{C}_{210}\text{H}_{150}\text{N}_4\text{O}_6$ überein.

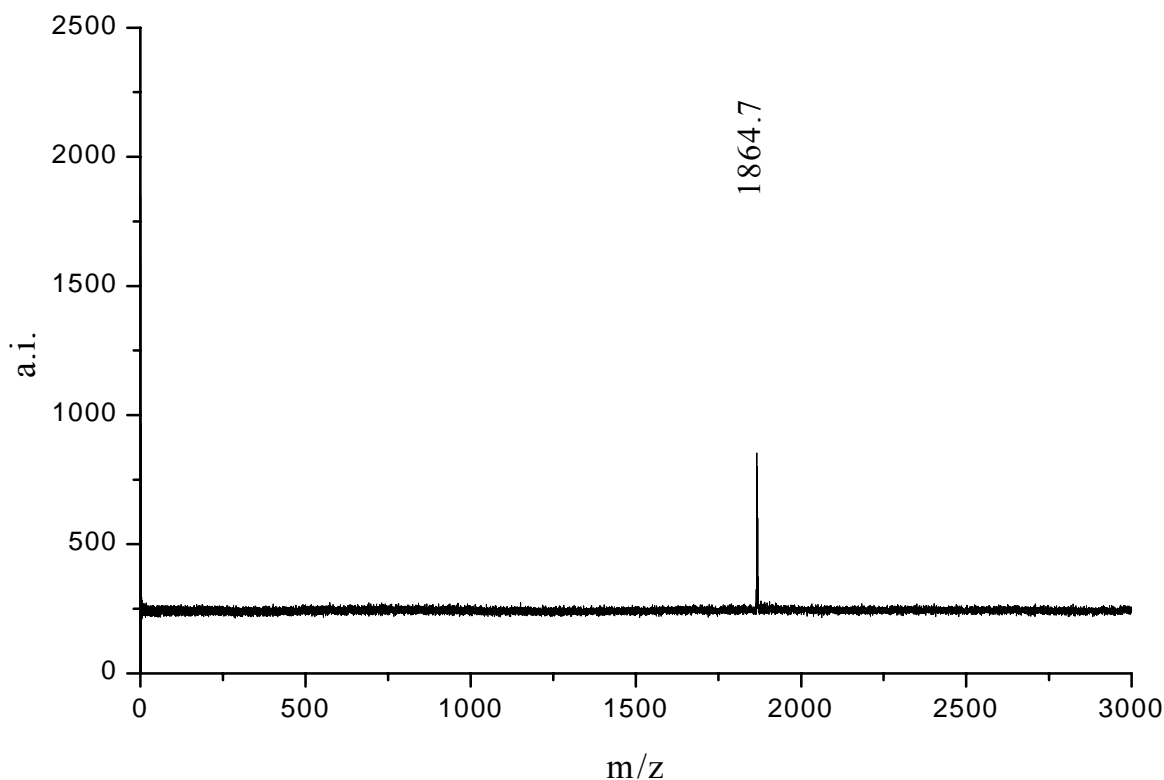


Abbildung 64 MALDI-TOF-Massenspektrum des monofunktionalisierten Dendrimers $\text{NPh}_3\text{G1(m-Per)}$ **76** (Dithranol, ohne Salz)

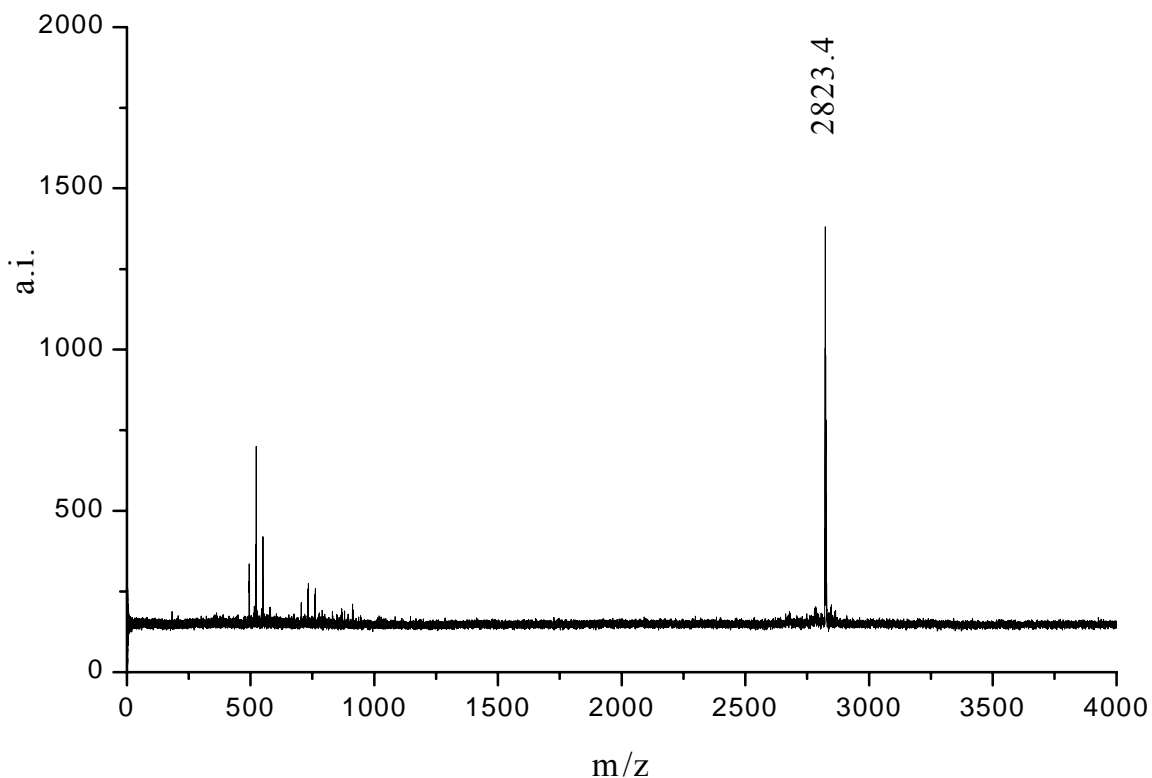


Abbildung 65 MALDI-TOF-Spektrum des trifunktionalisierten Dendrimers
NPh₃G1(m-Per) **73** (Dithranol, ohne Salz)

Die Reinheit der synthetisierten Polyphenylendendrimere läßt sich jedoch nicht nur durch die Massenspektrometrie belegen, sondern auch durch die NMR-Spektroskopie. Dies gilt auch, wenn es sich, wie in diesem Fall, um funktionalisierte Polyphenylendendrimere mit Triphenylaminkern handelt. Die ¹H-NMR-Spektren der Dendrimere **73** und **76** unterscheiden sich nur in ihrer Integration der Perylen-Protonen. Daher ist es ausreichend, das ¹H-NMR-Spektrum des trifunktionalisierten Dendrimers **73** zu diskutieren (**Abbildung 66**).

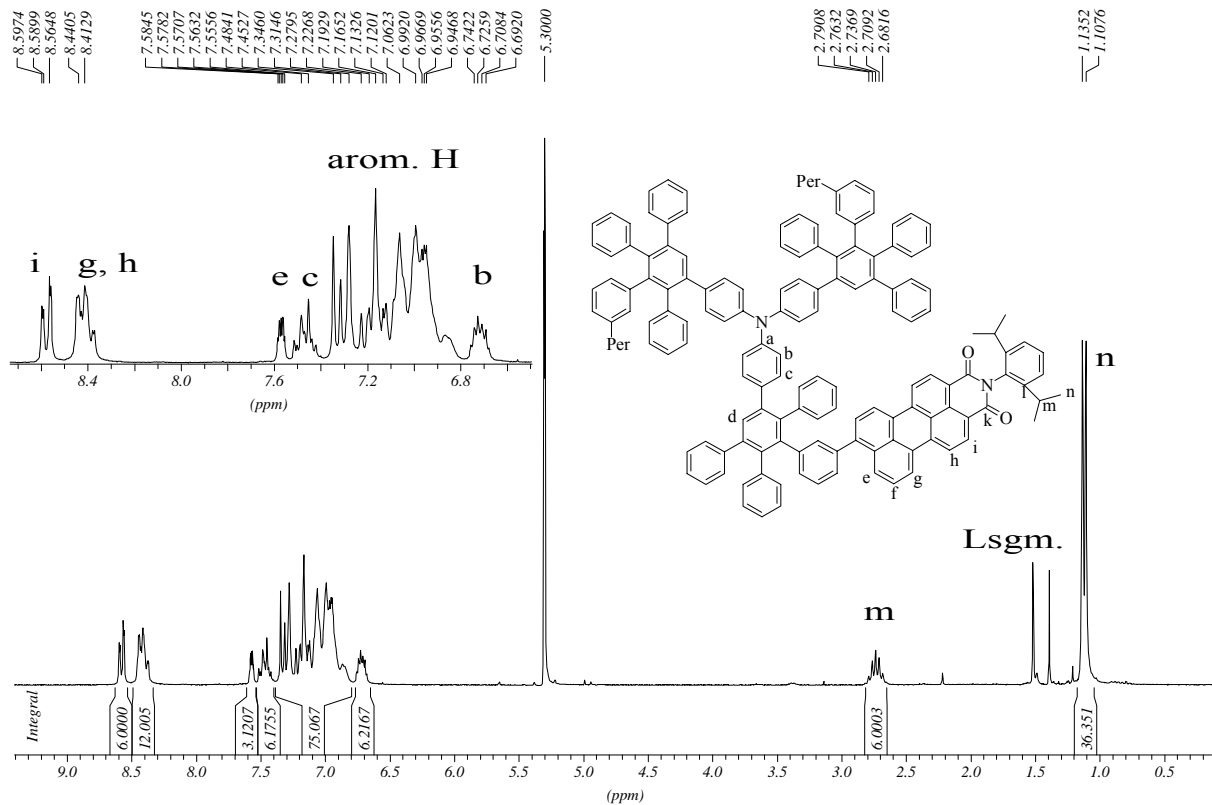


Abbildung 66 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des trifunktionalisierten Dendrimers **73**, in CD_2Cl_2

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G1}(\text{m-Per})_3$ **73** zeigt Signalgruppen im aromatischen und im aliphatischen Bereich. Die Signalgruppen bei tiefem Feld von $\delta = 8.57$ ppm und $\delta = 8.44\text{--}8.37$ ppm weisen eine Signalintensität von 6 bzw. 12 Protonen auf. Sie korrespondieren zu den Perylen-Protonen H_g , H_h , und H_i . Ein weiteres Signal bei $\delta = 7.58$ ppm, das als Triplet aufspaltet, ist dem Proton H_e zuzuordnen. Im Bereich zwischen $\delta = 7.50\text{--}6.80$ ppm absorbieren die aromatischen Protonen des Chromophors, die durch die Gesamtheit der Protonen des Polyphenylengerüsts überlagert werden. Bei hohem Feld erkennt man ein zwei Signale bei $\delta = 2.73$ ppm und $\delta = 1.12$ ppm. Diese Resonanzen werden den Isopropylgruppen der Imidstruktur des Chromophors zugeordnet.

Trotz einer Überlagerung von Signalen kann aufgrund einzelner Signalgruppen und ihrer Intensitätsverhältnisse zueinander, die Funktionalisierung der Dendrimere mittels NMR-Spektroskopie einfach nachgewiesen werden.

4.2.4.3. Optische Eigenschaften der Dendrimere

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Synthese und die Charakterisierung der perylenmonoimidfunktionalisierten Triphenylamin-Dendrimere beschrieben wurden, sollen in diesem Kapitel die Auswirkungen der Chromophore auf die optischen Eigenschaften der NPh_3 -Dendrimere untersucht werden.

A. HERRMANN beschrieb im Rahmen seiner Dissertation in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis DE SCHRYVER die photophysikalischen Eigenschaften von multichromophoren Dendrimeren [175]. Diese wurde mit einer unichromophoren Modellverbindung verglichen. Neben Absorptions- und Emissionsmessungen wurden insbesondere noch zeitaufgelöste optische Spektroskopiemethoden auf diese Systeme angewendet. Dazu zählen zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen, zeitaufgelöste Polarisationsmessungen, transiente Absorptions- und transiente Absorptionpolarisationsmessungen sowie sogenannte „Fluorescence-Upconversion“-Messungen. Basierend auf der Vielzahl der Informationen, welche diese Messungen ergaben, konnte ein photophysikalisches Modell des G2-Dendrimers **BiphG2(A₂B)(*m*-Per)₈** entwickelt werden (**Abbildung 67**).

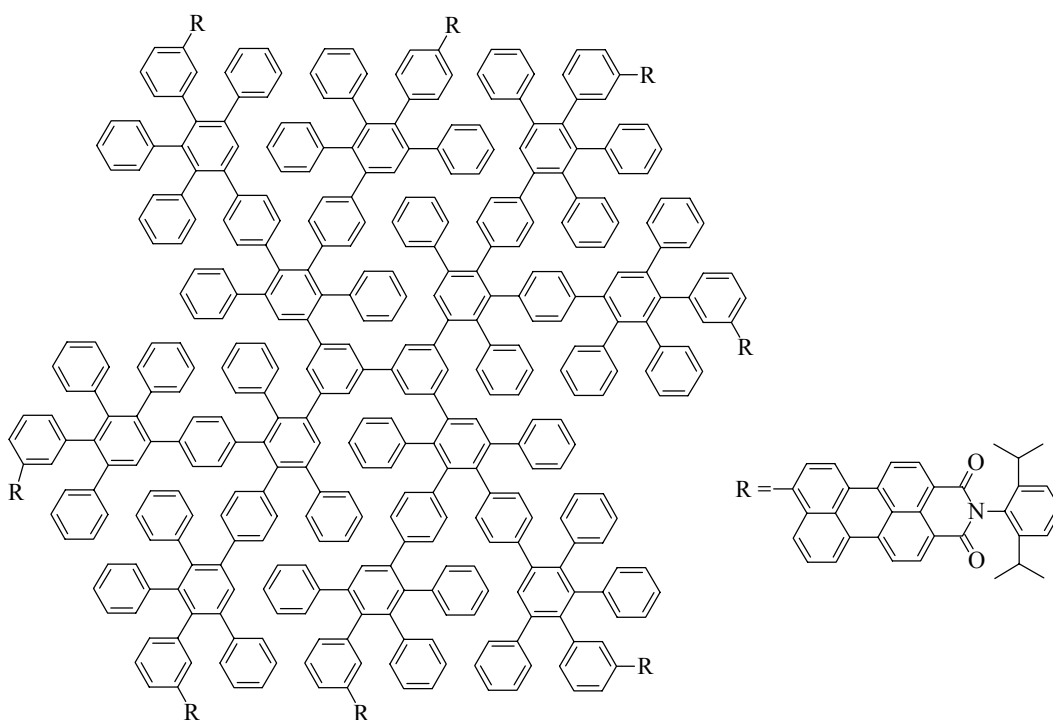


Abbildung 67 Struktur von **BiphG2(A₂B)(*m*-Per)₈**

Bei Anregung eines isoliert vorliegenden Chromophors kann dieser seine Energie durch Fluoreszenz mit einer Abklingzeit von 4 ns abgeben. Die Anregungsenergie kann aber

auch an ein benachbartes PMI mit einer Zerfallszeit von 4 ps transferiert werden. Durch die Wechselwirkung zweier Chromophore kommt es auch zur Ausbildung von excimerähnlichen Spezies, die eine typische Abklingzeit von 8 ns zeigen. Aus den optischen Messungen konnten zudem ein Interchromophorenabstand von 8 Å sowie ein Gesamtdurchmesser des Dendrimers von 4 nm bestimmt werden.

Nun stellt sich die Frage, welche Auswirkungen ein redoxaktiver Dendrimerkern auf die optischen Eigenschaften der Chromophore hat. In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis DE SCHRYVER werden die optischen Eigenschaften der Dendrimere **73** und **76** mit Hilfe der genannten Methoden untersucht. Da die Messungen noch nicht abgeschlossen sind, können hier nur erste Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

So wurden bisher die Absorptions- und Emmissionsspektren der Dendrimere **73** und **76** gemessen und die Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt. Um Aussagen zu den Wechselwirkungen zwischen dem Triphenylaminkern und den Chromophoren auf der Dendrimeroberfläche machen zu können, wird zusätzlich auch auf das photophysikalische Verhalten von Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid **PMI** eingegangen. In **Abbildung 68** sind die Absorptionsspektren des Dendrimers $\text{NPh}_3\text{G1(m-Per)}_3$ **73** im Vergleich zum unsubstituierten Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G1(-H)}_6$ **58** und dem **PMI** dargestellt.

Das UV/Vis-Spektrum der Dendrimere besteht aus zwei Komponenten. Die Absorption im langwelligen Bereich wird durch die Perylenmonoimid-Chromophore hervorgerufen, die kurzwelligere Komponente rührt von der Absorption des Triphenylaminkerns her. Das Absorptionsspektrum des Dendrimers $\text{NPh}_3\text{G1(m-Per)}_3$ **73** im langwelligen Bereich zeigt zwei Maxima bei 502 und 520 nm. Im Gegensatz dazu ist das Absorptionsspektrum des unsubstituierten Chromophors **PMI** um ca. 15 nm ins Blaue hin verschoben. Diese Änderung in der Absorption kann mit der Substitution der Hexaphenylbenzoleinheit in der 9-Position des Perylenmonoimids und der damit einhergehenden Vergrößerung des π -Elektronensystems des Chromophors erklärt werden. Die Ausdehnung des π -Systems führt zu einer Verkleinerung des π - π^* -Übergangs, der im Absorptionsspektrum eine bathochrome Verschiebung zur Folge hat [175].

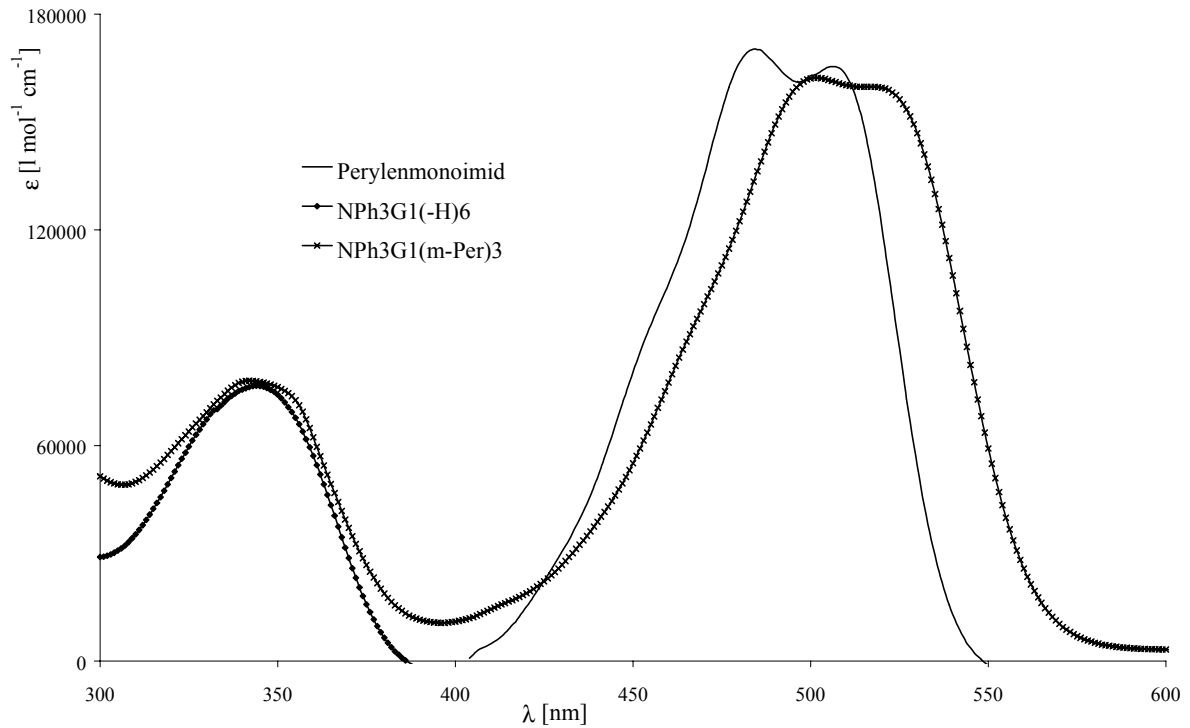


Abbildung 68 Absorptionsspektren der Dendrimere NPh₃G1(m-Per)₃ **73** und NPh₃G1(-H)₆ **58** sowie des Perylenmonoimids **PMI** in CH₂Cl₂ (10^{-5} M)

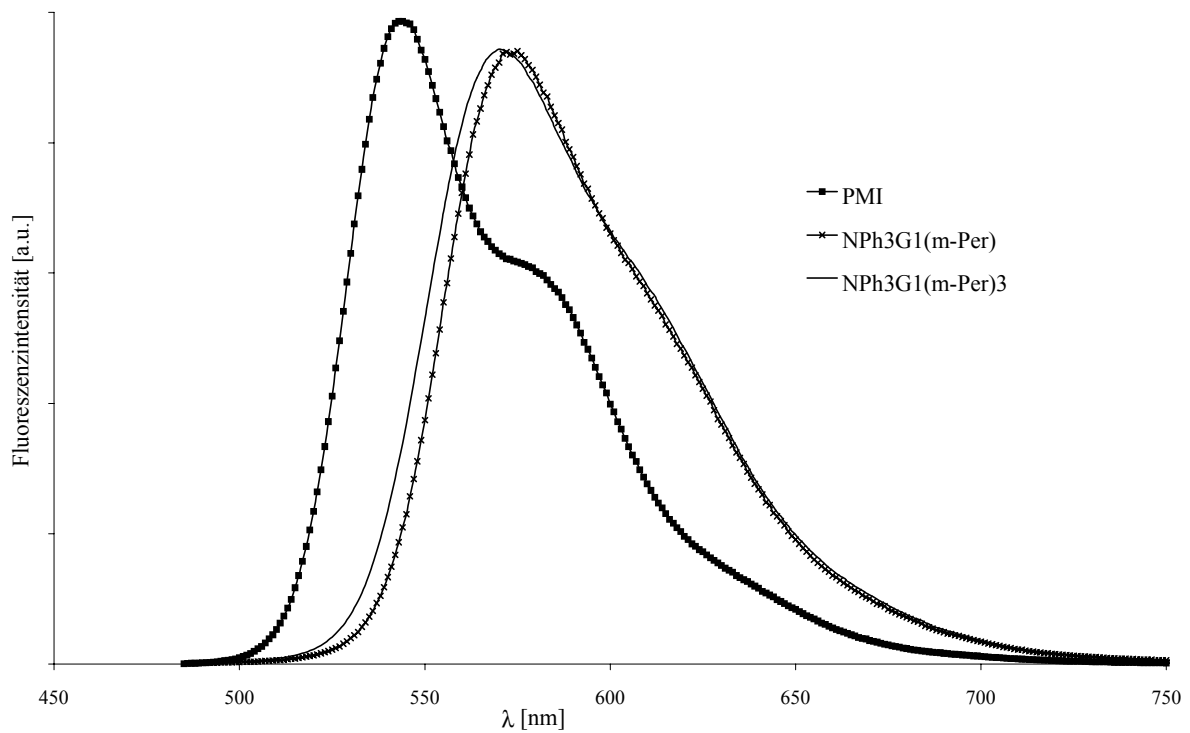


Abbildung 69 Fluoreszenzspektren von **PMI** und den Dendrimeren NPh₃G1(m-Per) **76** und NPh₃G1(m-Per)₃ **73** in CH₂Cl₂

Das Fluoreszenzspektrum von **PMI** weist ein Maximum bei 544 nm und eine Schulter bei 579 nm auf. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindung beträgt 0.90 [175]. Die Emissionsspektren der G1-Dendrimere **73** und **76** weisen im Gegensatz zum **PMI** keine Feinstruktur auf und zeigen ins Rote hin verschobene Maxima bei 572 nm. Der Verlust der Feinstruktur sowie die bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbande sind Hinweise auf eine mögliche Wechselwirkung eines angeregten Farbstoffmoleküls mit einem benachbarten Farbstoffmolekül im Grundzustand.

Tabelle 18 Photophysikalische Daten von **PMI** und den Dendrimeren **73** und **76**

	PMI	NPh₃G1(m-Per)₁	NPh₃G1(m-Per)₃
Absorptionsmaximum (CH ₂ Cl ₂)	485 nm 507 nm	501 nm 520 nm	502 nm 520 nm
Fluoreszenzmaximum (CH ₂ Cl ₂ , Anreg.: 480 nm)	544 nm 579 nm	572 nm	571 nm
Fluoreszenzquantenausbeute	0.90 ^a	1.00	0.92

a) siehe Referenz [175]

Die photophysikalischen Größen der vorgestellten perylensubstituierten Triphenylamin-Dendrimere und des **PMI** sind in **Tabelle 18** zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Absorptionsspektren der Modellverbindung **PMI** sowie der Dendrimere **73** und **76** geringe Unterschiede aufweisen. Die Substitution des Chromophors PMI durch Phenyleinheiten induziert eine bathochrome Verschiebung um 15 nm. Auch bei den Fluoreszenzspektren bewirkt die Substitution durch Polyphenyleinheiten eine Verschiebung der Emissionsbande ins Rote, was durch die Vergrößerung des π -Systems des Chromophors erklärt werden kann. Das Maximum des **PMI** liegt bei 544 nm, wohingegen das Maximum der Dendrimere bei 572 nm in Erscheinung tritt. Der Abfall der Fluoreszenzquantenausbeuten vom Dendrimer **76** zu **73** weist auf eine Änderung der Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten hin, welche möglicherweise aus den Chromophorwechselwirkungen resultiert. Um das Fluoreszenzverhalten genauer zu untersuchen, werden derzeit im Arbeitskreis DE SCHRYVER die Fluoreszenzabklingzeiten der PMI-substituierten G1-Dendrimere **73** und **76** mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen bestimmt.

4.2.5. Zusammenfassung

Das Kapitel 4.2 beschäftigte sich mit der Synthese und Charakterisierung redoxaktiver Dendrimere, die ein Triphenylaminzentrum haben. Durch verschiedene Synthesesequenzen, wie z.B. der *Hagihara*-Kupplung und der Abspaltungsreaktion der TIPS-Gruppen, gelingt der Aufbau von Polyphenylendendrimeren. Die Besonderheit der hier vorgestellten Dendrimere liegt in ihrer Redoxaktivität, die durch den Kern induziert wird. Durch Anwendung einer divergenten oder konvergenten Syntheseroute sowie einer Kombination beider gelingt der Aufbau verschiedener Dendrimere. Die vorgestellten Dendrimere unterscheiden sich dabei in der Generation. Ausgehend vom Kernmolekül $\text{NPh}_3(\text{Ethynyl})_3$ **57** werden die Triphenylamin-Dendrimere der ersten bis dritten Generation **58**, **59**, **64** und **67** hergestellt.

Auskunft über Reinheit und Strukturdefiniertheit der Makromoleküle geben die NMR-Spektroskopie und die Massenspektrometrie. Die photophysikalischen Untersuchungen der NPh_3 -Dendrimere zeigen, daß das Polyphenylengerüst fast keinen Einfluß auf das Absorptions- und Emissionsverhalten des zentralen Redoxzentrums in Lösung ausübt.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen der NPh_3 -Dendrimere geben den Einfluß der Dendrimershülle auf den redoxaktiven Kern wieder. Durch Simulationen und der Chronoamperometrie gelingt die Bestimmung der elektrochemischen Parameter wie den Diffusionskoeffizienten D_0 und die Standardgeschwindigkeitskonstante für den heterogenen Durchtritt k^0 . Die Parameter und auch die Änderung der cyclovoltammetrischen Kurve lassen darauf schließen, daß eine Verlangsamung des Elektronentransfers mit Zunahme der Dendrimershülle stattfindet. Daß die Polyphenylhülle zu einer Isolierung des Redoxzentrums führt, wird auch anhand der Molekülsimulationen deutlich.

Desweiteren wird die Funktionalisierung der Triphenylamin-Dendrimere mit PMI in der Peripherie beschrieben. Über die Route der funktionalisierten Cyclopentadienone war es möglich, eine genau definierte Anzahl von Chromophoren auf der Oberfläche der formpersistenten Polyphenylendendrimere zu plazieren. Die beiden synthetisierten Dendrimere der ersten Generation **73** und **76** unterscheiden sich in der Anzahl der Chromophore auf der Dendrimeroberfläche. Die Identität und Reinheit der dargestellten multichromophoren Systeme wurde zweifelsfrei mittels der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie bewiesen. Zusätzlich zu diesen Charakterisierungsmethoden wurde die photophysikalischen Eigenschaften der multichromophoren Dendrimere untersucht.

4.3. Dendrimere mit Naphthalin als redoxaktiven Kern

Während in der Literatur einige elektrochemische Studien für die „Ortsisolierung“ [122-126] und die „Multiplikation“ [127-132] von Redoxeinheiten beschrieben sind, existieren kaum Beispiele zur chemischen Reduktion oder Oxidation von Dendrimeren. Weiterhin gibt es keine Untersuchung der entstehenden Ionenpaarstruktur oder der Folgereaktionen ionischer Redoxprodukte, wie sie etwa in der Birch-Reduktion oder der reduktiven Silylierung auftreten. Eine Variation der Redoxeinheit bei ortsisolierten dendritischen Redoxsystemen ist kaum bekannt; insbesondere benzoide Moleküle, die bei Birch-Reduktionen eine große Rolle spielen, wurden bisher nicht untersucht. Intermolekulare Elektronentransfer-Prozesse zwischen ortsisolierten Redoxzentren sind ebenfalls nicht beschrieben. Der wohl bekannteste Fall von Reduktion und nachfolgender Protonierung ist die Birch-Reduktion [180, 181], bei der in schonender Weise Aromaten in Hydroaromaten überführt werden können. Die **Abbildung 70** zeigt die Reduktion von Anthracen zum Dianion und mögliche Folgereaktionen. Anthracen wird dabei entweder elektrochemisch oder durch Alkalimetallreduktion in ein Radikalmonoanion und ein Dianion überführt. Neben diesen primären Elektronentransfer-Prozessen können Folgereaktionen stattfinden, so z.B. die Umsetzungen beider Ionen mit Elektrophilen (im einfachsten Fall einem Proton).

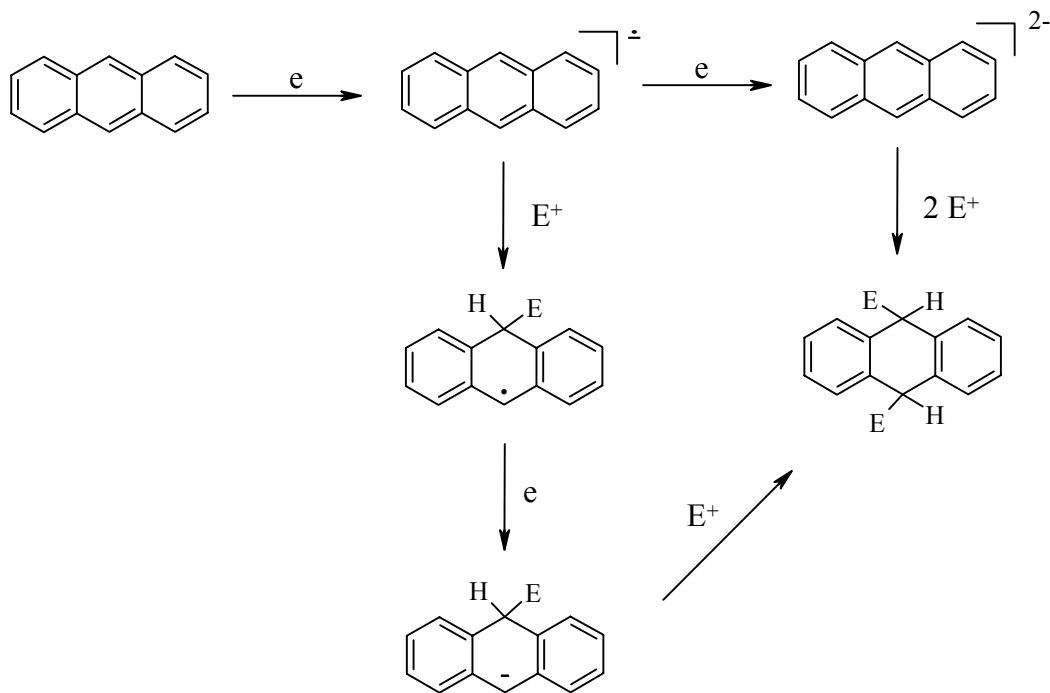


Abbildung 70

Reduktion von Anthracen zum Dianion und mögliche Folgereaktionen

Welchen Einfluß hat nun eine dendritische Hülle auf die Reduktion? Zur Beantwortung dieser Frage, ist erst einmal der Aufbau von Dendrimeren notwendig, die einen aromatischen Redoxkern tragen. Naphthalin ist im Vergleich zum Anthracen ein noch einfacherer benzoider Kohlenwasserstoff. Wie sich im nächsten Kapitel zeigen wird, eignet sich Naphthalin als redoxaktiver Kern zum Aufbau von Dendrimeren.

4.3.1. Synthese der Dendrimere mit Naphthalinkern

Als synthetisches Kriterium zum Aufbau von Dendrimeren mit einem aromatischen Redoxzentrum wird herangezogen, ob die dendritische Polyphenylenschale in einer divergenten Polymersynthese aus dem Kern herauswachsen kann. Das bedeutet konkret, daß ethinylsubstituierte Derivate des Redoxkerns zugänglich sein müssen, die dann als Dienophil in *Diels-Alder*-Reaktionen mit Verzweigungsagenzien dienen können. Die Synthese eines tetrafunktionalisierten Naphthalinkerns konnte nicht realisiert werden. Als Alternative ist aber ein 2,6-difunktionalisierter Naphthalinkern denkbar, der mit wenig synthetischem Aufwand dargestellt werden kann.

4.3.1.1. Synthese des difunktionalisierten Naphthalinkerns

Die Synthese des ethinylfunktionalisierten Naphthalinkerns **79** geht vom kommerziell erhältlichen 2,6-Dibromonaphthalin **77** aus. Durch palladiumkatalysierte Kupplung nach HAGIHARA [134] mit Tri-*iso*-propylsilylacetylen und anschließende Abspaltung der Tri-*iso*-propylgruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid wird der ethinylsubstituierte Naphthalinkern **79** erhalten (**Abbildung 71**). Das „aktivierte“ Kernmolekül Naph(Ethinyl)₂ **79** wird anschließend für den Aufbau der Dendrimere genutzt.

Im ersten Reaktionsschritt wird das 2,6-Dibromonaphthalin **77** mit Tri-*iso*-propylsilylacetylen umgesetzt. Dafür löst man in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre 2 g des Bromaromaten in einem Gemisch aus 200 ml Triethylamin und 100 ml Toluol. Anschließend gibt man zu der Reaktionslösung 490 Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid sowie 133 mg Kupfer-(I)-iodid und 183 mg Triphenylphosphin. Nach Versiegeln

des Schlenkkolbens mit einem Septum rührt man die Reaktionslösung zunächst 10 Minuten bei 50-60°C und spritzt dann 4 ml Tri-*iso*-propylsilylacetylen durch das Septum zu. Die Temperatur wird nun auf 80°C erhöht und die Reaktionslösung gerührt, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr festzustellen ist. Die Reaktionszeit liegt bei ca. 5 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird der Ansatz mit halbkonzentrierter Salzsäure und kaltgesättigter Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet und das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert. Die Ausbeute der Reaktion beträgt 75%.

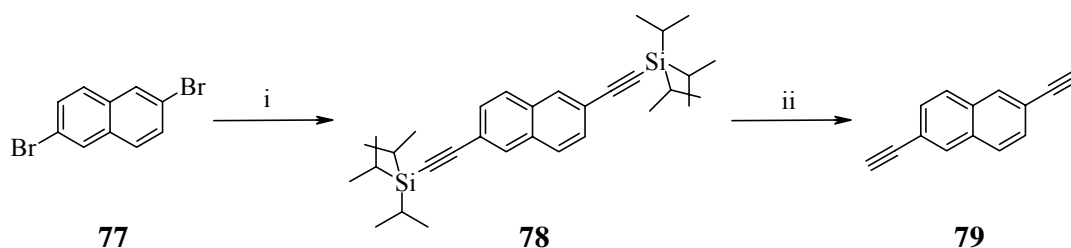


Abbildung 71 Synthese des Naphthalin-Kerns **79**; **i**: 4 eq. TiPS-Acetylen, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Toluol/NEt₃, 90°C, 75%; **ii**: 4 eq. *n*-Bu₄NF, THF, RT, 94.4%

Durch Desilylierung mit Fluorid-Ionen bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran wird die Ethinylgruppe entschützt und ist somit für die *Diels-Alder*-Reaktion zugänglich. Dafür werden ein Äquivalent des TiPS-ethinylsubstituierte Naphthalinkern **78** und 4 Äquivalente Tetra-butylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gelöst und reagieren 12 Stunden. Der Reaktionsfortschritt kann durch Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Der ethinylfunktionalisierte Kern **79** ist für den Aufbau von Dendrimeren aktiviert. Im nächsten Kapitel wird die Synthese der Dendrimere ausgehend vom Naphthalinkern **79** beschrieben.

4.3.1.2. Synthese der Dendrimere

Der Aufbau der Polyphenylendendrimere mit Naphthalin als Kern erfolgt über die *Diels-Alder*-Reaktion. Das Dendrimer der ersten Generation NaphG1(-H)₄ **80** erhält man durch die Umsetzung des Kern **79** mit Tetraphenylcyclopentadienon **8**. Bei der Reaktion zum G1-Dendrimer reagiert das Kernmolekül **79** mit einem 4fachen Überschuß an Tetraphenylcyclopentadienon **8**. Beide Reaktionskomponenten werden dafür in einem ausgeheizten Schlenkkolben in entgastem *o*-Xylol gelöst und 24 Stunden bei 180°C unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in Pentan getropft, wobei das Rohprodukt ausfällt. Durch wiederholtes Auflösen des Filterkuchens in wenig Dichlormethan und Ausfällen in Pentan wird das analysenreine Dendrimer NaphG1(-H)₄ **80** in 80% Ausbeute als weißer Feststoff erhalten (**Abbildung 72**).

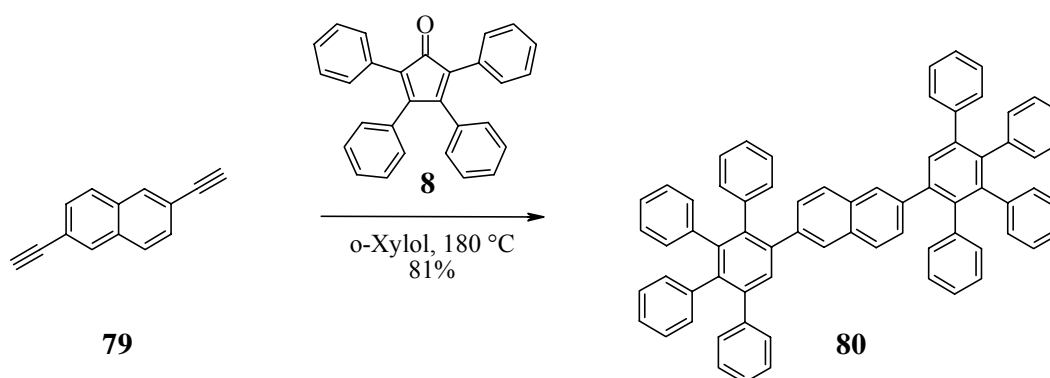
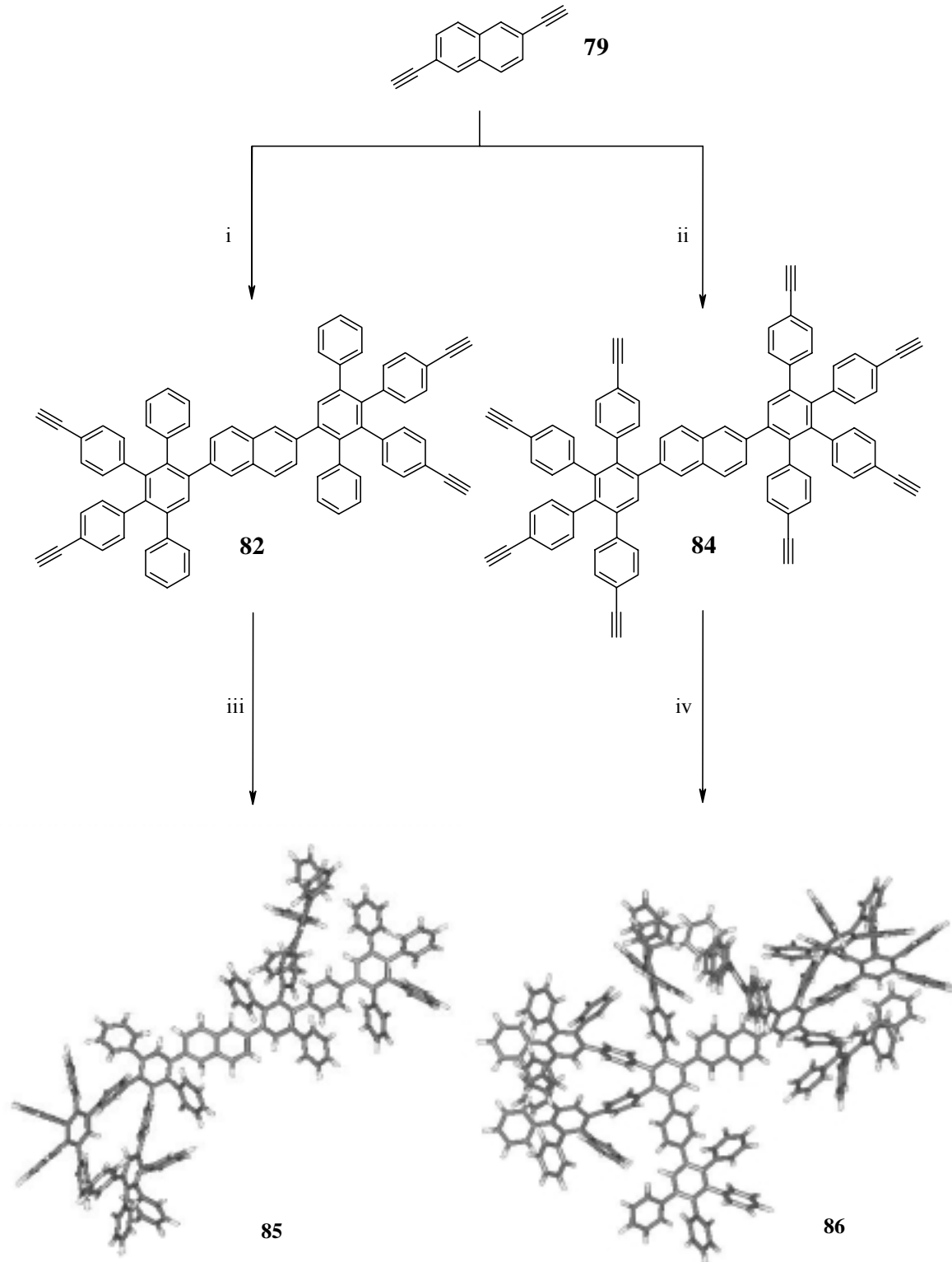


Abbildung 72 Synthese des G1-Dendrimers NaphG1(-H)₄ **80**

Die Synthese des Naphthalinkerns **79** mit den A₂B-Baustein **6** liefert das Tetra(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-G1-Dendrimer **81**, mit dem A₄B-Baustein **7** gelangt man zum Dendrimer NaphG1(A₄B)(Ethynyl-TiPS)₈ **83**. Nach der Desilylierung mit Tetrabutylammoniumfluorid zu NaphG1(A₂B)(Ethynyl)₄ **82** und NaphG1(A₄B)(Ethynyl)₈ **84** sind die Moleküle für einen weiteren Dendrimeraufbau aktiviert. Unter gleichen Bedingungen wie die Synthese zum G1-Dendrimer **80** erfolgt die Reaktion zu den G2-Dendrimern **85** und **86**. Statt des Kerns werden nun die Ethynyl-substituierten Dendrimere **82** und **84** in einer *Diels-Alder*-Reaktion mit dem Terminierungsreagenz **8** umgesetzt (**Abbildung 73**).

**Abbildung 73**Synthese der G2-Dendrimere **85** und **86**

i: 4 eq. **6**, *o*-Xylol, 180°C; 8 eq. Bu₄NF, THF, RT, 87.6%; **ii:** 2.5 eq. **7**, *o*-Xylol, 180°C; 12 eq. Bu₄NF, THF, RT, 86%; **iii:** 8 eq. **8**, *o*-Xylol, 180°C, 98%; **iv:** 12 eq. **8**, *o*-Xylol, 180°C, 97%

Die dritte Dendrimergeneration läßt sich durch die Umsetzung von NaphG1(A₂B)(Ethinyl)₄ **82** mit dem Terminierungsreagenz **12** herstellen. Hierbei wird wie schon bei der Darstellung des NPh₃-Dendrimers **67** eine Kombination von divergenter und konvergenter Synthese verwendet. Das Dien **12** wird in einem 8fachen Überschuß eingesetzt und der Ansatz 3 Tage in *o*-Xylol unter Rückfluß erhitzt. Durch Chromatographie an Kieselgel erfolgt die Aufreinigung des Rohproduktes, wobei man das G3-Dendrimers **87** in einer Ausbeute von 57% erhält.

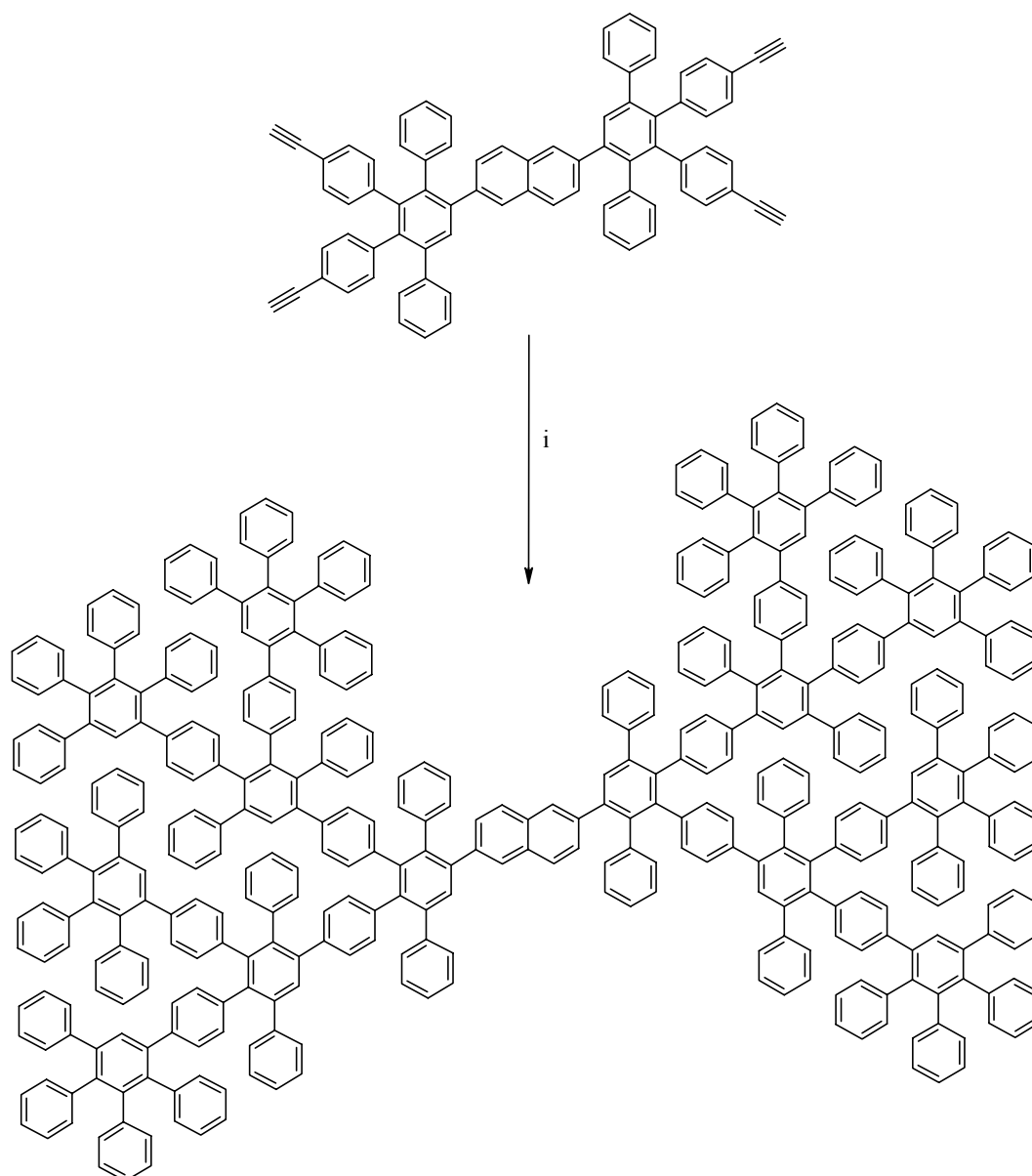


Abbildung 74

Synthese des G3-Dendrimers **87**

i: 8 eq. **12**, *o*-Xylol, 180°C, 3 Tage, 57%

4.3.2. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung der Dendrimere mit Naphthalinkern

Wie schon bei den Triphenylamin-Dendrimeren (Kapitel 4.2.2.1) gezeigt werden konnte, eignen sich die Massenspektrometrie und auch die NMR-Spektroskopie gut zur Charakterisierung von Dendrimeren. Die Dendrimere mit Naphthalinkern weisen in organischen Solventien eine geringere Löslichkeit auf als die Triphenylamin-Dendrimere. Die Charakterisierung durch die NMR-Spektroskopie ist dadurch erschwert, aber dennoch noch möglich. Eine Signalüberlappung von Naphthalinkern und phenylischer Hülle bei größeren Dendrimeren läßt eine eindeutige Interpretation der NMR-Spektren nicht mehr zu. Eine einfachere Methode zur Bestimmung der Molekülmasse und zur Überprüfung der Reinheit der Kaskadenmoleküle bietet die Massenspektrometrie [135]. Die Kernbausteine und die kleineren Dendrimere mit Massen bis 3500 g/mol lassen sich am besten mit der FD-Massenspektrometrie charakterisieren. Für das Messen der Dendrimere mit höheren Molekülmassen bietet die MALDI-TOF-Massenspektrometrie eine Alternative.

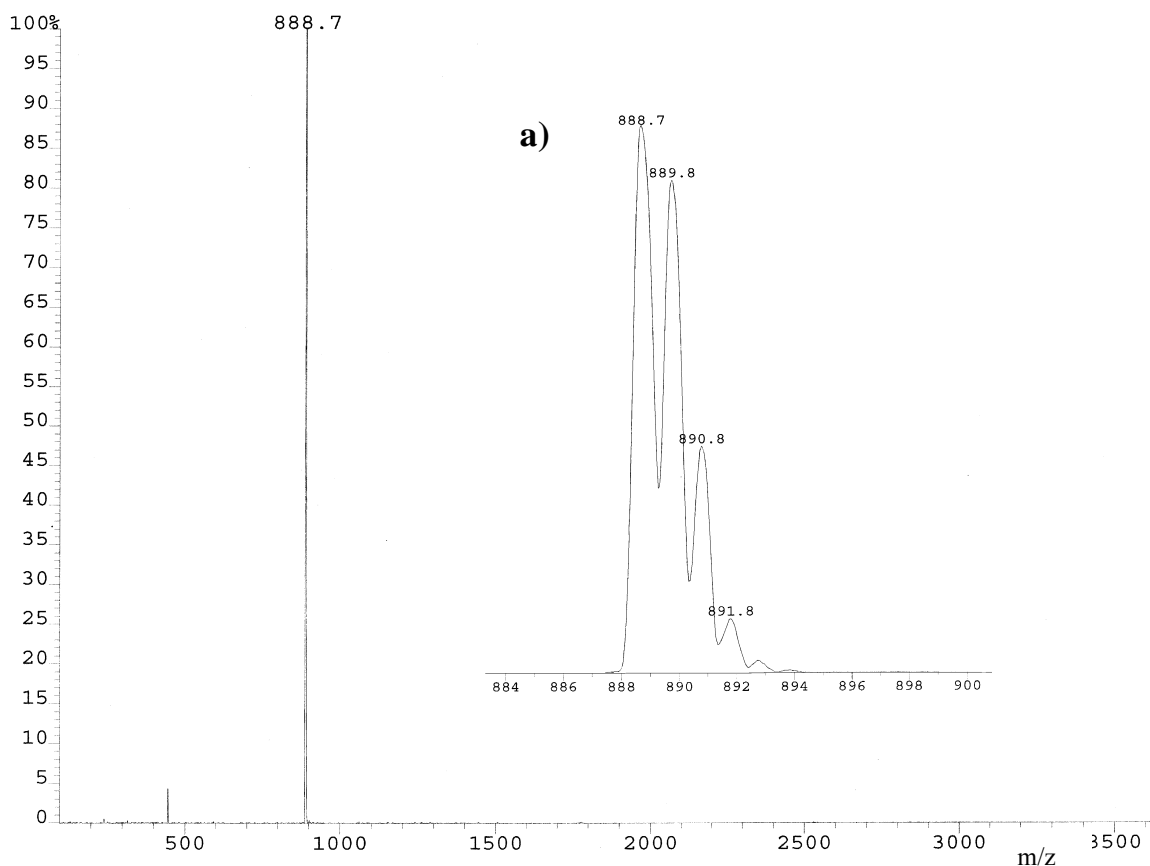


Abbildung 75 FD-Spektrum vom G1-Dendrimer **80**; a) isotopenaufgelöst

Das FD-Spektrum des G1-Dendrimers **80** zeigt ein Masse/Ladung-Verhältnis (m/z) von 888.7 g/mol. Für die Zusammensetzung des Moleküls **80** ($C_{70}H_{48}$) erwartet man einen Molekülpeak von 889.1 g/mol. Die Abweichung liegt innerhalb des Fehlerbereichs des Massenspektrometers. Neben dem Massensignal des Produktes zeigt das FD-Spektrum (**Abbildung 75**) noch ein weiteres Signal bei 444.5 g/mol. Dieses ist dem $M^+/2$ -Peak zuzuordnen. Beide Signale sind isotopenaufgelöst (**Abbildung 75a**).

Das G2-Dendrimer NaphG2(A_2B)(-H)₄ **85** hat ein berechnetes Molekulargewicht von 2411.1 g/mol für die Zusammensetzung $C_{190}H_{128}$. Die Charakterisierung erfolgte hier mit Hilfe der MALDI-TOF-Methode. Das Spektrum wurde in Gegenwart von Kaliumtriflat aufgenommen, d.h. es ist neben dem Produktsignal bei 2409.2 g/mol ein um 39 Masseneinheiten erhöhter zweiter Massenpeak bei 2448.2 g/mol vorhanden (**Abbildung 76**). Erklärt werden kann dies durch einen *in-situ*-Austausch von Protonen durch Kalium-Ionen des als Ionisierungshilfe benutzten Kaliumtriflats.

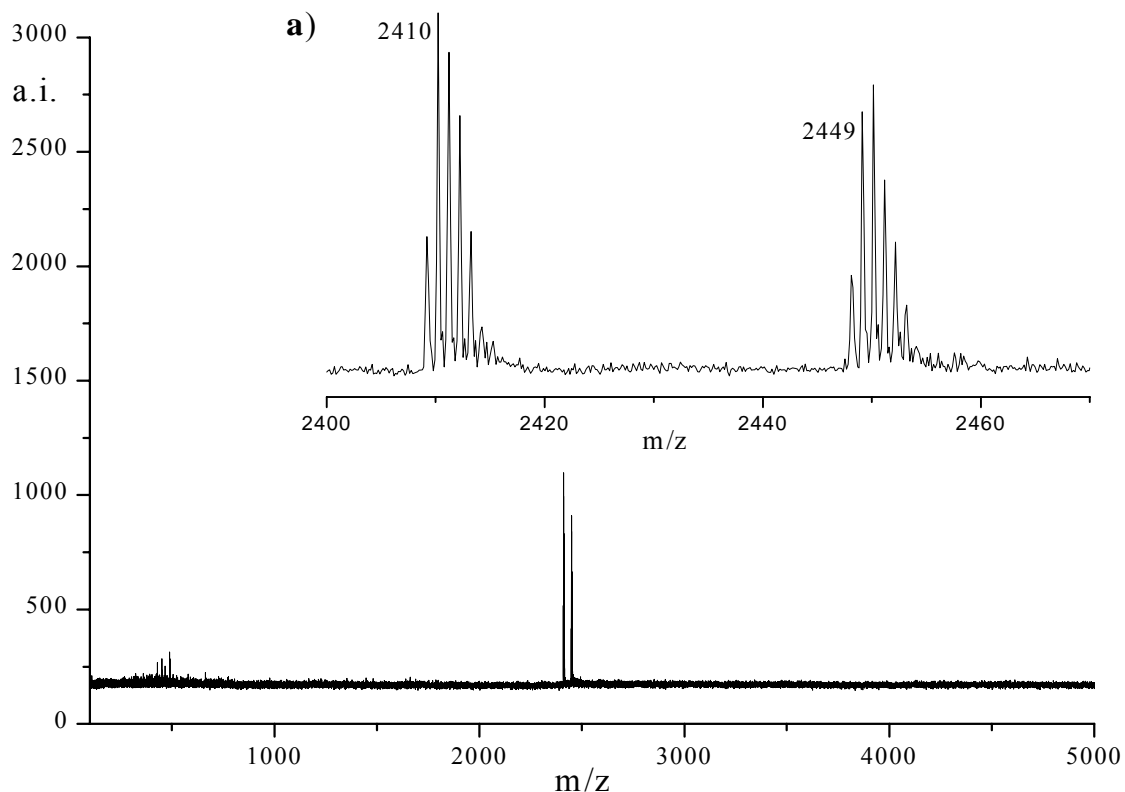


Abbildung 76 MALDI-TOF-Massenspektrum vom G2-Dendrimer **85** in Gegenwart von Kaliumtriflat; **a)** isotopenaufgelöst

Kleine Moleküle, wozu auch der Kernbaustein **79** zählt, sind mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie einfach zu charakterisieren. Beide Spektren sollen im folgenden für den Kernbaustein **79** diskutiert werden.

Mit dem Computerprogramm CS ChemDraw Pro 4.5. ist es möglich, die chemische Verschiebung für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für kleine Moleküle zu berechnen. In **Tabelle 19** sind die berechneten und experimentell erhaltenen chemischen Verschiebungen gegenübergestellt. Alle Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum können eindeutig zugeordnet werden (**Abbildung 77**).

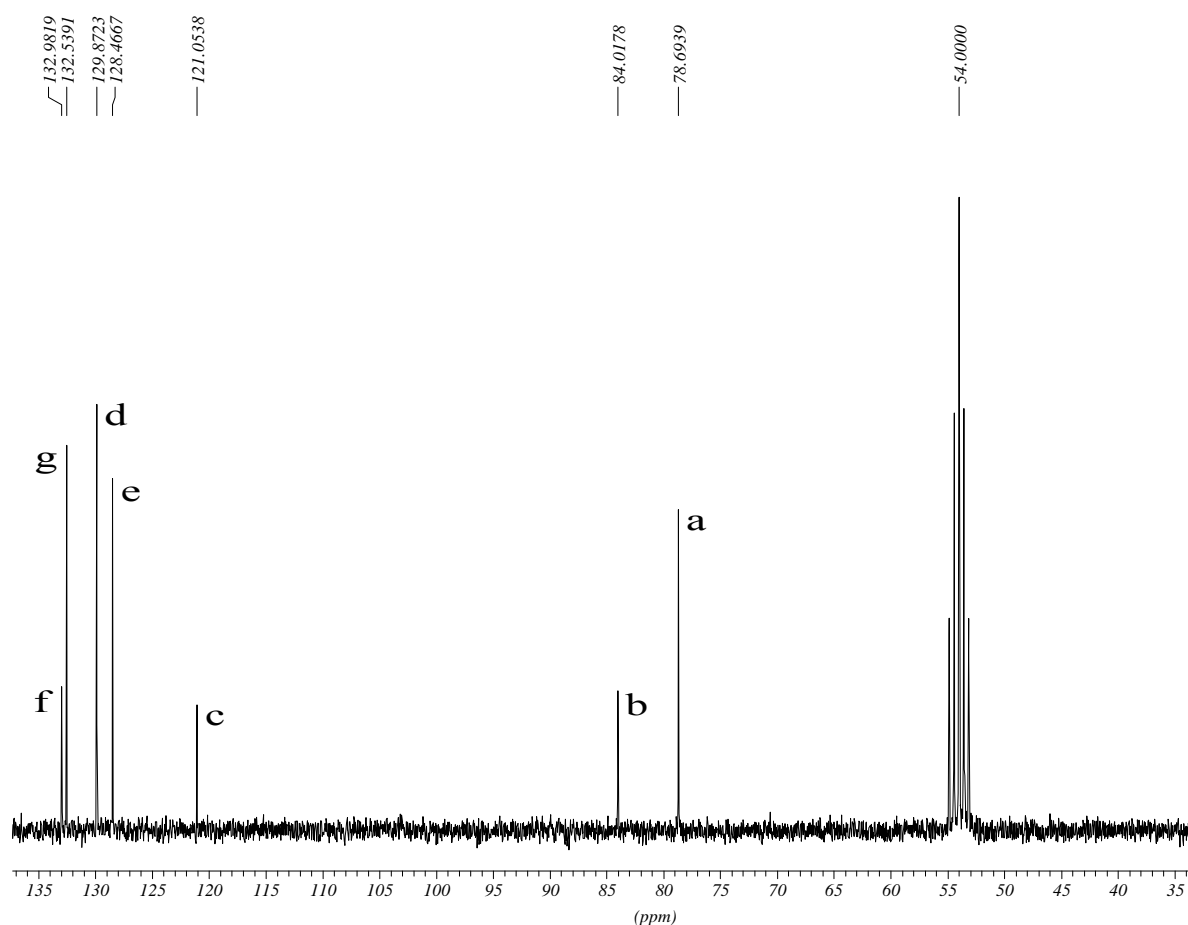


Abbildung 77 ^{13}C -NMR-Spektrum des Naphthalinkerns **79**, in CD_2Cl_2

Eine vollständige Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums von **79** ist ebenfalls möglich. Die beiden Acetylen-Protonen absorbieren bei $\delta = 3.24$ ppm in Form eines Singuletts. Das Proton H_g wird ebenfalls als Singulett detektiert. Die Verschiebung liegt bei $\delta = 7.98$ ppm. Die aromatischen Protonen H_d und H_e treten jeweils als Dublett bei $\delta = 7.75$ ppm und $\delta = 7.53$ ppm auf. Ihre Kopplungskonstante beträgt 8.48 Hz (**Abbildung 78**).

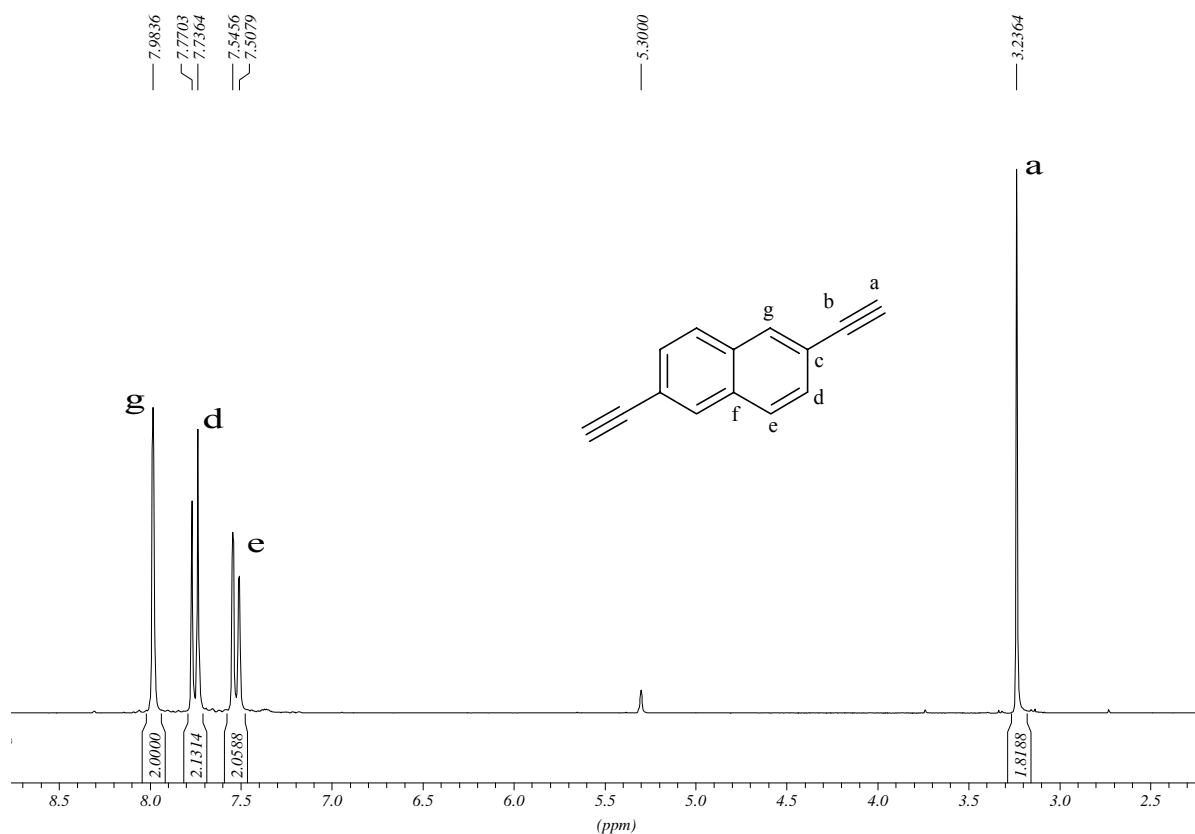


Abbildung 78 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom ethynylsubstituierten Naphthalinkern **79**, in CD_2Cl_2

Tabelle 19 Berechnete und experimentell erhaltene chemische Verschiebungen im $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum vom ethynylsubstituierten Naphthalinkern **79**

C-Atom	chemische Verschiebung		Proton	chemische Verschiebung	
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
C_a	78.3	78.7	H_a	3.06	3.24
C_b	84.6	84.0	H_d	7.64	7.75
C_c	119.7	121.1	H_e	7.48	7.53
C_d	129.5	129.9	H_g	7.83	7.98
C_e	127.6	128.5			
C_f	132.9	133.0			
C_g	131.6	132.5			

Diese charakteristische Aufspaltung geht in den ^1H -NMR-Spektren der Dendrimere mit Naphthalin als Kern verloren. Mit steigender Generationenzahl nimmt die Anzahl der aromatischen Signale zu, und es kommt zu einer Überlappung der Signale der aromatischen Dendrimerhülle und des Naphthalinkerns. In den ^1H -NMR-Spektren ist wieder das von F. MORGENROTH beschriebene Phänomen zu beobachten [70]. Sie zeigen zu tieferem Feld verschobene Singulets, die den Protonen an den zentralen Benzolringen der Pentaphenylbenzoleinheiten des Dendrimers zugeordnet werden können und zugleich dessen Generation widerspiegeln. Eine Aussage über die Reinheit der Dendrimere läßt sich mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren treffen, wenn die Intensitätsverhältnisse einzelner Signalgruppen zu sich überlappenden Signalen stimmt.

Bei der Charakterisierung der Naphthalin-Dendrimere mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie können nicht alle Resonanzen vollständig zugeordnet werden, da viele Signale überlappen. Bei den höheren Dendrimergenerationen sind zudem manche Signale des Kerns zu schwach, um detektiert zu werden.

4.3.3. Zusammenfassung und Ausblick der Dendrimere mit Naphthalinkern

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Dendrimere mit Naphthalinkern vorgestellt. Dabei konnte gezeigt werden, daß es durch die *Hagihara*-Kupplung und eine Abspaltungsreaktion der TiPS-Gruppen möglich ist, Naphthalin so mit Ethinylgruppen zu funktionalisieren, daß es für den Aufbau von Polyphenylendendrimeren geeignet ist.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Elektronentransferprozesse an den Naphthalin-Dendrimeren nicht mehr untersucht werden. Im folgenden soll aber kurz darauf eingegangen werden, welche Möglichkeiten des Studiums denkbar sind.

Die Beladung der einzelnen Kern-Redoxzentren kann sowohl elektrochemisch als auch chemisch erfolgen. Wie schon in der Einleitung zum Kapitel 4.3. erwähnt, ist die bekannteste Reduktion mit nachfolgender Protonierung die Birch-Reduktion. Hierbei können in schonender Weise Aromaten in Hydroaromaten überführt werden. Deshalb sollte die Reduktion von Kern-Schale-Systemen mit Naphthalin als Kern in flüssigem Ammoniak durchgeführt werden. In einem nächsten Schritt können parallel oder im Anschluß an die Reduktion zunehmend größere elektrophile Abfangreagenzien, z.B. Alkylierungs-, Acetylierungs- oder

Silylierungsmittel hinzugefügt werden, um so die Frage nach dem „Größenausschluß“ zu überprüfen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Untersuchung eines thermischen Elektronentransfers. Dabei werden durch Elektronentransfer beladene Kern-Schale-Systeme in Lösung mit dem analogen Neutralsystem vermischt und dann der Ablauf eines thermischen Elektronentransfers verfolgt. Von der Zeitskala dieses Prozesses ist abhängig, welche spektroskopische Methoden zur Anwendung kommen können. Durch UV/VIS-Spektroskopie kann ermittelt werden, unter welchen Umständen ionische und neutrale Systeme nebeneinander vorliegen. Eventuell auftretender Elektronenaustausch kann durch Linienformänderung in der Elektronenspin-Resonanz (ESR) verfolgt werden. Unter Umständen treten auch Signale auf, die der ein oder anderen reduzierten Spezies zugeordnet werden können.

Desweiteren können in experimentell analoger Weise Elektronentransfer-Reaktionen zwischen unterschiedlichen Redoxzentren untersucht werden. So ist es denkbar, daß ein beladenes Kern-Schale-Redoxsystem mit Naphthalinkern mit einem neutralen Kern-Schale-Redoxsystem z.B. mit Anthracenkern gemischt wird und anschließend spektroskopisch geprüft wird, wann ein Elektronentransfer erfolgt. Entscheidende Einflußgrößen sollten der ΔG^0 -Wert sowie die Größe und Form der ortsisolierenden Schale sein. Der Reiz dieses Ansatzes liegt darin, daß sich die Aktivierungsschwelle für intermolekulare Elektronentransfer-Prozesse möglicherweise in einen der experimentellen Untersuchung bequem zugänglichen Bereich verschieben ließe.

4.4. Größe und Form von Redoxdendrimeren

4.4.1. Molekülsimulationen und visuelle Darstellungen

Computergestützte Rechnungen erlauben einen ersten Eindruck über die dreidimensionale Struktur und Form von Dendrimeren. Computer-Simulationsprogramme sind in den letzten zehn Jahren auch für organische Chemiker wichtig geworden, da mit steigender Rechenleistung genauere Berechnungen komplizierterer und auch größerer Moleküle und Molekülverbände gemacht werden konnten [182].

Eine Vorhersage der Form von Polymeren gestaltet sich aber schwierig, da Polymere eine Vielzahl von Konformeren einnehmen können, welche in ihrer Form oft stark voneinander abweichen. Außerdem üben Faktoren, z. B. Lösungsmittel, Temperatur oder Konzentration starken Einfluß. Im Falle der Polyphenylene ist die Beweglichkeit auf die Bindung zwischen einzelnen Phenylringen beschränkt, so daß eine viel geringere Anzahl an Konformeren möglich ist. Dadurch läßt sich leichter eine Voraussage über die dreidimensionale Form dieser Verbindungen treffen.

Die Molekülmechanik ist eine der einfachsten und schnellsten Methoden zur Molekülstrukturberechnung [182]. Hierbei werden ähnlich einem Molekülbaukasten die Atome durch Kugeln und die Bindungen durch Federkräfte beschrieben. Jeder Atomsorte wird vor der Berechnung ein bestimmter *van der Waals*-Radius und jedem Atompaar eine definierte Standardbindungslänge sowie eine definierte Kraftkonstante zugeordnet. Mit diesem einfachen Modell können nun Geometrien und ihre relativen Energien bestimmt werden. Da in einem durch Federkräfte verbundenem System die Energie eine Funktion der Position der Atome ist, kann eine bestimmte Lage der Atome im Molekül zu einer niedrigsten Energie des Systems führen, das dann als optimierte Molekülstruktur bezeichnet wird. Aufgrund der Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen Atomen kann aus rechentechnischen Gründen nur ein Teil der Wechselwirkungen in die Berechnung der optimalen Struktur der Moleküle herangezogen werden. Da aber in Proteinen andere Wechselwirkungen dominieren als z. B. in Aromaten, wurden unterschiedliche Kraftfelder für unterschiedliche Anwendungen entwickelt.

In Zusammenarbeit mit T. WEIL wurden Molekülsimulationen mit Hilfe des Programmpaketes Hyperchem 5.01 unter Verwendung des MM+-Kraftfeldes und des „*Conjugate-Gradient*“-Algorithmus durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Gasphase, Lösungsmittel-

effekte wurden nicht berücksichtigt. Für die Simulation der NPh_3 - bzw. Naphthalin-Dendrimere wurden zuerst die G1-Dendrimere **58** und **80** mittels des MM+-Kraftfeldes berechnet. Die optimierte erste Generation wurde zum Aufbau der G2- und G3-Dendrimere herangezogen.

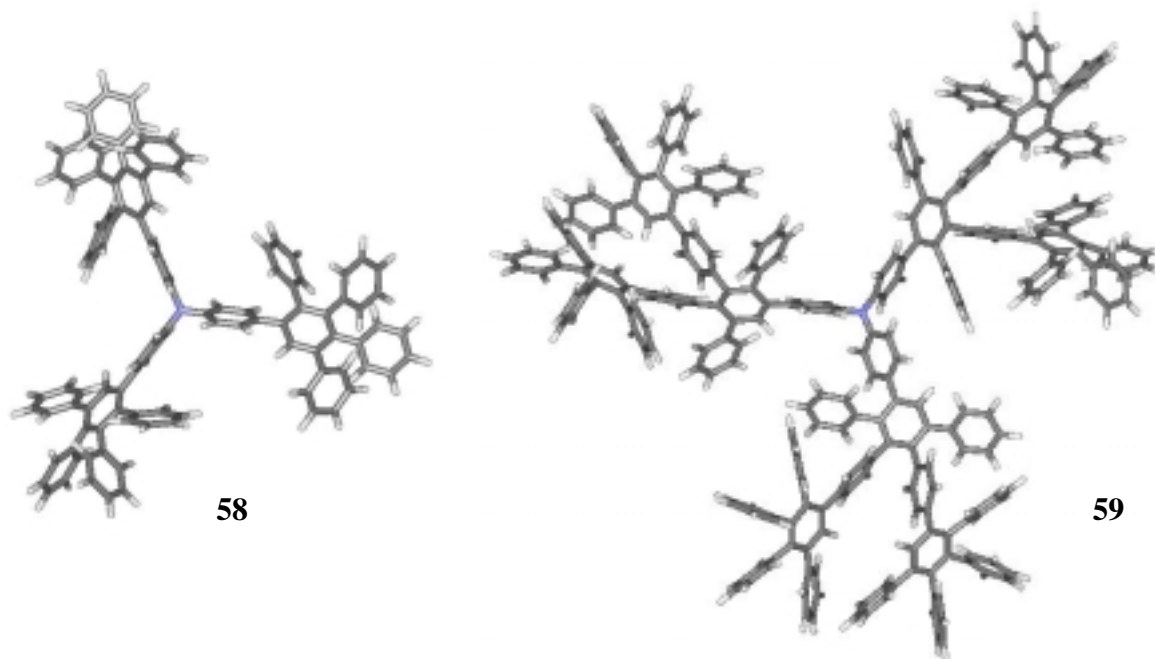


Abbildung 79 Molekülsimulationen der NPh_3 -Dendrimere **58** und **59**

In **Abbildung 79** sind die optimierten Strukturen der ersten und zweiten Generation der Dendrimere mit Triphenylaminkern dargestellt. Es fällt auf, daß mit steigender Generation die Dendrimerarmer breiter werden. In erster Näherung können sie als konusförmig beschrieben werden. Wichtig für Anwendungen ist die Lage der Enden der Dendrimerarmer, an denen potentielle Funktionen liegen können. Wie anhand der Molekulardynamik-Simulationen zu entnehmen ist, sind alle Endgruppen an der „Oberfläche“ der Dendrimere situiert und eine „Rückfaltung“ wie im Falle aliphatischer Dendrimere ist nicht zu beobachten.

Aus den Simulationen des Dendrimers $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **64**, welches in **Abbildung 80** dargestellt ist, wird die Abschirmung des Triphenylaminkerns besonders deutlich.

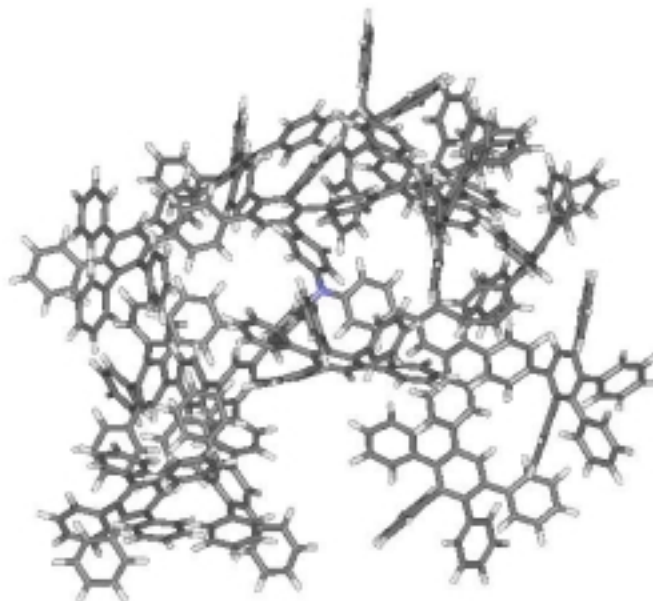


Abbildung 80 Molekülsimulation von $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **64**

In **Tabelle 20** sind die Durchmesser der unterschiedlichen Generationen der NPh_3 -Dendrimere, die aus der Geometrieoptimierung erhalten wurden, zusammengefasst. Der Durchmesser wird als das Doppelte der längsten Ausdehnung eines Dendrimersarms, ausgehend vom Kern, definiert.

Tabelle 20 Durchmesser (= 2 · Länge eines Dendrimersarms) der mit Hilfe der molekularmechanischen Simulationen berechneten NPh_3 -Dendrimere

Dendrimer	Durchmesser [Å]
$\text{NPh}_3\text{G}_1(-\text{H})_6$ (58)	27.42
$\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ (59)	43.94
$\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ (64)	43.94
$\text{NPh}_3\text{G}_3(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{24}$ (67)	60.01

Die Naphthalin-Dendrimere werden ebenfalls mit Hilfe des Simulationsprogrammes Hyperchem 5.01 simuliert. Die Molekülsimulationen der G2-Dendrimere **85** und **86** in **Abbildung 81** zeigt wie durch den Einsatz des A_4B -Bausteins **7** die Dichte der Phenylringen um den Naphthalinkern erhöht wird.

Nimmt man für Dendrimere näherungsweise eine quaderförmige Struktur an, so lassen sich aus den Simulationen auch die Abmessungen der dargestellten Strukturen ablesen. Auf diese

Weise erhält man so die Höhe, die Breite sowie die Länge der Makromoleküle mit Naphthalinkern. Diese Werte werden in **Tabelle 21** gezeigt.

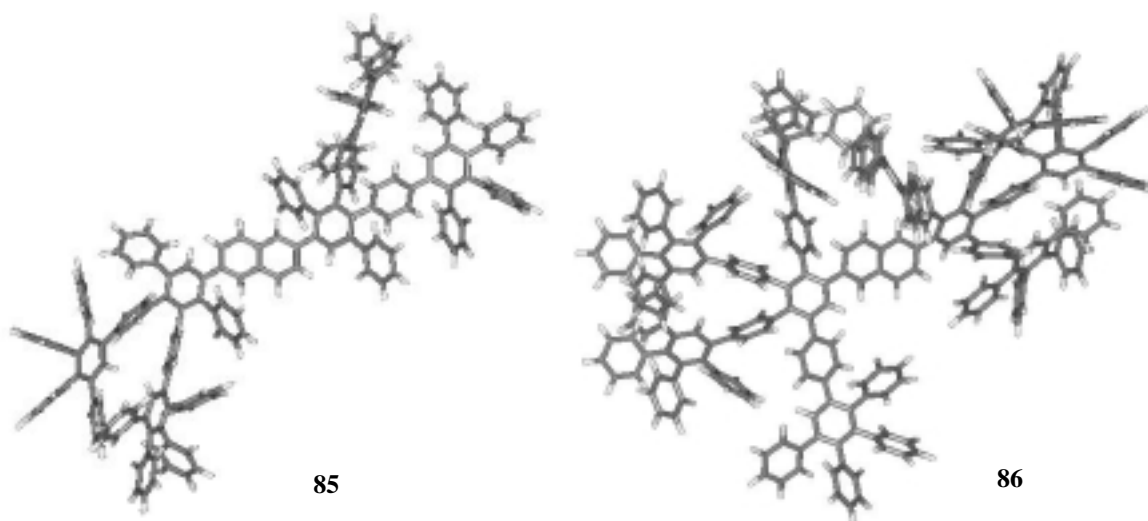


Abbildung 81 Molekülsimulationen der Naphthalin-Dendrimere **85** und **86**

Tabelle 21 Übersicht über die Größendimensionen der Dendrimere

Dendrimer	Länge [Å]	Breite [Å]	Höhe [Å]
NaphG1(-H) ₄ (80)	24.08	13.46	11.44
NaphG2(A ₂ B)(-H) ₈ (85)	40.38	17.61	15.16
NaphG2(A ₄ B)(-H) ₁₆ (86)	40.55	30.41	21.75
NaphG3(A ₂ B)(-H) ₁₆ (87)	56.77	26.44	30.30

Anhand der Tabelle erkennt man, daß durch die Dendronisierung die Breite stärker wächst als die Höhe, was sich durch die Position der Dendrone im Bezug auf den Naphthalinkern erklären läßt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die molekülmechanischen Rechnungen einen ersten Eindruck von der Form der Redoxdendrimere geben. Man beobachtet eine Zunahme der Größe mit steigender Generationenzahl. Weiterhin behält jede der drei Generationen die Form des Kerns bei. Die Molekülsimulationen der Dendrimere **64** und **86**, deren Aufbau unter Verwendung des A₄B-Bausteins **7** stattfindet, zeigt die Zunahme der Phenylenringdichte um das Redoxzentrum.

Molekülsimulationen geben also ein Bild über die dreidimensionalen Struktur der Dendrimere. Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse lassen sich die Vorhersagen in der Praxis bestätigen.

4.4.2. Synthese kristallisierbarer Modelle für Redoxdendrimere

Klassische strukturanalytische Methoden wie z. B. die NMR-Spektroskopie, welche im Falle von niedermolekularen Verbindungen eine Vielzahl von Informationen über die Struktur liefert, geben nur in geringem Maße antworten auf die molekulare Struktur der Makromoleküle. Eine geeignetere Methode zur Untersuchung des internen Aufbaus von Molekülen wie auch der Anordnung der Moleküle im Festkörper ist die Kristallstrukturanalyse. Bedingung für diese Analysemethode ist das Vorhandensein von geeignet großen Einkristallen.

In der Praxis wurden bisher nur sehr wenige Dendrimere, alle ausschließlich zur ersten Generation gehörend, kristallisiert. Grund dafür ist die Flexibilität der Dendrimerarmer, aber auch die praktisch unendlich vielen Konformationsisomere, die Dendrimere einnehmen können. MEIJER et. al. [183] kristallisierten ein Boc-Glycin derivatisiertes Poly-(Propylenimin)-Dendrimer, dessen Struktur mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse aufzuklären möglich war. Die Reduzierung der Konformationsisomere des Moleküls mittels interner Wasserstoffbrückenbindungen begünstigten die Kristallisierbarkeit dieses Dendrimers. HART et al. [38, 39] gelang die Kristallisation der schon in der Einleitung erwähnten Iptycenen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Dendrimere haben eine Polyphenylenschale. A. J. BERRESHEIM [184] zeigte in seiner Dissertation die Kristallstruktur der ersten Generation eines Polyphenylendendrimers mit Hexaphenylbenzolkern HexG1(-H)₁₂ **94**. Parallel zu dieser Arbeit gelang es auch U.-M. WIESLER [54], zwei Polyphenylendendrimere der ersten Generation zu kristallisieren, die einen Tetraeder- bzw. Biphenylkern haben.

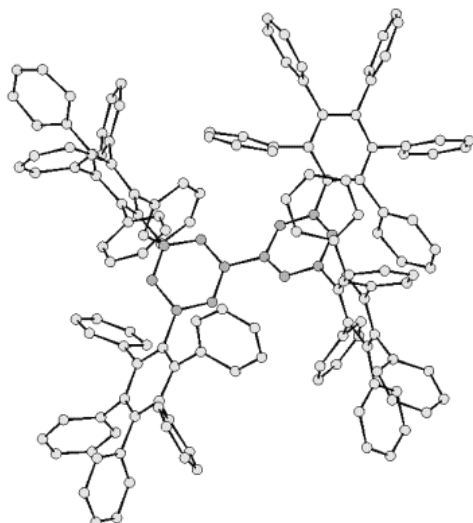


Abbildung 82 Konformation eines Einzelmoleküls in der Kristallstruktur von BiphHexaG1(-H)₈ **95** [54]

Der Unterschied der Moleküle BiphHexaG1(-H)₈ **95** und TdHexaG1(-H)₈ **96** gegenüber den entsprechenden G1-Dendrimern, deren Synthese in der Einleitung (Kapitel 1.2.3) beschrieben wurde, besteht darin, daß die Modelle Hexaphenylbenzol- statt Pentaphenylarme haben. Das Dendrimer TdHexaG1(-H)₈ **96** kristallisiert in einem leicht verzerrten kubischen Gitter, ähnlich der Kristallstruktur von Wolfram [185], was auf die in erster Ordnung globuläre Form dieser Moleküle zurückzuführen ist. In die Reihe der kristallisierten Polyphenylendendrimere gehört auch das von PASCAL et al. synthetisierte TriHexaG1(-H)₆ **97** [186]. Die Kristalleigenschaften der vier verschiedenen Polyphenylendendrimere sind in **Tabelle 22** zusammengefaßt.

Tabelle 22 Kristalleigenschaften der Dendrimere BiphHexaG1(-H)₈ **95**, TdHexaG1(-H)₈ **96** [54], TriHexaG1(-H)₆ **97** [186] und HexG1(-H)₁₂ **94** [184]

Dendrimer	Anzahl der Benzole	Raumgruppe	Symmetrie	Durchmesser (nm)
TdHexaG1(-H) ₈	24	I $\bar{4}$	S ₄	2.9
BiphHexaG1(-H) ₈	22	P $\bar{1}$	C ₁	2.2
TriHexaG1(-H) ₆	16	P 2 ₁ /c	D ₃	2.1
HexG1(-H) ₁₂	36	P $\bar{1}$	C _i	3.1

4.4.2.1. Synthese $NPh_3HexG1(-H)_6$

Während der Aufarbeitung des Tri-*iso*-propylsilylsubstituierten Triphenylaminkerns **56** gelang dessen Kristallisation (**Abbildung 83**). Nachdem aber alle Kristallisationsversuche der ersten Generation des NPh_3 -Dendrimers **58** aber scheiterten (die Substanz fällt als amorphes Pulver aus der Lösung), wurde wie schon bei den genannten unsubstituierten Polyphenylen-dendrimeren $TdHexaG1(-H)_8$ **96** und $BiphHexaG1(-H)_8$ **95** [54] ein symmetrischer Aufbau in Betracht gezogen.

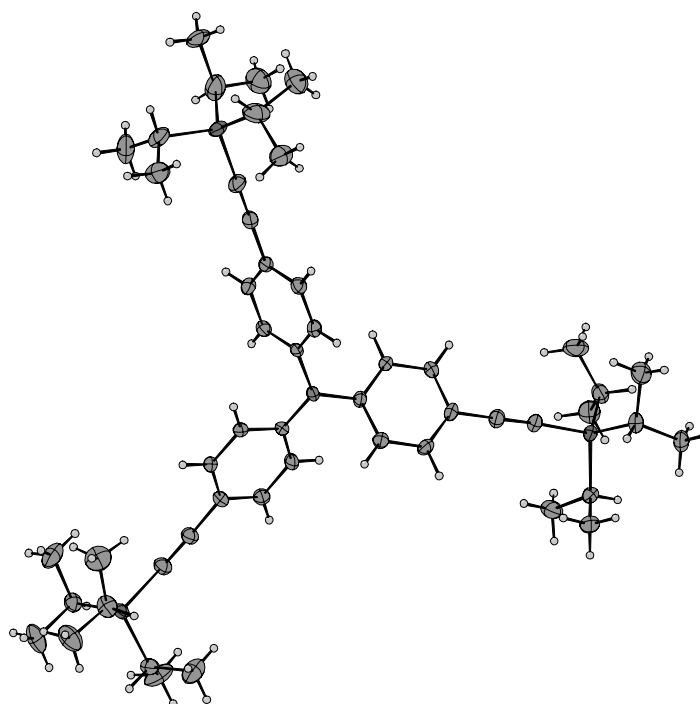


Abbildung 83 $NPh_3(Ethynyl-TiPS)_3$ **56** als Einzelmolekül in der Kristallstruktur

Das Dendrimer $NPh_3HexaG1(-H)_6$ **99** hat im Gegensatz zu $NPh_3G1(-H)_6$ **58** an den pentaphenylsubstituierten Benzolen statt des Wasserstoffes noch einen weiteren Phenylring. Eine bessere Kristallisierbarkeit kann erwartet werden, da so die Symmetrie des Moleküls erhöht wird. Die Synthese des Dendrimers $NPh_3HexaG1(-H)_6$ **99** erfolgt durch die [4+2]-Cycloaddition mit einem Überschuß an Tetraphenylcyclopentadienon **8** an $NPh_3(Ethynyl-Ph)_3$ **98**. Wie die **Abbildung 84** zeigt, kann durch palladiumkatalysierte Kupplung nach Hagihara [134] mit Phenylacetylen der Kern $NPh_3(EthynylPh)_3$ **98** gewonnen werden. Wegen der höheren sterischen Hinderung der Ethynylgruppen durch die beidseitige Substitution mit Phenylgruppen wird die anschließende Reaktion mit Tetraphenylcyclopentadienon **8** bei 200°C in Diphenyl-ether durchgeführt. Die Addition ist nach 24 Stunden komplett, und das überschüssige Tetraphenylcyclopentadienon wird durch Säulenchromatographie abgetrennt. Die Charakteri-

sierung des Dendrimers $\text{NPh}_3\text{HexaG1(-H)}_6$ **99** erfolgt mittels FD-Massenspektrometrie und ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Trotz der besseren Löslichkeit von $\text{NPh}_3\text{HexaG1(-H)}_6$ **99** gelang keine Kristallisation des Dendrimers.

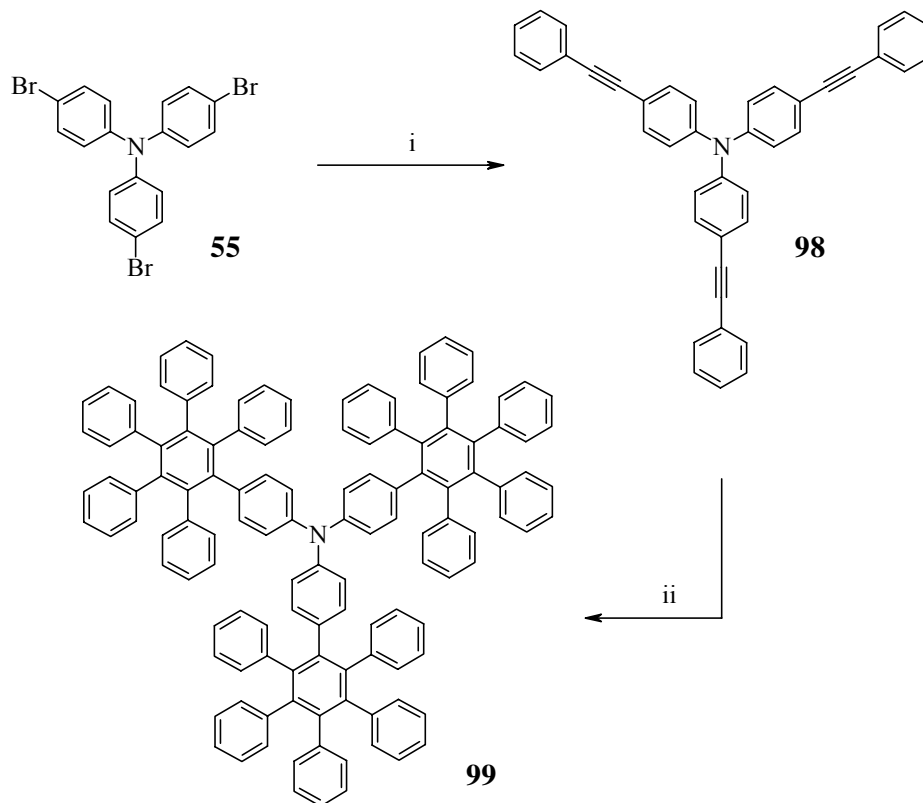


Abbildung 84

Synthese zum Dendrimer $\text{NPh}_3\text{HexaG1(-H)}_6$ **99**

i: 4 eq. Phenylacetylen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PPh_3 , CuI , Toluol/ NEt_3 , 90°C

ii: 6 eq. **8**, Diphenylether, 200°C

4.4.2.2. Synthese NaphHexG1(-H)_4

Wie auch die Polyphenylendrimere der ersten Generation, synthetisiert von F. MORGENROTH [70] und U.-M. WIESLER [54], ist das G1-Dendrimer mit Naphthalinkern NaphG1(-H)_4 **80** schlecht löslich. Somit ist das Molekül einer Kristallisation nicht zugänglich. Daher liegt es nahe, strukturähnliche Analoga auf ihr Löslichkeitsverhalten und ihre Kristallisierbarkeit hin zu untersuchen. Aufgrund seines symmetrischen Aufbaus wurde das Polyphenylen NaphHexaG1(-H)_4 **101** in Betracht gezogen. Die Synthese von NaphHexaG1(-H)_4 **101** geht vom Kern **100** aus. Über die *Hagihara*-Kupplung werden die phenylsubstituierten Dreifachbindungen eingeführt. Die Synthese dieses Polyphenylens erfolgt, ähnlich dem ent-

sprechenden Dendrimer **80**, durch die [4+2]-Cycloaddition mit einem Überschuß an Tetraphenylcyclopentadienon **8** an 2,6-Diphenylethinylnaphthalin **100** (**Abbildung 85**). Das gebildete Dendrimer **101** ist trotz seiner höheren Symmetrie schwer oder gar nicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Daher ist die Kristallisation dieses Moleküls nicht möglich.

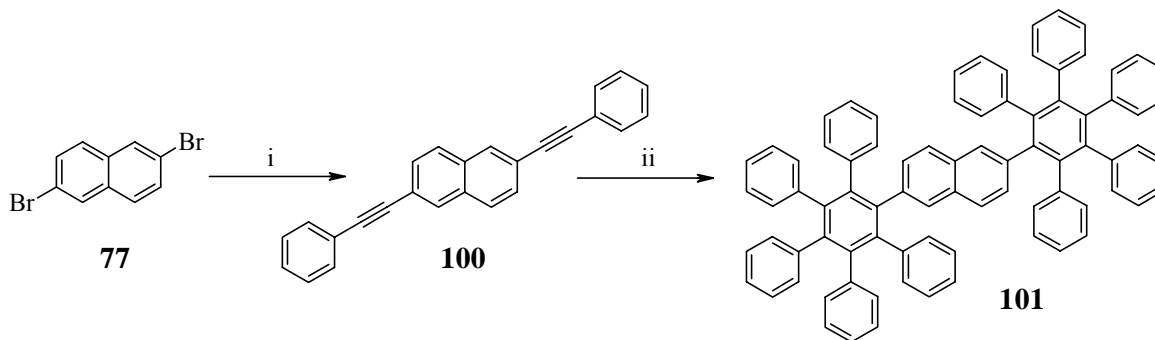


Abbildung 85 Darstellung des Dendrimers NaphHexaG1(-H)₄ **101**

Einige Polyphenylendendrimere eignen sich aufgrund ihrer Form und Größe zur Darstellung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Das nächste Kapitel soll zeigen, ob auch einige der bisher vorgestellten redoxaktive Dendrimere cyclodehydriert werden können.

4.5. Redoxdendrimere zur Darstellung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

4.5.1. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Merkmale des Graphits sind nur unbefriedigend erforscht. Ausgedehnte polycyclische Kohlenwasserstoffe (PAK) stellen zweidimensionale Graphitausschnitte dar. PAKs unterschiedlicher Form und Größe dienen als Modell zur Aufklärung des molekular unbestimmten Graphits [71, 187].

Polycyclische aromatischer Kohlenwasserstoffe lassen sich durch gezielte Synthese von Aromaten und mittels ihrer Isolierung aus (komplexen) Gemischen herstellen [188]. PAKs in großer Anzahl konnten so durch Isolierung aus dem Steinkohlenteer, der aus mehr als 1000 Einzelverbindungen besteht, oder aus Nebenprodukten des katalytischen Hydrocrackens von Erdölfractionen gewonnen werden [189-191].

Zum selektiven Aufbau von großen PAKs geht man typischerweise von leichter zugänglichen kleineren Aromaten sowie deren einfachen Derivaten aus und fügt mit geeigneten Synthesereaktionen weitere Ringe an. Häufig bildet eine Dehydrierungsreaktion, bei der aus einem Vorläufermolekül der vollständige polycyclische aromatische Kohlenwasserstoff entsteht, den letzten Syntheseschritt [188]. Nach den bisherigen Erfahrungen müssen die Vorläufermoleküle zwei Voraussetzungen erfüllen, damit sie gezielt zu definierten PAKs eingeebnet werden können [72, 192, 193].

- Sie müssen eine hinreichend dichte Packung von Benzolringen besitzen.
- In ihrer zweidimensionalen Projektion dürfen keine Phenylringe überlappen.

Die Darstellung extrem ausgedehnter PAKs stellt eines der Schwerpunktthemen innerhalb unseres Arbeitskreises dar. Die Synthese zu ausgedehnten PAKs erfolgt dabei in zwei Schritten:

- 1) Synthese eines löslichen, vollständig charakterisierbaren Oligophenylenvorläufers, bei dem die Phenylringe derartig angeordnet sind, daß sie in der zweidimensionalen Projektion nicht überlappen.
- 2) Planarisierung zum zweidimensionalen PAK mit Hilfe der oxidativen Cyclodehydrierung.

In unserem Arbeitskreis wurden bisher drei verschiedene Syntheseansätze zur Darstellung ausgedehnter Oligophenylene realisiert (**Abbildung 86**):

- a) intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion [71],
- b) Cyclotrimerisierung von Tolanen [194, 195],
- c) intermolekulare *Diels-Alder*-Reaktion [57, 91, 196].

Der synthetische Aufwand zur Realisierung der intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion ist recht hoch und die Cyclotrimerisierung führt nur zu hexagonalen Strukturen (**Abbildung 86a & b**). Dagegen zeichnet sich die intermolekulare Cycloaddition von geeignet substituierten Alkinen und Tetraphenylcyclopentadienonen durch eine leicht zu realisierende Strukturvariation mit relativ geringem synthetischen Aufwand aus [193] (**Abbildung 86c**).

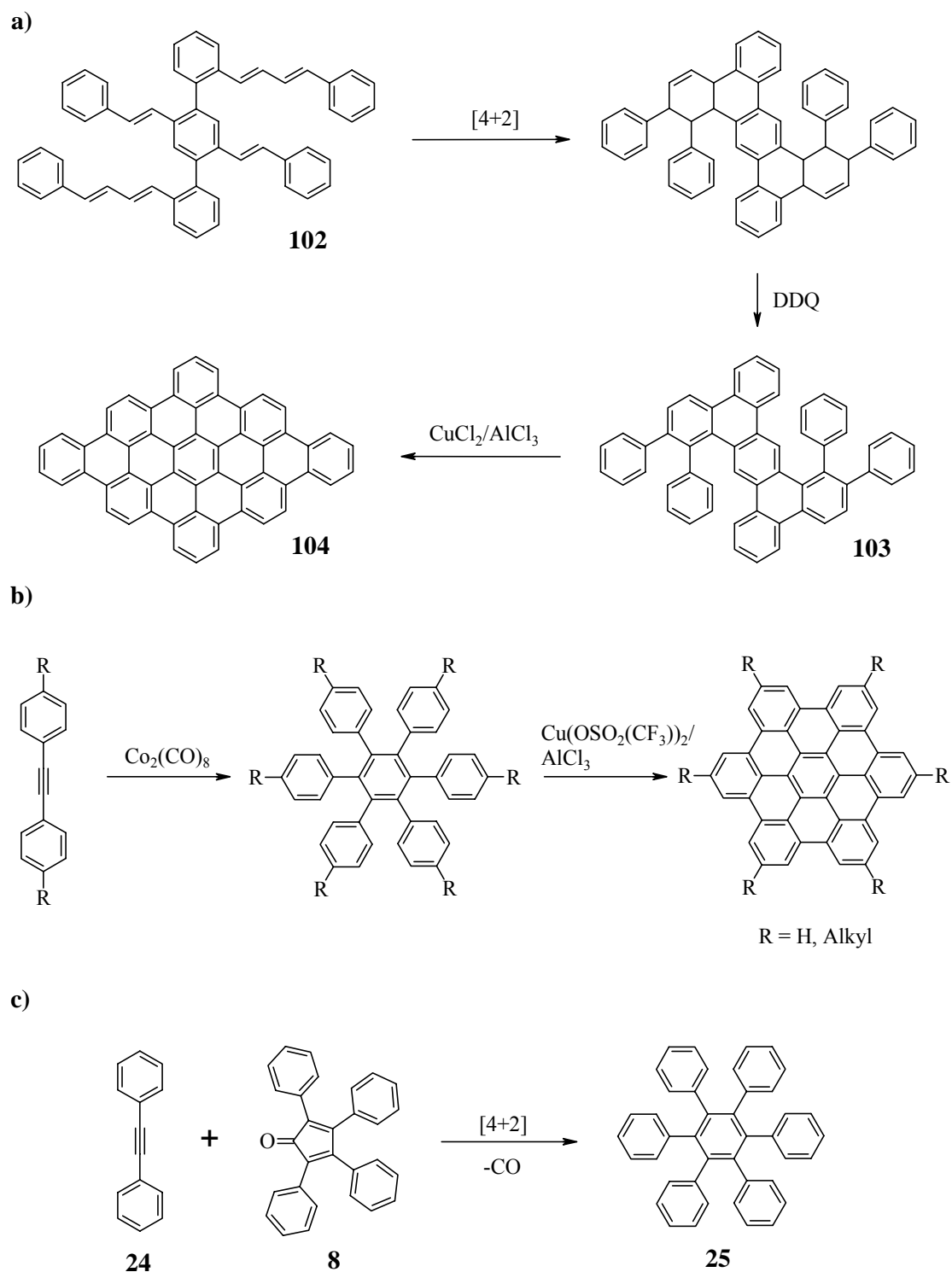


Abbildung 86

Drei verschiedene Syntheserouten zum Aufbau von Oligophenylenen bzw. PAKs; **a)** Synthese eines rhombusförmigen PAKs **104** [71]; **b)** Synthese von Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen (HBC) über Cyclotrimerisierung von Tolanen und anschließende oxidative Cyclodehydrierung; **c)** *Diels-Alder*-Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienon **8** mit Tolan **24** [57, 91]

Wie schon erwähnt, können auch Dendrimere Oligophenylenvorläufer zum Aufbau von PAKs sein. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher versucht werden, unsubstituierte Dendrimere, sofern sie die Voraussetzungen erfüllen, zu dehydrieren.

4.5.2. Dehydrierung unsubstituierter Redoxdendrimere

Die zweidimensionale Struktur des Dendrimers $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **64** zeigt schon den Reiz der Verbindung für eine Cyclodehydrierung. Der wichtigste Parameter für die Dehydrierung ist die Stabilität der C-N-Bindung. Diese muß den Reaktionsbedingungen standhalten, damit es nicht zur Abtrennung von Dendronen kommt. Gelingt die Einebnung des Dendrimeres **64**, sind zwei verschiedene Dehydrierungsprodukte denkbar (**Abbildung 88**).

Wenn während der Cyclodehydrierung die C-N-Bindung gelöst wird, entsteht eine „Scheibe mit Loch“ **64_deh2**. Vermutlich werden sich die drei C-N-Bindungen nacheinander lösen, wobei der Stickstoff jeweils eine neue Bindung mit einem Wasserstoff eingehen wird und als Ammoniak freigesetzt wird. Zum Entstehen der „Scheibe mit Loch“ **64_deh2** müssen aber C-C-Bindungen zwischen verschiedenen Dendronen geknüpft sein, bevor es zum Bruch der C-H-Bindung kommt. Da die Darstellung des Dendrimers **64** durch die zuvor erforderliche Synthese des A_4B -Bausteins **7** sehr aufwendig ist, sollen Vorversuche zur möglichen Optimierung am unsubstituierten Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{16}$ **59** erfolgen.

Die von KOVACIC et. al. verwendeten Reaktionsbedingungen zur Polymerisation von Benzol zu Poly-*para*-phenylenen haben sich als in der intramolekularen Cyclodehydrierung von Oligophenylenen sehr nützlich erwiesen [198-204]. Die einzelnen Benzolringe werden durch Kupfer(II)chlorid in Gegenwart der Lewissäure Aluminiumchlorid oxidativ verknüpft. Im Fall der Polymerisation kann es hierbei aber zu *meta*- und *ortho*-Verknüpfungen kommen. Des Weiteren ist die Bildung von chlorierten und vernetzten Produkten möglich. Im Gegensatz dazu ist die intramolekulare Cyclodehydrierung von Oligophenylenen unter denselben Bedingungen äußerst selektiv [205-207].

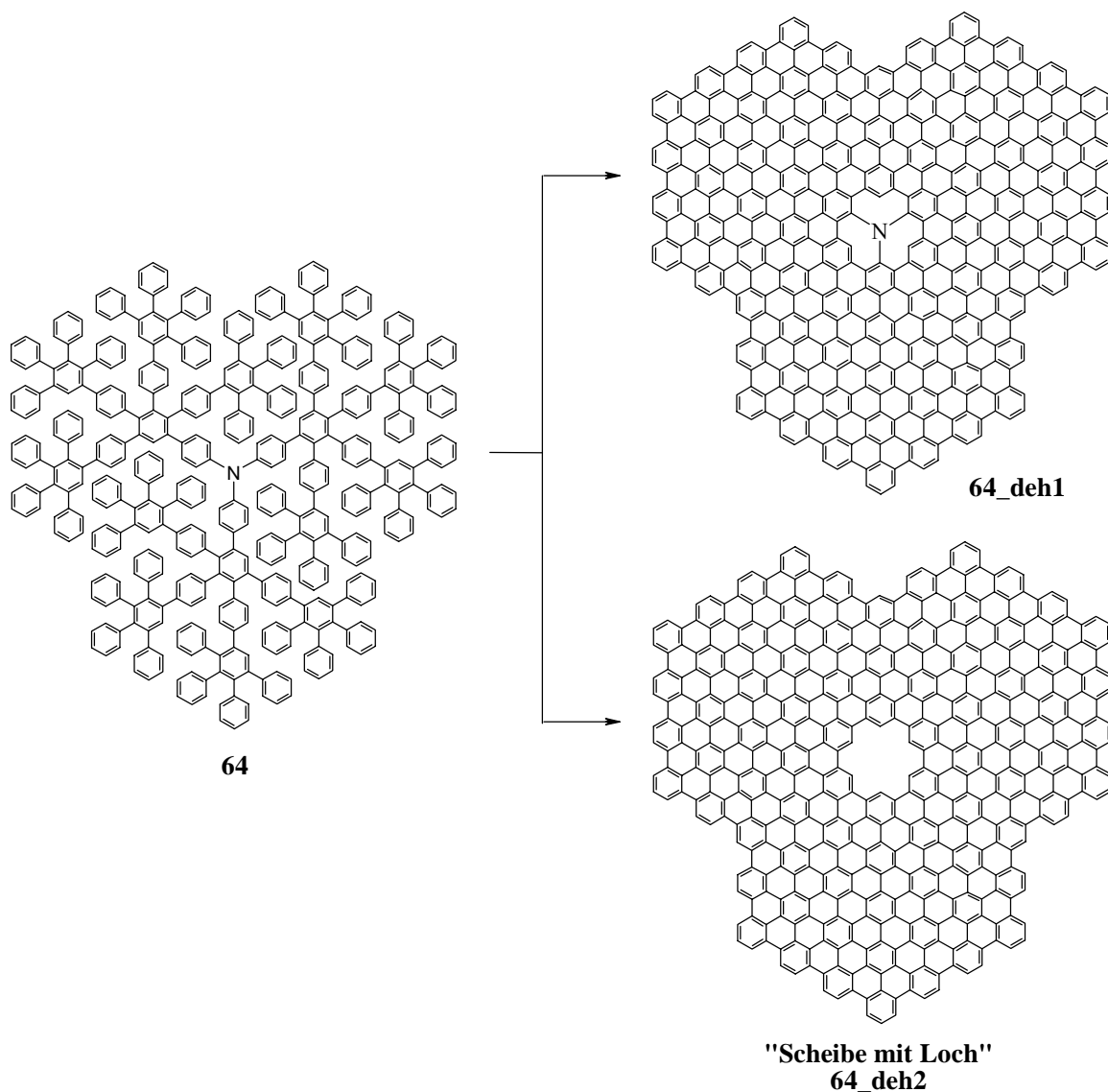


Abbildung 88 Mögliche Dehydrierungsprodukte von $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **64**

Die Synthese von Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) ist eines der am intensivsten untersuchten Systeme einer oxidativen, intramolekularen Cyclodehydrierung unter den Bedingungen nach KOVACIC. Ursprünglich wurde diese Verbindung im Jahre 1958 von HALLEUX et. al. [208] aus Hexaphenylbenzol **25** in einer Aluminiumchloridschmelze hergestellt. Ebenfalls ausgehend von Hexaphenylbenzol **25** ermöglichte die Verwendung von Kupfer(II)salzen und Lewisäurebedingungen in einem unreaktiven Lösungsmittel erstmals eine oxidative Cyclodehydrierung bei Raumtemperatur. Hierbei entstand die vollständig aromatisierte Zielverbindung in einer nahezu quantitativen Ausbeute [206]. Die Bildung von Teilcyclisaten, chlorierten oder vernetzten Nebenprodukten konnte dabei nicht festgestellt werden. Es hat sich gezeigt, daß alternativ zu Aluminiumchlorid auch die etwas schwächere Lewisäure

Eisen(III)chlorid verwendet werden konnte. Eisen(III)chlorid selbst ist ein Oxidationsmittel, was die Verwendung von Kupfer(II)salzen überflüssig macht [72, 207].

Da die Stabilität der C-N-Bindung unter den Dehydrierungsbedingungen nicht bekannt ist, wird Eisen(III)chlorid als schwächere Lewissäure gegenüber Aluminiumchlorid verwendet. Für die Cyclodehydrierung legt man das Dendrimer **59** in trockenem Dichlormethan vor und versetzt es unter Argonatmosphäre mit in Nitromethan gelöstem Eisen(III)chlorid. Es werden drei Reaktionen durchgeführt, wobei die eingesetzten Äquivalente an Eisen(III)chlorid variieren. Die Reaktionsbedingungen sind in **Tabelle 23** zusammengefaßt.

Tabelle 23 Reaktionsbedingungen zur Cyclodehydrierung von $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{16}$ **59**

Experiment-Nr.	Reaktionsbedingungen
1	3 eq. FeCl_3 , 12 Std., RT
2	5 eq. FeCl_3 , 12 Std., RT
3	8 eq. FeCl_3 , 12 Std., RT

Die eingesetzten Äquivalente an Eisen(III)chlorid aus **Tabelle 23** beziehen sich dabei auf eine zu schließende C-C-Bindung im Molekül. Bei Zugabe des Eisen(III)chlorids verfärbt sich die Reaktionslösung grün und geht dann in schwarz über. Die Grünfärbung ist ein Zeichen, daß es zur Bildung von Radikalen kommt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch in Ethanol gefällt und getrocknet. Mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie können die Produkte charakterisiert werden. Die Art der Probenvorbereitung für die Charakterisierung besteht darin, daß der polycyclische aromatische Kohlenwasserstoff direkt ohne Gegenwart von Lösungsmittel in der Matrix - hier 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) - mit Hilfe einer Kugelmühle dispergiert wird.

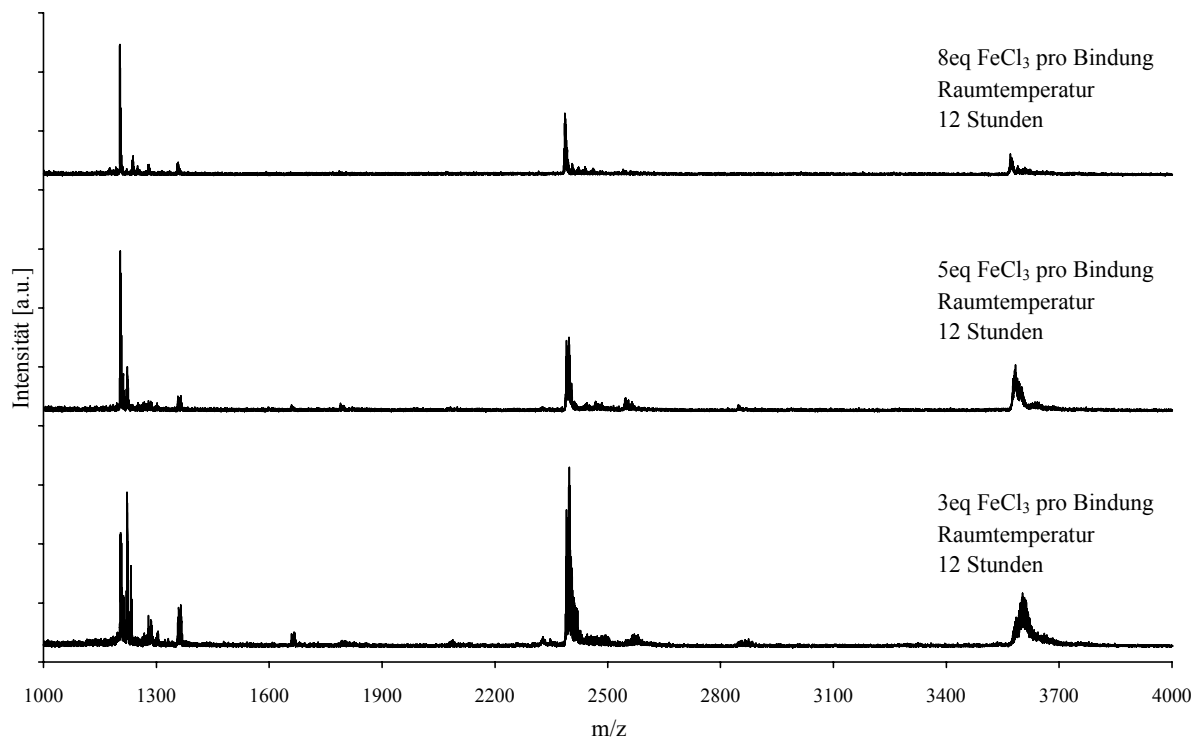


Abbildung 89 Massenspektren von $\text{NPh}_3\text{G2}(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **59** nach der Dehydrierung

In **Abbildung 89** sind die Massenspektren der Produkte wiedergegeben, die unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen erhalten werden. Wie die **Abbildung 89** zeigt, gelingt die vollständige Einebnung des Polyphenylenvorläufers mit Eisen(III)-chlorid nicht. In dem gebildeten Produktgemisch ließen sich massenspektrometrisch drei Signale(bereiche) detektieren. Die Signale mit einem m/z -Verhältnis von 1218 g/mol bzw. 2397 g/mol stehen für Teilcyclisate, denen ein bzw. zwei Dendrone fehlen. Das Fehlen der Dendrone ist gleichbedeutend mit der Instabilität der C-N-Bindung unter den gewählten Reaktionsbedingungen. Ein breites Signal wird um 3602 g/mol detektiert. In diesem Bereich liegen die Massensignale der Produkte, die sich in ihrem Molekulargewicht unterscheiden. Durch Rotation und anschließender Dehydrierung sind zwei verschiedene Dendrone möglich. Damit gibt es vier unterschiedliche Dehydrierungsprodukte, die durch die Einebnung des Polyphenylenvorläufers $\text{NPh}_3\text{G2}(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **59** entstehen können. (**Abbildung 90**).

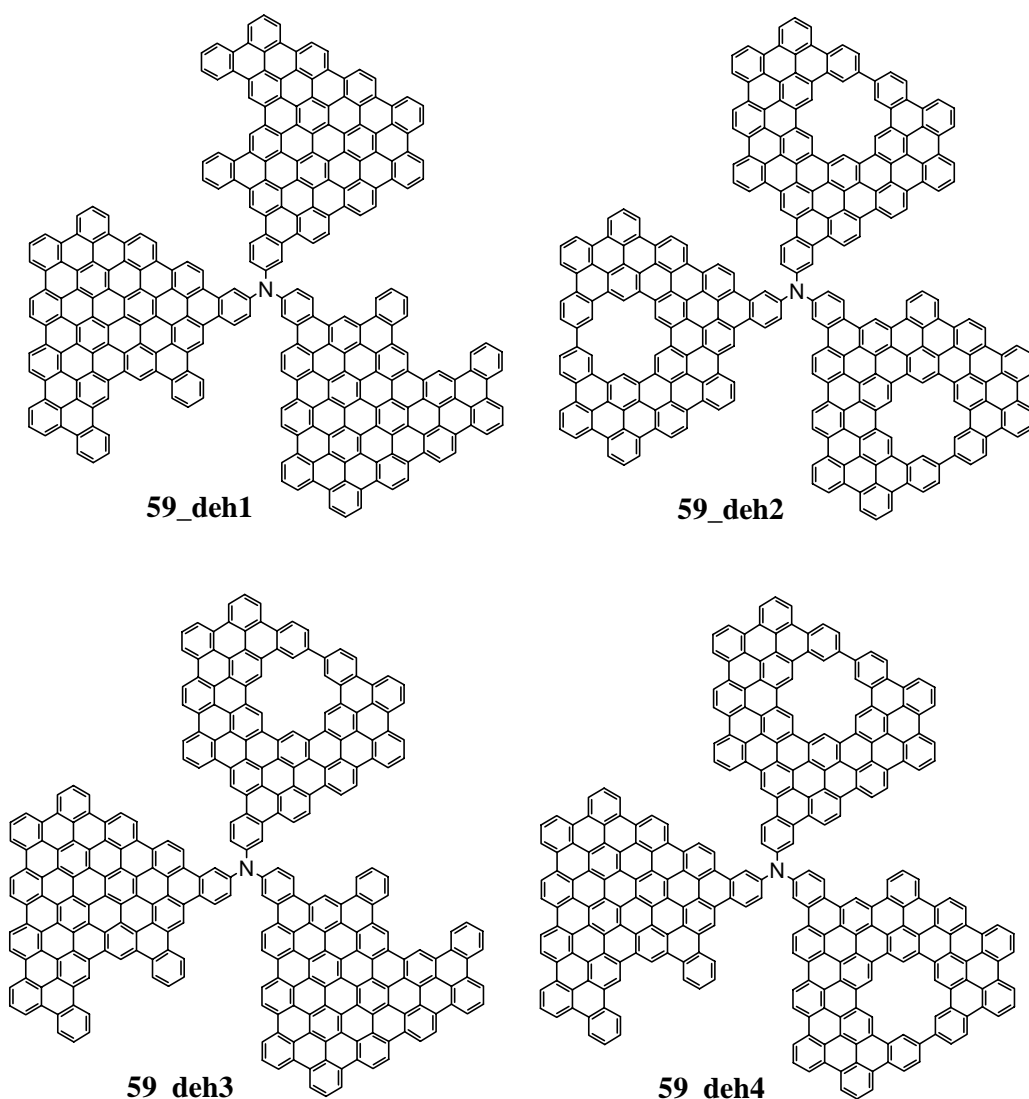


Abbildung 90 Mögliche Dehydrierungsprodukte von $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **59**

In **Abbildung 91** ist ein Ausschnitt der Spektren von **Abbildung 89** wiedergegeben. Sie zeigt den Bereich um 3602 g/mol, wo die Massensignale der Produkte liegen. Die gestrichelten Linien geben die Lage der Molpeaks der Produkte **59_deh1** und **59_deh2** (deh = dehydriert) sowie des Edukts $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **59** wieder. Aus den Spektren läßt sich keine bevorzugte Struktur ableiten.

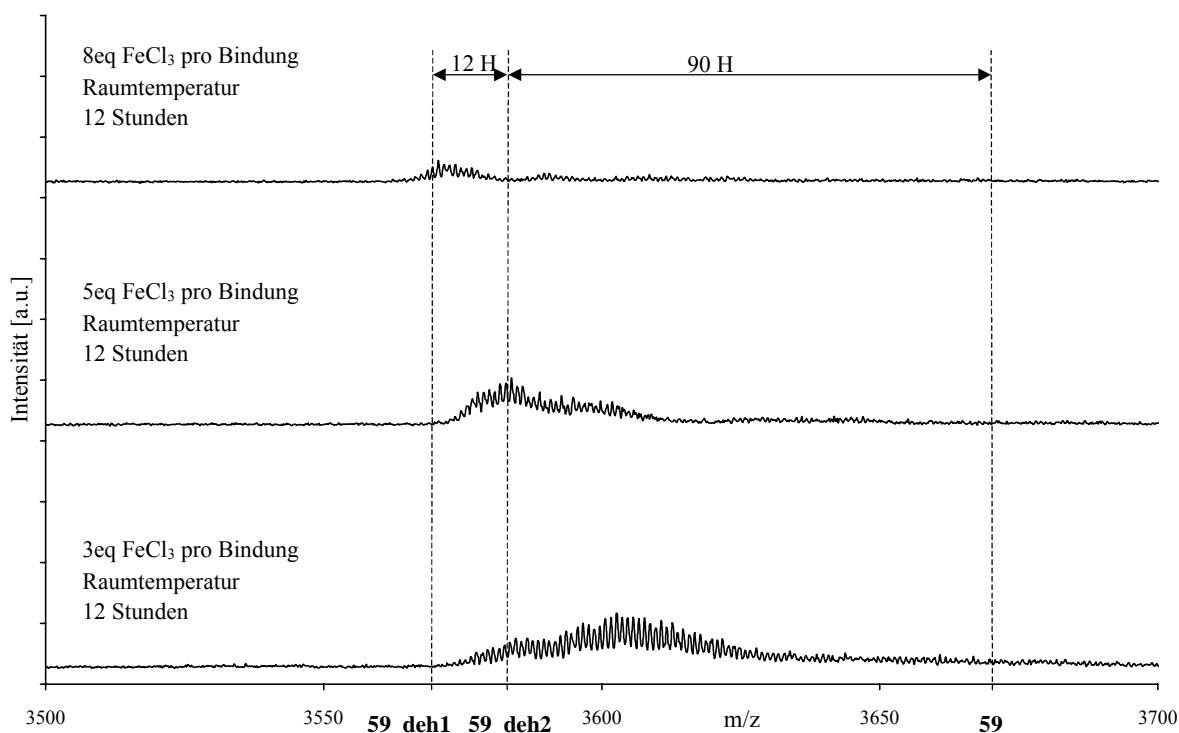


Abbildung 91 Ausschnitt der Massenspektren von $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **59** nach der Dehydrierung mit Eisen(III)chlorid; Die gestrichelten Linien geben die Lagen der Molpeaks von **59** sowie **59_deh1** und **59_deh2** wieder.

Bei der Synthese größerer PAKs sollten die Oligophenylenvorläufer ein wichtiges Kriterium erfüllen. So ist es wünschenswert, daß der Oligophenylenvorläufer nur zu einer Verbindung cyclodehydriert werden kann. Wie das Dendrimer **59** zeigt, ist es bei dieser Verbindung durch Rotation möglich, mehrere verschiedene Dehydrierungsprodukte zu erhalten, die nicht voneinander getrennt werden können. Dieses Problem trat auch bei der Darstellung des rhombusförmigen PAKs **104** durch M. MÜLLER auf [71, 205]. Im Rahmen seiner Dissertation synthetisierte er einen Oligophenylenvorläufer **106**, bei dem prinzipiell zwei Rotationsisomere gebildet werden können. Deren oxidative Behandlung mit Kupfer(II)chlorid und Aluminiumchlorid lieferte die beiden jeweils verschiedenen PAKs **104** und **107** gleicher Massenzahl, die nicht getrennt werden konnten (**Abbildung 92**).

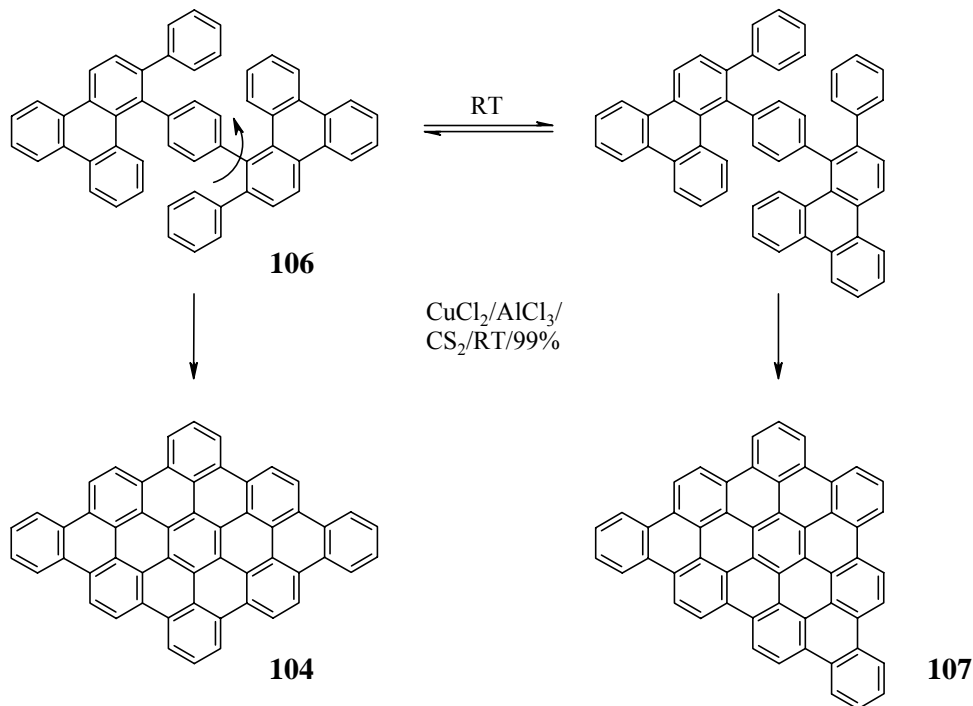


Abbildung 92 Das Problem der Rotationsisomere bei der Darstellung von PAKs am Beispiel der Synthese des rhombusförmigen PAKs **104** [71, 205]

Versuche zeigten, daß der für HBC eingeführte Cyclodehydrierungsprozeß auch bei der Synthese größerer Scheiben mit Erfolg angewendet werden kann. Zu denen größeren Scheiben gehört u.a. der PAK **105_deh** aus **Abbildung 87**, der über 132 Kohlenstoffatome verfügt, und der aus dem Oligophenylenvorläufer BiphG1(-H)₈ **105** hergestellt wurde [46]. Daher soll die Cyclodehydrierung des Dendrimers NPh₃G2(A₄B)(-H)₂₄ **64** mit Eisen(III)chlorid durchgeführt werden. Wie gezeigt wurde, ist die C-N-Bindung im Dendrimer **59** unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil. Es kann aber nicht festgestellt werden, wann es zum Bruch der Bindung kommt. Wenn dieser erst im Verlauf der Einebnung erfolgt, besteht die Chance, aus dem Oligophenylenvorläufer **64** die gewünschte „Scheibe mit Loch“ zu erhalten.

Die Dehydrierung des Dendrimers erfolgt unter analogen Reaktionsbedingungen wie die zuvor diskutierte Einebnung von **59**. Für die Cyclodehydrierung wird das Oligophenyl **64** in trockenem Dichlormethan vorgelegt. Anschließend versetzt man die Lösung mit in Nitromethan gelöstem Eisen(III)chlorid. Es werden wie bei der Dehydrierung von **59** drei Reaktionen durchgeführt, wobei die eingesetzten Äquivalente an Eisen(III)chlorid variieren. Die Reaktionsbedingungen sind analog zu denen in **Tabelle 23**. Dabei beziehen sich die eingesetzten Äquivalente an Eisen(III)chlorid auf eine zu schließende C-C-Bindung im Molekül. Die nach der Cyclodehydrierung aufgenommenen Massenspektren sind in **Abbildung 93**

gezeigt. Die gestrichelte Linie bei 5690 g/mol entspricht dem Molekulargewicht der „Scheibe mit Loch“ **64_deh2**. Aus den Spektren ist ersichtlich, daß die Zugabe an Eisen(III)chlorid in verschiedenen Äquivalenten nicht zum gewünschten Produkt führt. Bei Zugabe von 5 bzw. 8 Äquivalenten Dehydrierungsagens kommt es zur Abspaltung von Dendronen. Die Signale der Teilcyclisate liegen im Massenbereich von 3900 g/mol und 2000 g/mol. Die massenspektrometrische Analyse zeigt auch, daß bei Zugabe von 8 Äquivalenten Eisen(III)chlorid pro zu schließender C-C-Bindung die Teilcyclisate chloriert werden. Die Chlorierungen sind Konkurrenzreaktionen zur Cyclodehydrierung.

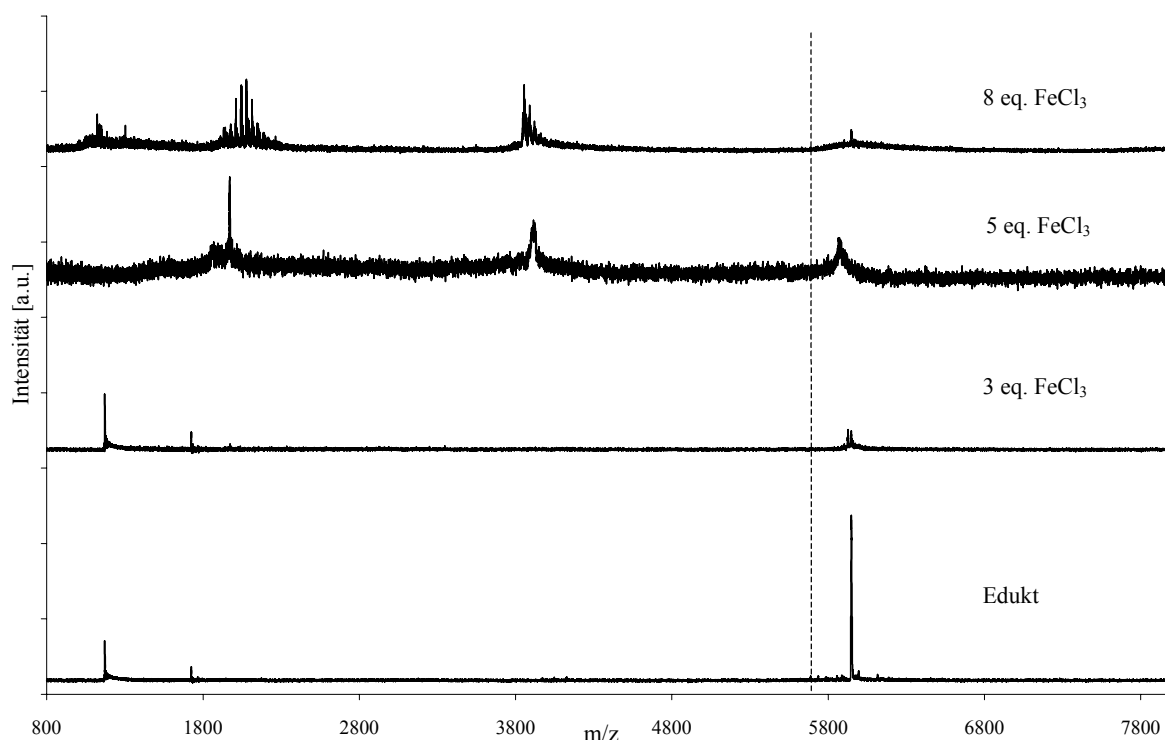


Abbildung 93 Massenspektren von $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **59** vor und nach der Dehydrierung mit FeCl_3 bei Raumtemperatur mit einer Reaktionszeit von 12 Stunden; Die gestrichelte Linie gibt die Lage des Molpeaks von **64_deh2** wieder.

Wie A. BERRESHEIM im Rahmen seiner Dissertation zeigen konnte, stößt die oxidative Cyclodehydrierung bei der Synthese von Aromaten mit 222 und mehr Kohlenstoffatomen an ihre Grenzen [184]. Die Cyclodehydrierung des 222 Kohlenstoffe umfassenden Oligophenylenvorläufers **108** war aufgrund der Größe des Moleküls eine Herausforderung (**Abbildung 94**). Das Makromolekül **108** ist wie nahezu alle anderen Oligophenylene, die in unserem Arbeitskreis erfolgreich zu planaren PAKs cyclodehydriert werden konnten, nur aus Penta- und Hexaphenylbenzoluntereinheiten aufgebaut. Bei der Einebnung werden 54 neue C-C-

Bindungen geknüpft, d.h. 108 von 150 Wasserstoffen müssen entfernt werden. Da eine Auftrennung von Produktgemischen nahezu unmöglich ist, muß die Reaktion quantitativ verlaufen. Wenn jede einzelne Bindungsbildung mit einer Ausbeute von 99% verlaufen würde, läge die Gesamtausbeute bei nur ca. 58%. A. BERRESHEIM konnte zeigen, daß mit zunehmender Größe der Moleküle eine verstärkte Tendenz zur Bildung von Teilcyclisaten und chlorierten Derivaten auftritt. Von den gängigen Oxidantien erzielten Aluminiumchlorid/Kupfer(II)triflat bei 30°C in Schwefelkohlenstoff die besten Ergebnisse. Eisen(III)chlorid ergab lediglich Teilcyclisate. Kupfer(II)chlorid oder höhere Temperaturen lieferten vor allem chlorierte Nebenprodukte [209]. Im Fall von $C_{222}H_{42}$ **109** konnte keine der Methoden die Bildung von Nebenprodukten vollständig verhindern.

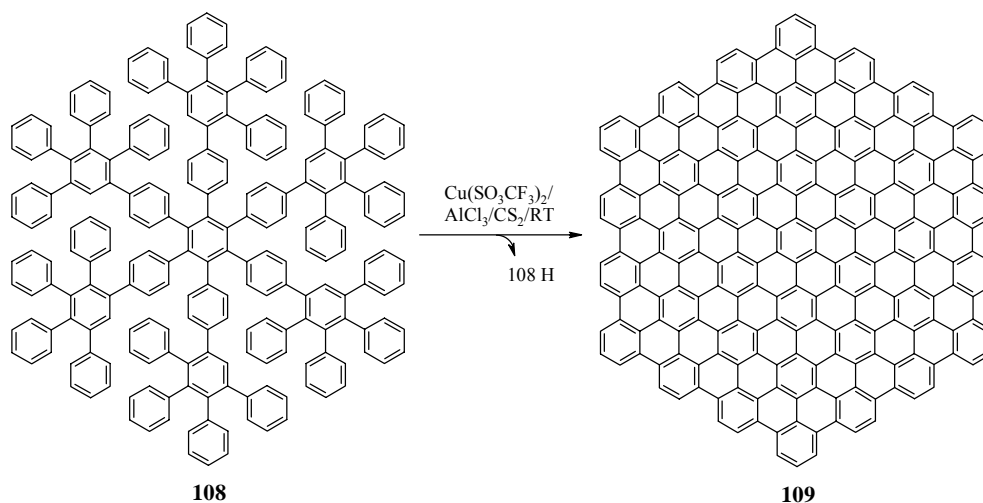


Abbildung 94 Cyclodehydrierung des Oligophenylens **108** zum polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff **109** [184]

Erschwerend zur Größe des Oligophenylenvorläufers **64** kommt bei der Cyclodehydrierung die Instabilität der C-N-Bindung unter den gewählten Reaktionsbedingungen. Da die für $C_{222}H_{42}$ **109** verwendeten Oxidationsmittel stärker als Eisen(III)chlorid sind, sind sie für die Dehydrierung von **64** nicht geeignet. Somit ist zum jetzigen Zeitpunkt festzuhalten, daß die „Scheibe mit Loch“ auf dem hier gezeigten Wege ausgehend vom redoxaktiven Polyphenylendendrimer $NPh_3(A_4B)(-H)_{24}$ **64** nicht darzustellen ist.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Hyperverzweigte Polyphenylene und redoxaktive Dendrimere – Synthese, Charakterisierung und Funktionalisierung“ gliedert sich in zwei große Abschnitte. Das erste Kapitel beschäftigt sich mit den hyperverzweigten Polyphenylenen und ist in mehrere Teile untergliedert. Zuerst steht die Synthese der unsubstituierten Polymere und deren Charakterisierung im Vordergrund. Als besondere Charakterisierungsmethode findet die Positronenauslöschungsspektroskopie zur Bestimmung des freien Volumens Anwendung. Neben Molekulargewichtsuntersuchungen der Polyphenylene beschäftigt sich der Abschnitt auch mit der Oberflächenfunktionalisierung der hyperverzweigten Polymere. Es werden die Synthesen zur Einführung der Funktionen vorgestellt, die Polymere charakterisiert und ihre Eigenschaften diskutiert. Zum Abschluß erfolgt eine Gegenüberstellung von dendritischen und hyperverzweigten Polyphenylenen, wobei Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufgezeigt werden.

Der zweite Abschnitt der Arbeit hat die Überschrift „Redoxdendrimere“. Im Vordergrund stehen die Synthese und Charakterisierung von verschiedenen Dendrimern, deren Kern redoxaktiv ist. Um den Einfluß der dendritischen Polyphenylenhülle auf die Redoxeigenschaften zu untersuchen, wird die Cyclovoltammetrie als Charakterisierungsmethode eingesetzt.

Durch Funktionalisierung der NPh_3 -Dendrimere mit Chromophoren auf der Oberfläche ändern sich deren optische Eigenschaften, die mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Der letzte Teil des Abschnitts zeigt, wie Redoxdendrimere als Polyphenylenvorläufer zur Darstellung ausgedehnter polycyclischer Kohlenwasserstoffe genutzt werden können.

Hyperverzweigte Polyphenylene

Das Kapitel der hyperverzweigten Polyphenylene schließt an die Arbeiten von F. MORGENROTH [46, 70] an. Mit Hilfe von *Diels-Alder*-Reaktionen gelingt auf einfachem Wege der Aufbau von hyperverzweigten Polyphenylenen. Im Vergleich zu den bisher bekannten Synthesen solcher Verbindungen mittels metallorganischer Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen nach KIM und WEBSTER [73-76] zeichnet sich die [2+4]-Cycloaddition als wenig gegen sterische Hinderungen anfällige Reaktionen aus. Die Synthese verläuft ohne Zusatz von Katalysatoren und führt zum Aufbau von extrem dichten Packungen an Benzolringen.

Beim Aufbau der hypervverzweigten Polyphenylene handelt es sich um eine Polykondensation, d.h. das Molekulargewicht ist abhängig von der Monomerkonzentration und der Reaktionszeit. Untersuchungen der Parameter zeigen den Einfluß auf das Molekulargewicht der hypervverzweigten Polymere. Die fraktionierte Fällung ist eine Methode, um das Molekulargewicht zu erhöhen.

Die Absättigung der Dreifachbindungen mit Tetraphenylcyclopentadienon **8** zeigt die Reaktivität der Dreifachbindungen. Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie kann die Absättigung verfolgt werden. Neben der Absättigung der Dreifachbindungen wird gleichzeitig das Molekulargewicht erhöht und das Polymer besteht nur noch aus Phenylringen. Perspektiven eröffnen sich durch die Verwendung funktionalisierter Tetraphenylcyclopentadienone.

Die Oberflächenfunktionalisierung der hypervverzweigten Polyphenylene durch unterschiedliche Methoden ist Inhalt des zweiten Teils. Eine erste Möglichkeit ist die Addition von funktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienonen an das Polymer. Auf diese Weise werden Brom-, Methoxy- und Cyanofunktionen auf die Oberfläche von hypervverzweigten Polyphenylen eingeführt. Aufgrund der stark basischen Bedingungen bei der Herstellung von Tetraphenylcyclopentadienonen ist es jedoch nicht möglich, diesen Baustein beliebig zu funktionalisieren und so auf diesem Wege die Funktionen auf die Polymeroberfläche anzubringen. Durch polymeranaloge Reaktionen ist es aber möglich, bereits funktionalisierte Polymere umzufunktionalisieren. Somit kann aus dem cyanofunktionalisierten Polymer das carboxysubstituierte hergestellt werden. Im Gegensatz zu den Polyphenylendrimern ist das säurefunktionalisierte hypervverzweigte Polymer nicht löslich. Eine dritte Methode zur Funktionalisierung ist die elektrophile aromatische Substitution an ein hypervverzweigtes Polyphenylen, welches keine Dreifachbindungen mehr aufweist. Auf diese Weise gelingt die Einführung von Chlormethylfunktionen auf die Oberfläche der Polymere.

Die chlormethylierten hypervverzweigten Polyphenylene dienen als Initiatorfunktionen für den Aufbau von Kern-Schale-Systemen. Mittels ATRP-Polymerisation wird Methylmethacrylat anpolymerisiert. Die hergestellten Sternpolymere haben Molekulargewichte von $M_n = 100000$ g/mol. Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchung kann der Start aller Initiatorfunktionen nachgewiesen werden. Die Charakterisierung der Sternpolymere mit polymeranalytischen Methoden zeigt eine Verschiebung der Glasstemperatur von PMMA um 10-20°C. Die Erhöhung der Glasstemperatur kann mit der Einschränkung der Mobilität der PMMA-Arme durch den Polyphenylenkern erklärt werden.

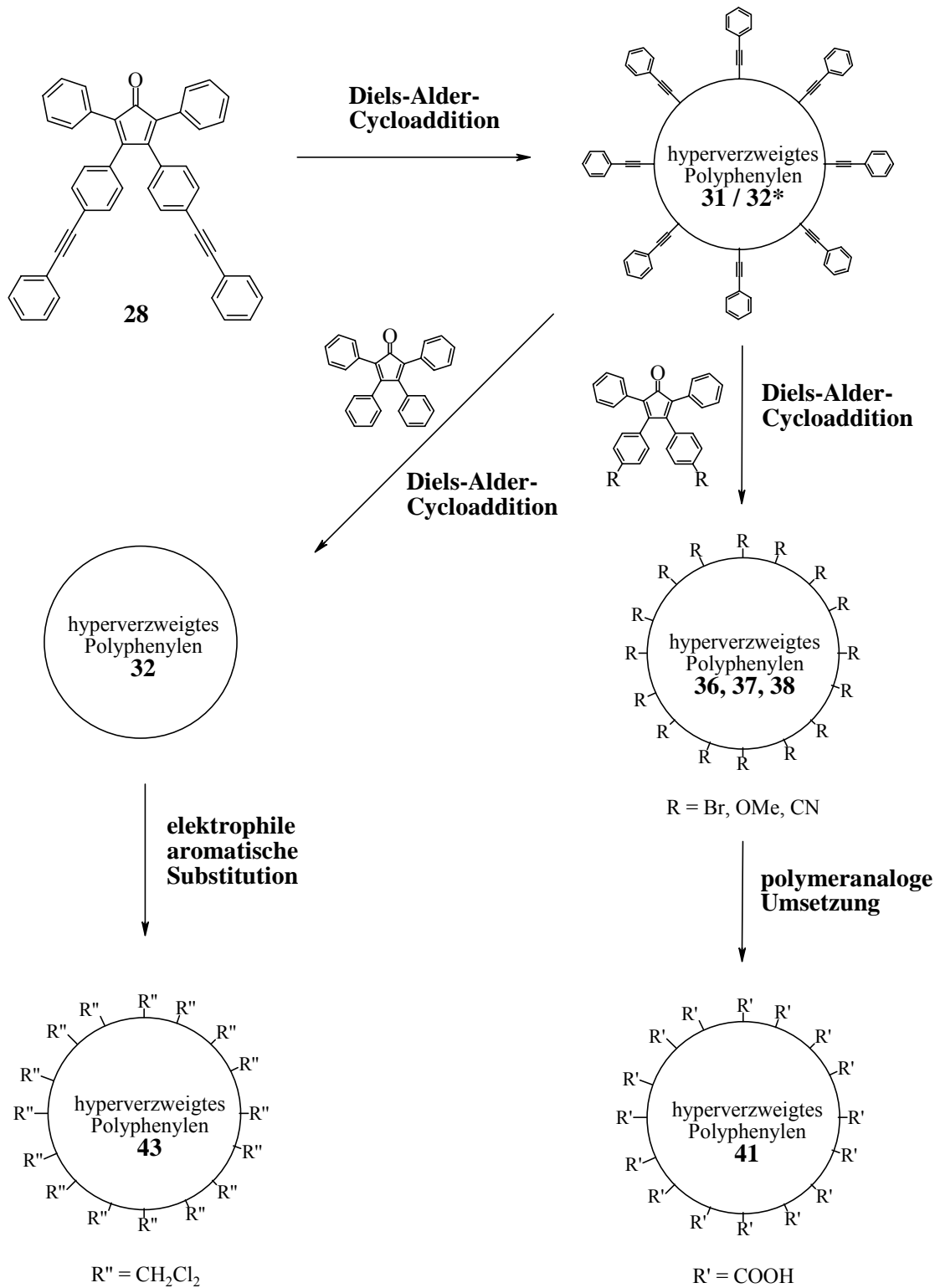


Abbildung 95 Funktionalisierungsmöglichkeiten der hyperverzweigten Polymere

Mit Hilfe der Positronenauslöschungsspektroskopie (PAS) [108] kann das freie Volumen in unterschiedlichen Polymeren [109-112] bestimmt werden. Die Existenz von Hohlräumen im Polymer und deren Größenbestimmung erweitern das existierende Bild über die Struktur solcher Makromoleküle. Die aus den Lebensdauern berechneten Werte für die Größe der Hohlräume innerhalb eines einzelnen Polymermoleküls bzw. zwischen den Molekülen liegen zwischen 1.87 Å und 3.74 Å. Die Ergebnisse der PAS zeigen, daß die Hohlräume in einem einzelnen Polymermolekül kleiner sind als zwischen den Molekülen. Durch Druckeinwirkung werden die Hohlräume um bis zu 15% verkleinert.

Ein Vergleich der dendritischen und hyperverzweigten Polyphenylene zeigt die Gemeinsamkeiten und Unterschiede. Die hyperverzweigten Polymere können in der Größenordnung der G4-Dendrimere synthetisiert werden. Dafür ist aber nur ein Reaktionsschritt notwendig und gegebenenfalls eine Abtrennung der höhermolekularen Polymere durch eine fraktionierte Fällung. Für den Aufbau eines G4-Dendrimers sind dagegen bei einem divergenten Aufbau 11 Syntheseschritte notwendig.

Im Gegensatz zu den hyperverzweigten Polyphenylenen sind die Dendrimere monodispers. Die dendritischen wie auch hyperverzweigten Polyphenylene können über verschiedene Methoden oberflächenfunktionalisiert werden. Der Einbau an funktionellen Gruppen auf die Oberfläche über die Cyclopentadienonroute erfolgt beim Dendrimer in definierter Anzahl. Dagegen kann die Funktionalisierung der Polymere nur statistisch erfolgen.

Redoxdendrimere

Der zweite Abschnitt hat die Synthese und Charakterisierung von Redoxdendrimeren zum Inhalt. Zwei verschiedene Redoxsysteme werden durch die Synthesesequenzen *Hagihara-Kupplung* und eine Abspaltungsreaktion der TiPS-Gruppen mit Ethinylgruppen funktionalisiert und sind somit für den Aufbau von Polyphenylendendrimeren geeignet.

Die Triphenylamindendrimere der ersten bis dritten Generation **58**, **59**, **64** und **67** werden ausgehend von dem Kernmolekül $\text{NPh}_3(\text{Ethinyl})_3$ **57** durch die Anwendung und Kombination unterschiedlicher Cyclopentadienonderivate hergestellt. Für die Synthese der ersten und zweiten Dendrimergeneration erweist sich eine divergente Syntheseroute als erfolgreich. Für die Darstellung des G3-Dendrimers wird ein Synthesekonzept bestehend aus der Kombination eines divergenten und eines konvergenten Ansatzes genutzt. Dabei wird die dritte Dendrimer-

generation **67** auf der Stufe des hexaethinylsubstituierten G1-Dendrimers **61** durch Reaktion mit dem Dendron **12** direkt gebildet. Dies hat den Vorteil, daß nur wenige Syntheseschritte an dem Dendrimermolekül selbst vollzogen werden müssen, wobei die Ansammlung von Verunreinigungen und Wachstumsfehlern vermieden wird.

In gleicher Weise werden die redoxaktiven Dendrimere mit Naphthalinkernen synthetisiert. Ausgehend vom Kernmolekül Naph(Ethynyl)₂ **79** werden das G1-Dendrimere **80**, die G2-Dendrimere **85** und **86** sowie das G3-Dendrimere **87** synthetisiert.

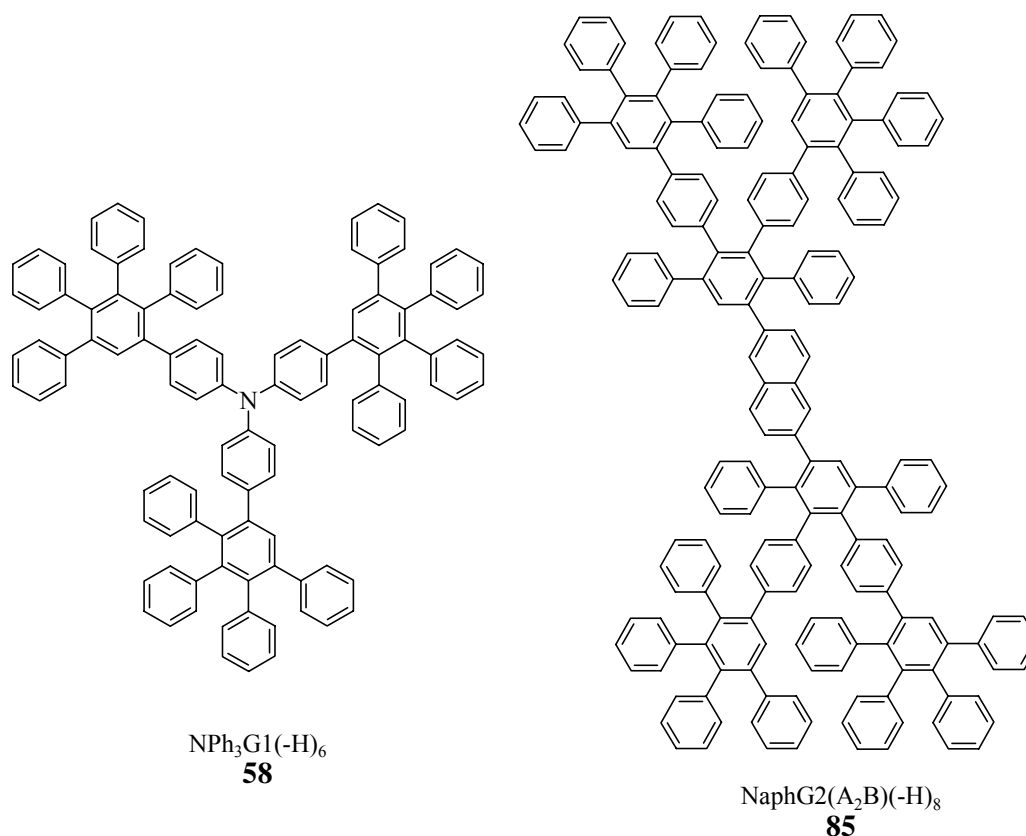


Abbildung 96 Dendrimere unterschiedlicher Generation und mit verschiedenen Kernen

Die Charakterisierung der Dendrimere durch die NMR-Spektroskopie und die Massenspektrometrie gibt Auskunft über Reinheit und Strukturdefiniertheit der Makromoleküle. Die photophysikalischen Untersuchungen der NPh₃-Dendrimere zeigen, daß das Polyphenylengerüst fast keinen Einfluß auf das Absorptions- und Emissionsverhalten des zentralen Redoxzentrums in Lösung ausübt.

Da es sich bei den Dendrimern um redoxaktive Moleküle handelt, wird neben den NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen die Cyclovoltammetrie als Charakterisierungsmethode eingesetzt. Die Cyclovoltammogramme für die NPh_3 -Dendrimere zeigen einen quasireversiblen Eielektronentransfer. Mit Zunahme der Dendrimergenerationen ändern sich die CV-Kurven. So nimmt der Peakstrom ab und die Potentialdifferenz zu. Die gleichzeitige Ausdehnung der voltammetrischen Kurve sind charakteristische Merkmale für eine Verlangsamung des Elektronentransfers mit Zunahme der Dendrimershülle. Weitere elektrochemische Parameter, wie der Diffusionskoeffizient D_0 und die Standardgeschwindigkeitskonstante für den heterogenen Durchtritt k^0 lassen sich mit Hilfe der Chronoamperometrie und Simulationsprogrammen ermitteln. Dabei bestätigen die Geschwindigkeitskonstanten die Aussagen aus den Cyclovoltammogrammen. Daß die Polyphenylhülle zu einer Isolierung des Redoxzentrums führt, wird auch anhand der Molekülsimulationen deutlich, welche einen sehr guten visuellen Eindruck von den dargestellten Strukturen ermöglichen.

Als nächstes wird die Funktionalisierung der Triphenylamindendrimere mit Perylenmonoimidchromophoren in der Peripherie beschrieben. Durch die Funktionalisierung über die Route der funktionalisierten Cyclopentadienone hingegen ist es möglich, eine genau definierte Anzahl von Chromophoren auf der Oberfläche der formpersistenten Polyphenylendendrimere zu plazieren. Mit dem PMI-funktionalisierten Cyclopentadienon **72** als funktionales Terminierungsreagenz werden zwei Dendrimere der ersten Generation **73** und **76** hergestellt. Diese beiden Dendrimere unterscheiden sich in der Anzahl der Chromophore auf der Dendrimeroberfläche. Die Identität und Reinheit der dargestellten redoxaktiven multichromophoren Systeme wird mittels der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie bewiesen. Außerdem wurden die photophysikalischen Eigenschaften der multichromophoren Dendrimere untersucht und mit Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid (**PMI**) verglichen. Dabei kamen optische Spektroskopiemethoden, wie Absorptions- und Emissionsmessungen zur Anwendung.

Molekülsimulationen geben einen sehr guten visuellen Eindruck von den dargestellten Strukturen. Sie zeigen eine stetige Zunahme der Größe mit der Generationszahl. Daß die Polyphenylhülle zu einer Isolierung des Redoxzentrums führt, wie die cyclovoltammetrischen Messungen zeigen, wird auch anhand der Molekülsimulationen deutlich. Ein Rückfalten von Dendrimern ist nicht zu beobachten.

Eine Bestätigung des dreidimensionalen Aussehens durch eine Kristallstrukturanalyse gelang bisher nicht, da die Kristallisation der G1-Dendrimere **58** und **80** und auch der Modelle **99** und **101** nicht möglich war. Der Unterschied der Modelle gegenüber den entsprechenden Dendrimeren besteht darin, daß die Modelle Hexaphenylbenzol- statt Pentaphenylarme haben.

Für die Darstellung aromatischer polycyclischer Kohlenwasserstoffe eignen sich einige der in dieser Arbeit synthetisierten Redoxdendrimere. Ziel war die Cyclodehydrierung des Dendrimers $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ **64** zur „Scheibe mit Loch“. Vorversuche mit dem Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ **59** zeigen, daß die C-N-Bindung den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stand hält. Bei der Dehydrierung mit Eisen(III)chlorid entstehen Teilcyclisate durch Abspaltung der Dendrone.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine experimentelle und instrumentelle Bedingungen

Chemikalien und Lösungsmittel

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Lancaster, Merck, Riedel-de Häen, ABCR bzw. Strem bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Auf Ausnahmen wird im weiteren Text gesondert hingewiesen.

Schutzgas

Für Arbeiten unter Inertgasatmosphäre diente Argon (Linde). Aus dem Edelgas wurden zuvor Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Feuchtigkeitsspuren mit Hilfe eines BTS-Katalysators (Fluka) und einer Reihe von drei mit Blaugel, Kaliumhydroxid bzw. konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Trockentürmen entfernt.

Chromatographie

Bei säulenchromatographischen Trennungen bestand die stationäre Phase aus Kieselgel der Korngrößen 0.04 - 0.063 mm für Schwerkraftsäulen (Geduran Si 60) der Firma Merck. Als Eluentien dienten entweder analysenreine Solventien oder Lösungsmittel technischer Qualität, die vor ihrer Verwendung über eine 600 mm-Vigreux-Kolonne destilliert wurden. Die Mischungsverhältnisse der Lösungsmittel waren substanzspezifisch und werden daher im Zusammenhang mit den jeweiligen experimentellen Details genannt.

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden beschichtete Fertigfolien 60 F₂₅₄ desselben Herstellers verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte über Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm.

Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren gemessen mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Tottoli. Sie sind nicht korrigiert.

Instrumentelle Analytik

Zur Charakterisierung der Verbindungen, deren Synthesen in diesem Teil der Arbeit beschrieben sind, wurden die folgenden Geräte verwendet:

Hochaufgelöste ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum-Spektroskopie

Bruker Avance DPX 250,

Bruker AMX 300 sowie

Bruker Avance DRX 500

Massenspektrometrie

EI: VG Trio 2000

FD: VG ZAB 2-SE-FPD

MALDI-TOF: Bruker Reflex

IR-Spektroskopie

Nicolet FT-IR 320

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg Universität in Mainz durchgeführt.

C, H: Foss Heraeus vario EL

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

Die chemischen Verschiebungen der NMR-Daten sind nach der δ -Skala in ppm angegeben. Die Numerierung der im experimentellen Teil abgebildeten Formeln dient ausschließlich der NMR-Spektrenzuordnung.

6.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

A.1 Kupplung eines bromierten Aromaten mit einer einfach substituierten Ethinylverbindung nach Heck, Cassar, Hagihara und Sonogashira

Der Bromaromat wird in einem ausgeheiztem Schlenkkolben in einer entgasten Mischung aus zwei Teilen Triethylamin und einem Teil Toluol gelöst (ca. 20 -30 ml pro Gramm Bromid). Die Verwendung eines mit Argon gefüllten Ballons sichert einen steten Überdruck dieses Gases. Anschließend werden, bezogen auf die mit dem Bromaromaten eingesetzten Mol Brom, ca. 5 mol% Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid sowie ca. 10 mol% Kupfer-(I)-iodid und Triphenylphosphin der Lösung zugegeben. Nach Versiegeln des Schlenkkolbens mit einem Septum rührt man die Reaktionslösung zunächst 10 Minuten bei 50-60°C und spritzt dann zwischen 1 und 1.1 Mol der Acetylenkomponente (Tri-*iso*-propylsilylacetylen, Trimethylacetylen oder Phenylacetylen) pro mit dem Bromaromaten eingesetztes Mol Brom durch das Septum zu. Die Reaktionslösung wird nun bei 80°C gerührt, bis kein Umsatz mehr festzustellen ist. Dies ist meist nach 2 - 5 Stunden der Fall, jedoch kann der Verlauf der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt werden.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit dem gleichen Volumen Dichlormethan verdünnt, klar filtriert und vorsichtig mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, bis die wäßrige Phase schwach sauer reagiert (pH < 5). Man trennt die organische Phase ab, wäscht diese zweimal mit destilliertem Wasser, schüttelt sie danach mit kaltgesättigter Ammoniumchloridlösung aus und wäscht sie nochmals mit Wasser. Die Lösung wird nun über Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt. Das resultierende Rohprodukt wird durch Umkristallisation und/oder Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt.

A.2 Desilylierung von Tris-*iso*-propylsilylethynyl- bzw. Trimethylsilylethynyl-substituierten Aromaten

Ein Äquivalent der Tri-*iso*-propylsilylethynyl- oder Trimethylsilylethynylverbindung wird in (25 ml/mmol Silylethynylverbindung) Tetrahydrofuran unter Argon gelöst. Mittels einer Spritze wird Tetrabutylammoniumfluorid (in der Regel zwei Äquivalent pro Äquivalent

Silylethynylverbindung) der Lösung zugegeben. Man beobachtet ein Dunkelwerden der Reaktion. Das Reaktionsgemisch wird 3 bis 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Tetrahydrofuran abdestilliert und das Rohprodukt durch eine Kieselgelsäule gereinigt. Zu beachten ist, daß Wasserspuren die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch reduzieren.

A.3 [2+4]-Cycloaddition eines Tetraphenylcyclopentadienons an einem ethinylsubstituierten Aromaten

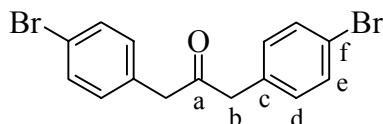
In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden der ethinylsubstituierte Aromat sowie ein 1,5facher Überschuß pro Ethinylgruppe des Tetraphenylcyclopentadienons in entgastem *o*-Xylol (ca. 10 - 20 ml pro Gramm Aromat plus 2 ml pro Gramm Cyclopentadienon) gelöst. Das Ganze wird unter leichtem Stickstoffstrom bei 180°C zwischen 2 Stunden und 7 Tagen refluxiert. Die Reaktionsdauer ist abhängig von der genauen Anzahl an Ethinylgruppen pro Aromat. Die Aufarbeitung ist sehr unterschiedlich und wird daher im Zusammenhang mit der jeweiligen Substanz beschrieben.

A.4 Diels-Alder-Reaktion zum Aufbau hyperverzweigter Polyphenylene

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre das Monomer 3,4-Di-[4-(phenylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon **28** in entgastem Diphenylether bei ca. 40°C gelöst. Dann erhitzt man die Reaktionslösung zum Rückfluß. Die Farbe des Reaktionsgemisches wechselt innerhalb von 12 bis 45 Stunden von rotviolett nach rotbraun. Nach Beendigung der Polymerisation nimmt man das Reaktionsgemisch in wenig Methylenchlorid auf und tropft unter Rühren in Ethanol. Das hyperverzweigte Polyphenylen fällt aus. Die erhaltenen Niederschläge werden filtriert und getrocknet. Das Molekulargewicht der hyperverzweigten Polyphenylene ist von der Konzentration des Monomers und von der Reaktionszeit abhängig.

6.3. Spezielle Arbeitsvorschriften für die Darstellung von Verzweigungsbausteinen

1,3-Bis-(4-bromphenyl)-propan-2-on (51)



Zu einer entgasteten Lösung aus 32.8 g (0.82 mol) Natriumhydroxid in 18 ml destilliertem Wasser werden 50.0 g (0.19 mol) 4-Brombenzylbromid **50** - gelöst in 450 ml Dichlormethan - und 1.44 g (6.74 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator gegeben. Unter Argon injiziert man 13.2 ml (19.6 g; 0.1 mol) Eisenpentacarbonyl in das Reaktionsgemisch und rührt 12 Stunden bei 50°C. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 400 ml Salzsäure (6 M) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Diese wäscht man nochmals mit 400 ml Salzsäure und anschließend mit 400 ml destilliertem Wasser. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das 1,3-Bis-(4-bromphenyl)-propan-2-on **51** erhält man durch säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan 2:1).

Ausbeute: 15.7 g (45% d. Th.) weißer, kristalliner Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 367.9 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: 116°C

¹H-NMR-Spektrum-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

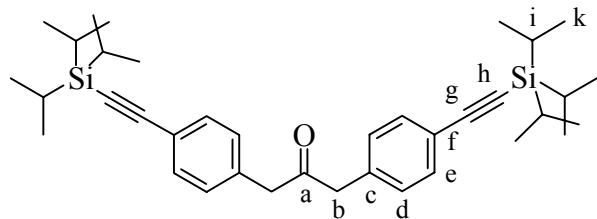
7.54 (d, ³J = 8.39 Hz, 4H, H_e); 7.12 (d, ³J = 8.39 Hz, 4H, H_d); 3.79 (s, 4H, H_b)

¹³C-NMR-Spektrum-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

204.6 (C_a); 133.6 (C_c); 132.2 (C_e); 131.8 (C_d); 121.5 (C_f); 48.9 (C_b)

Elementaranalyse:

C ₁₅ H ₁₂ Br ₂ O	C%	H%
Berechnet	48.95	3.29
Gefunden	49.06	3.32

1,3-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilyl)ethynyl]phenyl]-propan-2-on (52)


Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.1 werden 4.0 g (10.87 mmol) 1,3-Bis-(4-bromphenyl)-propan-2-on **51** in Gegenwart von 763 mg (1.09 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid,

207 mg (1.09 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 285 mg (1.09 mmol) Triphenylphosphin mit 5.3 ml (4.36 g; 23.91 mmol) Tri-*iso*-propylsilylacetylen in einer Lösung von 200 ml Triethylamin und 100 ml Toluol umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel dient Lösungsmittelgemisch aus niedrig siedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1.

Ausbeute: 3.46 g (55.8% d. Th.) gelber Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 570.0 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: 67°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303K) δ_{H} [ppm]:

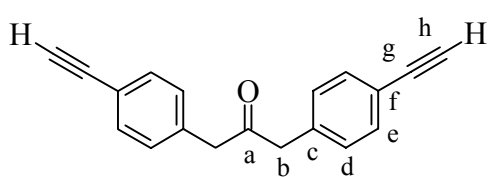
7.41 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 4H, H_d); 7.07 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 4H, H_e); 3.71 (s, 4H, H_b); 1.10 (s, 42H, $\text{H}_{i\&k}$)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303K) δ_{C} [ppm]:

204.9 (C_a); 135.1 (C_c); 132.7 (C_e); 130.1 (C_d); 122.9 (C_f); 107.4 (C_g); 91.4 (C_h); 49.6 (C_b); 19.0 (C_k); 12.0 (C_i)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{37}\text{H}_{54}\text{OSi}_2$	C%	H%
Berechnet	77.83	9.53
Gefunden	77.65	9.49

1,3-Bis-(4-ethinylphenyl)-propan-2-on (53)

1.35 g (2.3 mmol) 1,3-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilyl-ethinyl)phenyl]-propan-2-on **52** werden in einem Schlenkcolben in 30 ml entgastem THF gelöst. Dann gibt man 1.49 g (4.6 mmol) Tetrabutylammonium-

fluorid, gelöst in 10 ml THF, langsam dazu. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich rot. Das Reaktionsende wird mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt. Die vollständige Desilylierung ist meist nach 3 bis 5 Stunden erreicht. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel unter leichtem Unterdruck abdestilliert, das Rohprodukt in wenig Dichlormethan aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: tiefsiedender Petrol-ether/Dichlormethan 1:1).

Ausbeute: 600 mg (98% d. Th.) gelber Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 258.0 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: 136°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303K) δ_{H} [ppm]:

7.42 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 4H, H_e); 7.10 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 4H, H_d); 3.74 (s, 4H, H_b); 3.11 (s, 2H, H_h)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303K) δ_{C} [ppm]:

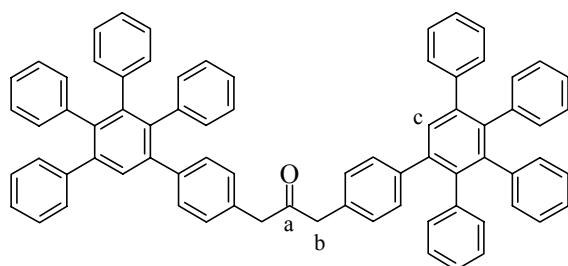
204.7 (C_a); 135.5 (C_c); 132.8 (C_e); 130.4 (C_d); 121.4 (C_f); 83.7 (C_g); 77.8 (C_h); 49.5 (C_b)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}$	C%	H%
Berechnet	88.34	5.46
Gefunden	84.61	5.43

(siehe Anmerkung S. 153)

1,3-Bis-(4',5',6'-triphenyl-1,1':2',1''-terphen-4-yl)-propan-2-on (54)



Unter Argonatmosphäre erhitzt man eine Mischung aus 2 g (7.75 mmol) 1,3-Bis-(4-ethinylphenyl)-propan-2-on **53** und 8.9 g (23.18 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **8** in 50 ml *o*-Xylol auf 180°C und refluxiert 24 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird

das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Lösungsmittelgemisch aus niedrig siedendem Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 2.0 g (26% d. Th.) gelber Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 970.9 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: 267-270°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, THF, 303K) δ_H [ppm]:

7.52 (s, 2H, H_c); 7.12-7.04 (m, 14H, H_{arom.}); 6.89-6.79 (m, 34H, H_{arom.}); 3.53 (s, 4H, H_b)

¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, THF, 303K) δ_C [ppm]:

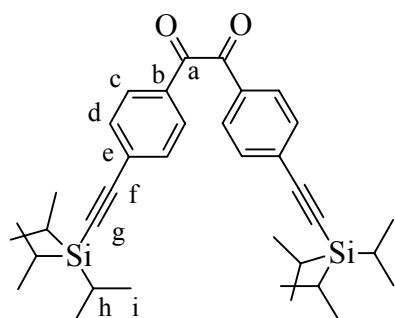
204.5 (C_a); 143.0; 142.9; 142.0; 141.6; 141.4; 141.3; 140.4; 133.9; 132.6; 132.3; 130.9; 129.9; 128.5; 127.9; 127.5; 127.1; 126.6; 126.2; 49.1 (C_b)

Elementaranalyse:

C ₇₅ H ₅₄ O	C%	H%
Berechnet	92.75	5.60
Gefunden	91.38	5.78

(siehe Anmerkung S. 153)

4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzil (49)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.1 werden 20.7 g (56.3 mmol) 4,4'-Dibrombenzil in Gegenwart von 3.95 g (5.6 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid, 2.14 g (11.2 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 2.95 g (11.2 mmol) Triphenylphosphin mit 25 ml (20.5 g; 112.6 mmol) Tri-*iso*-propylsilylacetylen in einer Lösung von 300 ml Triethylamin und 100 ml Toluol umgesetzt. Das

Rohprodukt wird über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan 2:1) gereinigt.

Ausbeute: 28.7 g (89% d. Th.) gelbes Öl

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 570.5 (100%, M⁺)

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

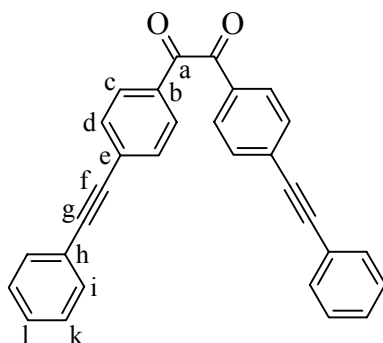
7.96 (d, ³J = 8.40 Hz, 4H, H_c); 7.64 (d, ³J = 8.40 Hz, 4H, H_d); 1.19-1.07 (br, 42H; H_{h&i})

¹³C-NMR-Spektrum (50 MHz, THF, 303 K) δ_C [ppm]:

193.8 (C_a); 133.1 (C_b); 132.9 (C_d); 130.9 (C_c); 130.4 (C_e); 106.6 (C_f); 97.3 (C_g); 19.2 (C_i); 12.1 (C_h)

Elementaranalyse:

C ₃₆ H ₅₀ O ₂ Si ₂	C%	H%
Berechnet	75.73	8.83
Gefunden	75.50	8.88

4,4'-Di-(phenylethynyl)-benzil

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.1 werden 20.0 g (54.3 mmol) 4,4'-Dibrombenzil in Gegenwart von 3.81 g (5.43 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid, 2.07 g (10.86 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 2.85 g (10.86 mmol) Triphenylphosphin mit 11.9 ml (11.1 g; 109 mmol) Phenylacetylen in einer Lösung von 400 ml Triethylamin und 200 ml Toluol umgesetzt. Das

Rohprodukt wird über Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan 2:1) gereinigt.

Ausbeute: 18.0 g (81% d. Th.) gelboranger, kristalliner Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 410.5 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: 225°C

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.99 (d, ³J = 8.20 Hz, 4H, H_c); 7.69 (d, ³J = 8.20 Hz, 4H, H_d); 7.65-7.61 (br, 4H, H_i); 7.42-7.39 (br, 6H; H_{k&l})

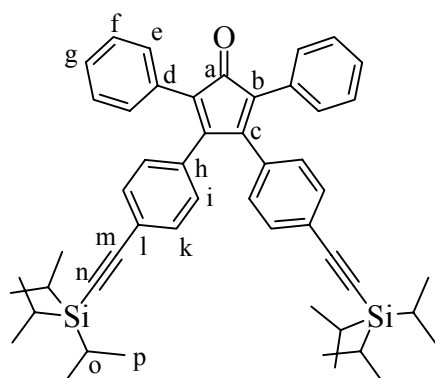
¹³C-NMR-Spektrum (50 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

194.5 (C_a); 135.7 (C_b); 135.5 (C_c); 132.7 (C_d); 132.5 (C_i); 130.5, 129.8, 129.3 (C_e, C_k, C_l); 123.1 (C_h); 94.7 (C_f); 89.1 (C_g)

Elementaranalyse:

C ₃₀ H ₁₈ O ₂	C%	H%
Berechnet	87.78	4.42
Gefunden	79.79	4.23

(siehe Anmerkung S. 153)

A₂B-Baustein (6)

7.13 g (33.9 mmol) 1,3-Diphenylacetone und 23.0 g (40.3 mmol) 4,4'-Bis(tri-*iso*-propylsilylethynyl)benzil **49** werden in 50 ml Ethanol gelöst. Man gibt zu der auf 80°C erwärmten Reaktionsmischung 1.68 g (30.1 mmol) Kaliumhydroxid gelöst in 5 ml Ethanol. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von gelb nach rotbraun um. Nach 15 Minuten fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Die Reaktion wird durch Abkühlen beendet, der

Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und über einer Kieselgelsäule (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 22.0 g (87% d. Th.) rotviolette Kristalle

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 744.9 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: 100°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, THF, 303 K) δ_H [ppm]:

7.31 (d, ³J = 8.40 Hz, 4H, H_{arom.}); 7.25-7.16 (br, 10H, H_{arom.}); 6.65 (d, ³J = 8.40 Hz, 4H, H_{arom.}); 1.19-1.14 (s, 42H; H_{o&p})

¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, THF, 303 K) δ_C [ppm]:

199.9 (C_a); 154.4 (C_c); 134.7 (C_d); 132.8 (C_h); 132.0 (C_k); 131.3 (C_f); 130.7 (C_g); 129.1 (C_e); 128.6 (C_i); 127.1 (C_b); 124.7 (C_l); 108.4 (C_m); 92.5 (C_n); 19.4 (C_p); 12.5 (C_o)

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm⁻¹]:

3060 (w), 3030 (w) [(C-H)_{aromatic}]; 2943 (s), 2891 (s), 2865 (s) [(C-H)_{aliphatic}]; 2154 (w) [(C≡C)]; 1712 (s) [(C=O)]; 1602 (m), 1490 (m) [(C=C)_{aromatic}]; 1390 (m), 1370 (m) [{-CH(CH₃)₂}_{sym.} Deformation]; 831 (s) [(C-H)_{out of plane, 1,4-disubst. Benzol}]; 753 (s), 695 (s) [(C-H)_{out of plane, monosubst. Benzol}]

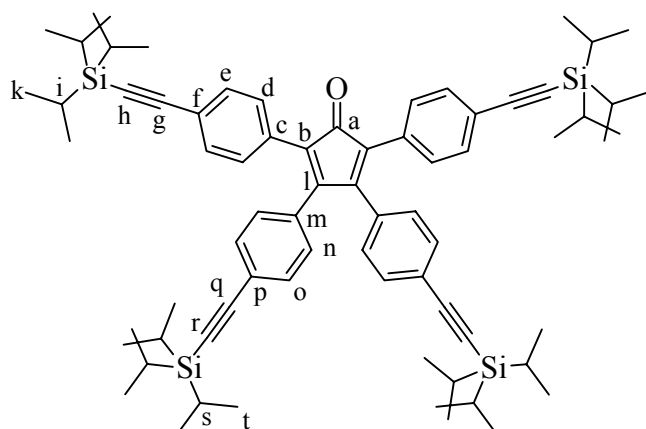
UV/VIS-Spektrum (CH₂Cl₂) λ [nm] (log ε [l mol⁻¹ cm⁻¹]):

260 (4.60); 304 (4.31); 360 (4.02); 505 (2.77)

Elementaranalyse:

C ₅₁ H ₆₀ OSi ₂	C%	H%
Berechnet	82.20	8.12
Gefunden	81.92	8.18

A₄B-Baustein (7)



In einem Schlenkcolben werden 1.8 g (3.16 mmol) 1,3-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-propan-2-on **52** und 1.8 g (3.16 mmol) 4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzil **49** in 20 ml entgastem Ethanol gelöst und refluxiert. Dem Reaktionsgemisch wird eine Lösung aus 90 mg (1.52 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol langsam dazu-

gespritzt. Die Lösung verfärbt sich rot. Nach ca. 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Die Reaktionslösung wird in destilliertes Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase trennt man ab und wäscht sie mehrmals mit destilliertem Wasser. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan 4:1).

Ausbeute: 2.7 g (77.4% d. Th.) rote Kristalle

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 1105.2 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: >300°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.33 (d, $^3\text{J} = 8.20$ Hz, 4H, H_e oder o); 7.27 (d, $^3\text{J} = 8.20$ Hz, 4H, H_e oder o); 7.14 (d, $^3\text{J} = 8.20$ Hz, 4H, H_d oder n); 6.86 (d, $^3\text{J} = 8.20$ Hz, 4H, H_d oder n); 1.10 (br, 84H; $\text{H}_{i,k,s,t}$)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (50 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

199.2 (C_a); 155.0 (C_i); 134.3 (C_b); 133.0, 132.7 (C_c , C_m); 132.2, 131.2 (C_e , C_o); 130.6, 126.5 (C_d , C_n); 125.0, 123.7 (C_f , C_p); 108.7, 108.2 (C_g , C_q); 92.9, 92.1 (C_h , C_r); 19.4 ($\text{C}_{k\&t}$); 12.5 ($\text{C}_{i\&s}$)

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

3060 (w), 3030 (w) [(C-H)_{aromatic}]; 2957 (s), 2926 (s), 2891 (s) [(C-H)_{aliphatic}]; 2154 (w) [(C≡C)]; 1710 (s) [(C=O)]; 1601 (m), 1499 (m) [(C=C)_{aromatic}]; 1462 (m), 996 (m)

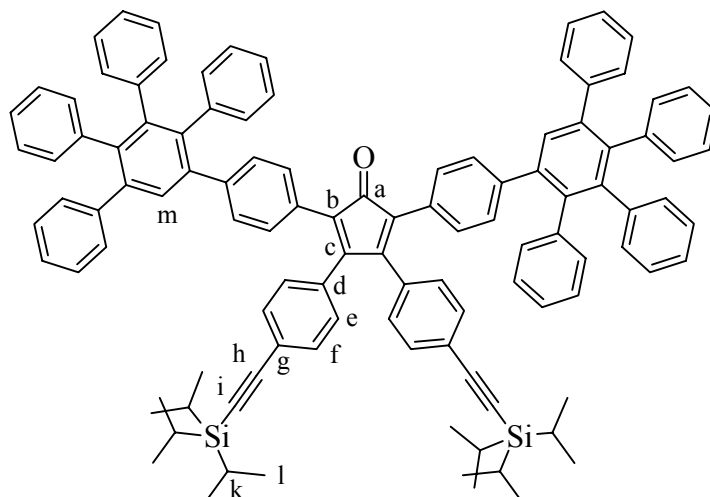
UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) λ [nm]: 313

Elementaranalyse:

$\text{C}_{73}\text{H}_{100}\text{OSi}_4$	C%	H%
Berechnet	79.28	9.11
Gefunden	79.31	9.02

A_2B^* -Baustein (47)

Es werden 1.0 g (1.03 mmol) 1,3-Bis-(4',5',6'-triphenyl-1,1':2',1''-terphen-4-yl)-propan-2-on **54** und 568 mg (1.00 mmol) 4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzil **49** in einem Schlenkkolben in 30 ml entgastem Toluol gelöst und refluxiert. Zum Reaktionsgemisch gibt man langsam 1.25 ml (1.00 mmol) 0.8 M Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in Methanol. Die Lösung verfärbt sich rot. Nach ca. 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan 3:1).



Ausbeute: 1.13 g (72.7% d. Th.) dunkelroter Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 1506.5 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.53 (s, 2H, H_m); 7.23 (d, ³J = 8.47 Hz, 4H, H_f); 7.15 (br, 10H, H_{arom.}); 7.04-6.80 (m, 38H, H_{arom.}); 6.77 (d, ³J = 8.48 Hz, 4H, H_e); 1.12 (s, 42H, H_{k&l})

¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

200.3 (C_a); 153.8 (C_c); 142.3; 141.7; 141.4; 141.0; 140.9; 140.7; 140.6; 140.0; 139.8; 133.4; 132.1; 131.6; 130.5; 130.2; 129.9; 129.5; 129.1; 128.7; 128.1; 127.4; 127.1; 126.8; 126.3; 125.9; 124.1 (C_g); 107.2 (C_h); 92.8 (C_i); 19.0 (C_l); 11.9 (C_k)

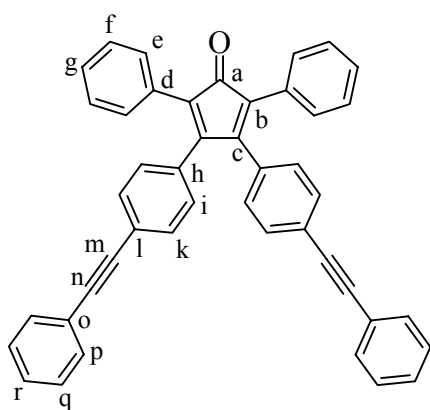
IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm⁻¹]:

3045 (w), 3018 (w) [(C-H)_{aromatic}]; 2937 (s), 2856 (s) [(C-H)_{aliphatic}]; 2146 (m) [(C≡C)]; 1706 (s) [(C=O)]; 1598 (m), 1492 (m), 1452 (m) [(C=C)_{aromatic}]; 831 (s) [(C-H)_{out of plane, 1,4-disubst. Benzol}]; 695 (s), 669 (s) [(C-H)_{out of plane, monosubst. Benzol}]

UV/VIS-Spektrum (CH₂Cl₂) λ [nm]: 266

Elementaranalyse:

$C_{111}H_{100}OSi_2$	C%	H%
Berechnet	88.52	6.69
Gefunden	88.29	6.63

3,4-Di-[4-(phenylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (28)

In einem Schlenkcolben wird eine Lösung aus 20 g (48.8 mmol) 4,4'-Di-(phenylethynyl)benzil in 45 ml Ethanol vorgelegt, mit 9.74 (46.4 mmol) 1,3-Diphenylaceton versetzt und unter Rühren zum schwachen Rückfluß erhitzt. Zum Reaktionsgemisch gibt man 1.53 g (27.4 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Ethanol. Bei der Zugabe der Lauge färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot. Nach 15-20 Minuten ist die Reaktion beendet.

Das Reaktionsgemisch wird auf 5°C abgekühlt, der gebildete Kristallbrei abgesaugt und der Filterkuchen mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 20 g (70.2% d. Th.) rotviolette Kristalle

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 584.8 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: 263°C

1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_H [ppm]:

7.51 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4H, H_k); 7.38-7.20 (m, 20H, $H_{arom.}$); 6.94 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4H, H_i)

^{13}C -NMR-Spektrum (50 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_C [ppm]:

200.1 (C_a); 153.2 (C_c); 132.8 (C_b); 131.6, 131.2 (C_d, C_h); 130.4, 130.1 (C_k, C_p); 129.4, 128.4, 128.3 (C_f, C_q, C_r); 128.1 (C_g); 127.7 (C_e); 125.7 (C_i); 123.5 (C_o); 122.9 (C_l); 90.9 (C_m); 89.0 (C_n)

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

3065 (w), 3036 (w) [(C-H)_{aromatic}]; 2212 (w) [(C≡C)]; 1706 (s) [(C=O)]; 1600 (m), 1580 (m) [(C=C)_{aromatic}]; 845 (s) [(C-H)_{out of plane, 1,4-disubst. Benzol}]; 757 (s), 691 (s) [(C-H)_{out of plane, monosubst. Benzol}]

UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) λ [nm] ($\log \epsilon$ [$1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]):

269 (4.53); 307 (4.54); 371 (4.18); 506 (2.30)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{O}$	C%	H%
Berechnet	92.44	4.83
Gefunden	92.02	5.16

6.4. Arbeitsvorschriften zur Darstellung hyperverzweigter Polyphenylene

6.4.1. Hyperverzweigtes Polyphenylen mit Dreifachbindungen

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.4 werden die hyperverzweigten Polyphenylene synthetisiert. Für die Durchführung der Reaktion wird das Monomer **28** in Diphenylether gelöst und bei 200°C polymerisiert. Zur Isolierung der löslichen Polymere verdünnt man die Reaktionsmischung mit wenig Dichlormethan und fällt das Polymer durch Eintropfen in Ethanol aus. Das Molekulargewicht der hyperverzweigten Polyphenylene ist dabei von der Konzentration des Monomers und von der Reaktionszeit abhängig. In der **Tabelle 24** sind die Monomerkonzentrationen, sowie Reaktionszeiten und Molmassen der verschiedenen Polymere angegeben.

Tabelle 24 Angaben zu den Reaktionsbedingungen für die Synthese unfunktionalisierter hyperverzweigter Polyphenylene

Polymer	Konzentration Monomer [mol/l]	Reaktionszeit [Stunden]	Molmasse M_n	Molmasse M_w
31a	0.214	186	1816	2799
31b_1	0.342	93	2626	4790
31b_2	0.342	314	3466	7063
31b_3	0.342	432	3814	8362
31b_4	0.342	525	5051	11980
31c	0.482	450	5509	18630
31d	0.342	432	1912	8762

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.83-6.25 (m)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

157.4; 141.8-139.4 (br); 131.5; 129.8; 128.4; 126.7 (br); 125.4 (br); 123.3; 118.9; 89.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$)

6.4.2. Hyperverzweigtes Polyphenylen nach Absättigung mit Tetracyclopentadienon

Die hyperverzweigten Polyphenylene werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.4 synthetisiert. Nach erfolgter Polymerisation gibt man 2.5 Äquivalente (bezogen auf Menge des eingesetzten Monomers) Tetracyclopentadienon **8** zur weiteren Reaktion dazu. Das Reaktionsgemisch rührt für weitere 48 Stunden bei 200°C. Nach Beendigung der Reaktion erhält man das Polymer **32** durch Ausfällen in Ethanol.

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.52-6.48 (br)

¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

157.5; 141.7-140.1 (br); 131.6; 129.9; 128.5; 126.7 (br); 125.5 (br); 123.4; 119.0

6.4.3. Funktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylene über die Cyclopentadienon-Route

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.4 werden die hyperverzweigten Polyphenylene, die Dreifachbindungen auf der Oberfläche tragen, synthetisiert. Nach erfolgter Polymerisation werden 2.5-3.0 Äquivalente (bezogen auf Menge des eingesetzten Monomers) vorfunktionalisiertes Cyclopentadienon zur weiteren Reaktion zugegeben. Für weitere 48 Stunden rührt das Reaktionsgemisch bei 200°C. In der **Tabelle 25** sind die Monomerkonzentrationen, Art der Funktionalisierung, sowie Reaktionszeiten und Molmassen angegeben.

Tabelle 25 Bedingungen für funktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylene

Polymer	Konzentration Monomer [mol/l]	Reaktionszeit [Stunden]	Funktionali- sierung	Molmasse M_n
36	0.342	142	-Br	15210
37	0.342	138	-OCH ₃	11020
38	0.428	72	-CN	3724

- Bromiertes hyperverzweigtes Polyphenylen **36**

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.63-6.09 (br, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

141.1 (br); 133.8; 132.2; 130.8 (br); 129.2; 127.4; 126.1 (br); 124.0; 120.3; 119.6

- Hydroxymethyliertes hyperverzweigtes Polyphenylen **37**

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.52-6.12 (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 3.60-3.57 (br, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

141.8-139.4 (br); 131.1; 132.2; 130.6; 129.2 (br); 127.4; 126.1 (br); 124.0; 119.6; 55.6
(OCH_3)

- Cyanofunktionalisiertes hyperverzweigtes Polyphenylen **38**

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.86-5.74 (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

140.2; 131.9; 131.5; 130.8; 130.2; 128.6; 126.9; 125.5

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

3050 (m), 3023 (m) [(C-H) $_{\text{aromatic}}$]; 2222 (m) [(C \equiv N)]; 1594 (m), 1581 (m), 1486 (s), 1439 (m)
[(C=C) $_{\text{aromatic}}$]; 1230 (s); 751 (s), 697 (s) [C-H] $_{\text{out of plane}}$]

6.4.4. Säurefunktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylene

Es werden 500 mg des cyanofunktionalisierten Polyphenylens **38** ($M_w = 3700$ g/mol) in 10 ml Tetraethylenglycol gelöst und 425 mg Kaliumhydroxid dazugegen. Die Reaktionsmischung kocht 7 Tage unter Rückfluß. Das säurefunktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylen **41** wird durch Fällen aus einer Salzsäure-Lösung erhalten. Das Polymer ist ein unlöslicher schwarzer Feststoff.

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

2967 (m) [(C-H)_{aromatic}]; 1706 (m) [(COOH)]; 1598 (m), 1490 (s), 1428 (m) [(C=C)_{aromatic}]; 1089 (s); 796 (s), 703 (s) [C-H]_{out of plane}]

6.4.5. Funktionalisierte hyperverzweigte Polyphenylene über Chlormethylierung

Für die Chlormethylierung werden 500 mg des Polymers **32** in 20 ml trockenem Dichlormethan unter Argonatmosphäre vorgelegt. Anschließend wird der Chlormethyloxyäther **42** in entsprechenden Äquivalenten dazugegeben und als Katalysator SnCl_4 (1/4 eq. vom eingesetzten CH_2Cl -Reagenz). Die Reaktionsmischungen werden unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird mit der gleichen Menge Dichlormethan verdünnt, anschließend gibt man wenig Salzsäure dazu und extrahiert mit Wasser. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Einrotieren des Lösungsmittels, wird das Rohprodukt in Ethanol getropft. Das chlormethylierte hyperverzweigte Polyphenylen **43** fällt dabei als gelber Feststoff aus. Die Äquivalente an Chlormethylether, sowie die Reaktionszeiten zur Darstellung der Polymere sind in der **Tabelle 26** zusammengestellt. Die über die GPC ermittelten Werte finden sich ebenfalls in der **Tabelle 26** wieder.

Tabelle 26 Reaktionszeiten und Einwaage an CH₂Cl-Reagenz für Chlormethylierung

Polymer	eq. Ether	Ether [g]	Rkt.-Zeit [min]	M_n
32a	---	---	---	3406
43_1	50	0.326	120	2397
43_2	50	0.326	240	2440
43_3	50	0.326	360	2725
43_4	75	0.489	120	1989
43_5	75	0.489	240	10270
43_6	75	0.489	360	2196
43_7	100	0.652	120	7227
43_8	100	0.652	240	7998
43_9	100	0.652	360	3671

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

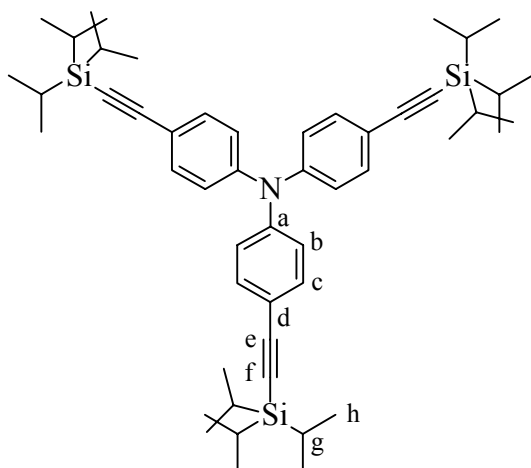
6.83 (br, H_{arom.}); 4.02-3.45 (m, CH₂Cl)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

141.1 (br); 131.7 (br); 126.9 (br)

6.5. Triphenylamin-Dendrimere

Tris(4-tri-*iso*-propylsilylethynylphenyl)amin (56)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.1 werden 10 g (20.74 mmol) Tris(4-bromophenyl)amin **55**, 2.91 g (4.15 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid, 1.58 g (8.30 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 2.17 g (8.27 mmol) Triphenylphosphin mit 18.45 ml (15.0 g, 82.41 mmol) Tri-*iso*-propylsilylacetilen in 400 ml Triethylamin und 200 ml Toluol umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit

Kieselgel als stationäre Phase und niedrig siedenden Petrolether als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 11.8 g (72.5% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 787.4 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: 265°C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, THF, 303 K) δ_H [ppm]:

7.37 (d, ³J = 8.78 Hz, 6H, H_c); 7.02 (d, ³J = 8.78 Hz, 6H, H_b); 1.15 (s, 63H, H_{g&h})

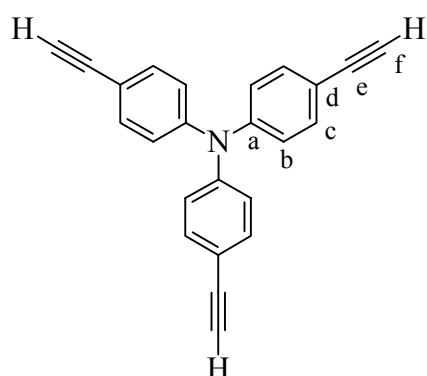
¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

147.4 (C_a); 133.7 (C_c); 124.5 (C_b); 118.7 (C_d); 107.5 (C_e); 90.7 (C_f); 19.0 (C_g); 11.9 (C_h)

Elementaranalyse:

C ₅₁ H ₇₅ NSi	C%	H%	N%
Berechnet	77.89	9.61	1.78
Gefunden	76.73	9.70	1.77

(siehe Anmerkung S. 153)

Tris(4-ethinylphenyl)amin (57)

5.0 g (6.37 mmol) $\text{NPh}_3(\text{Ethinyl-TiPS})_3$ **56** werden in einen Schlenkkolben in 40 ml entgastem THF gelöst. Dann gibt man 0.6 g (1.90 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid, gelöst in 10 ml THF, langsam dazu. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Lösungsmittel unter leichtem Unterdruck ab. Das Rohprodukt wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel dient ein Petrolether/Dichlormethan-Gemisch im Verhältnis 1:1.

Ausbeute: 1.85 g (91% d. Th.) hellgelber Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 317.1 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: 103.8°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

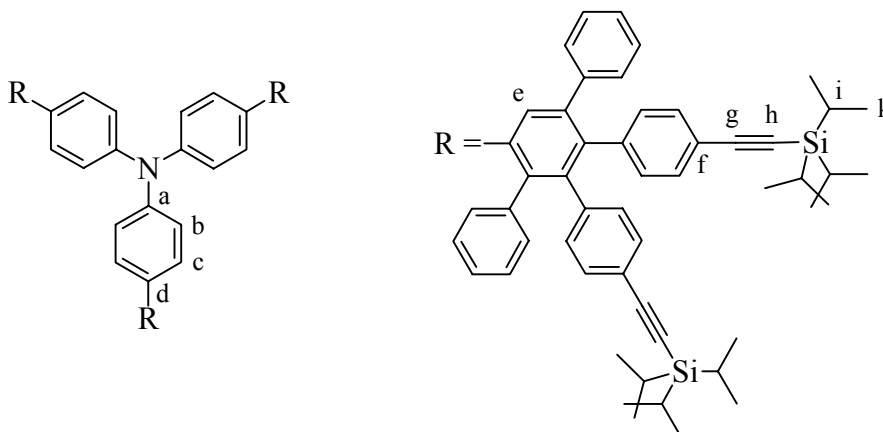
7.38 (d, $^3\text{J} = 8.79$ Hz, 6H, H_c); 7.01 (d, $^3\text{J} = 8.79$ Hz, 6H, H_b); 3.09 (s, 3H, H_f)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

147.7 (C_a); 133.9 (C_c); 124.6 (C_b); 117.4 (C_d); 83.9 (C_e); 77.5 (C_f)

Elementaranalyse:

*keine Elementaranalyse möglich, da Produkt an der Luft instabil ist

Hexa(tri-*iso*-propylsilylethinyl)-G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern (60)


200 mg (0.63 mmol) $\text{NPh}_3(\text{Ethynyl})_3$ **57** und 2.6 g (3.49 mmol) A_2B -Baustein **6** werden, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.3 beschrieben, in 30 ml *o*-Xylol umgesetzt. Die Reaktion dauert 12 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus niedrig siedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 2:1 als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 1.17 g (75.1% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 2469.3 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: 249.4°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

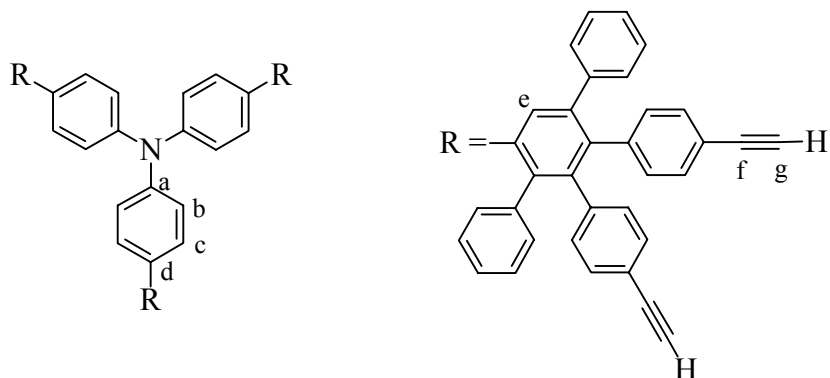
7.61 (s, 3H, H_e); 7.27-6.75 (m, 66H, H_{arom}); 1.16 (d, $^3J = 1.89$ Hz, 126H, $\text{H}_{i\&k}$)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

146.2 (C_a); 142.1; 141.4; 141.3; 140.9; 140.4; 140.0; 138.7; 136.4; 132.0; 131.3; 131.0; 130.4; 128.3; 127.6; 127.0; 126.4; 123.5 (C_b); 121.2 (C_f); 107.5 (C_g); 91.1 (C_h); 19.0 (C_i); 11.9 (C_k)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{174}\text{H}_{195}\text{NSi}_6$	C%	H%	N%
Berechnet	84.65	7.96	0.57
Gefunden	84.44	7.85	0.59

Hexa(ethinyl)-G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern (61)


Zu einer Lösung von 300 mg (0.12 mmol) $\text{NPh}_3\text{G1}(\text{A}_2\text{B})(\text{Ethinyl-TiPS})_6$ **60** in 30 ml entgastem Tetrahydrofuran werden langsam 22 mg (0.069 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid in 5 ml Tetrahydrofuran gespritzt. Das Reaktionsgemisch rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan).

Ausbeute: 180 mg (96.8% d. Th.) weißer Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 1529.3 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

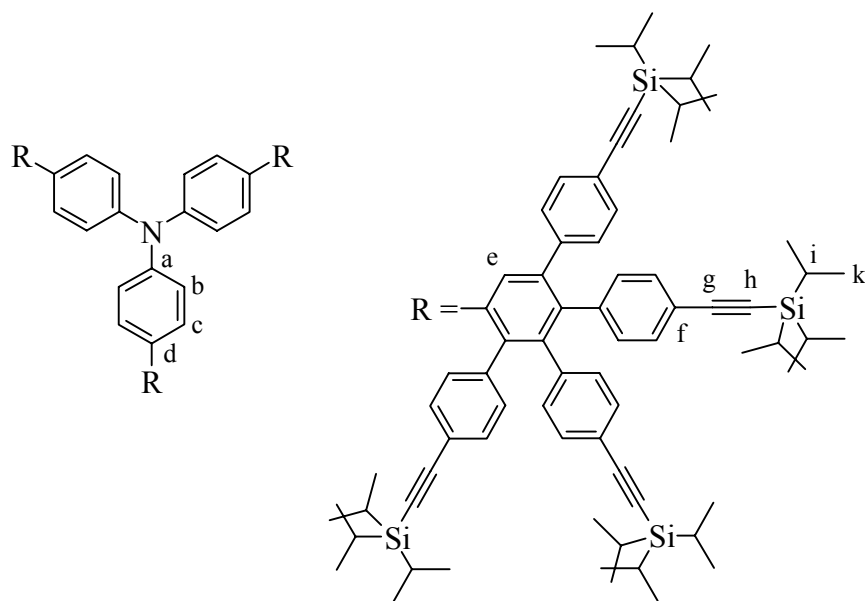
7.55 (s, 3H, H_e); 7.18 (br, 15H, H_{arom}); 7.10-6.94 (m, 27H, H_{arom}); 6.86-6.76 (m, 18H, H_{arom}); 6.70 (d, $^3\text{J} = 8.47$ Hz, 6H, H_c); 3.03 (d, $\text{J} = 5.97$ Hz, 6H, H_g)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

146.6 (C_a); 142.2; 142.0; 141.7; 141.5; 140.6; 140.2; 138.9; 136.7; 132.3; 132.0; 131.6; 131.4; 130.7; 128.5; 127.8; 127.3; 126.7; 123.8; 120.3; 120.0; 84.3 (C_f); 77.7 (C_g)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{120}\text{H}_{75}\text{N}$	C%	H%	N%
Berechnet	94.15	4.94	0.91
Gefunden	94.14	4.91	0.90

Dodeca(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern (62)

50 mg (0.158 mmol) $\text{NPh}_3(\text{Ethynyl})_3$ **57** und 700 mg (0.633 mmol) A_4B -Baustein **7** werden in 30 ml *o*-Xylol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.3 umgesetzt. Die Reaktion ist nach 12 Stunden beendet. Das Rohprodukt wird an Kieselgel und einem Gemisch aus niedrig siedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 als Eluent an einer stationären Phase chromatographiert.

Ausbeute: 500 mg (89.4% d. Th.) weißer Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 3552.1 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.62 (s, 3H, H_e); 7.21-6.82 (m, 60H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 1.09 (br, 252H, $\text{H}_{i\&k}$)

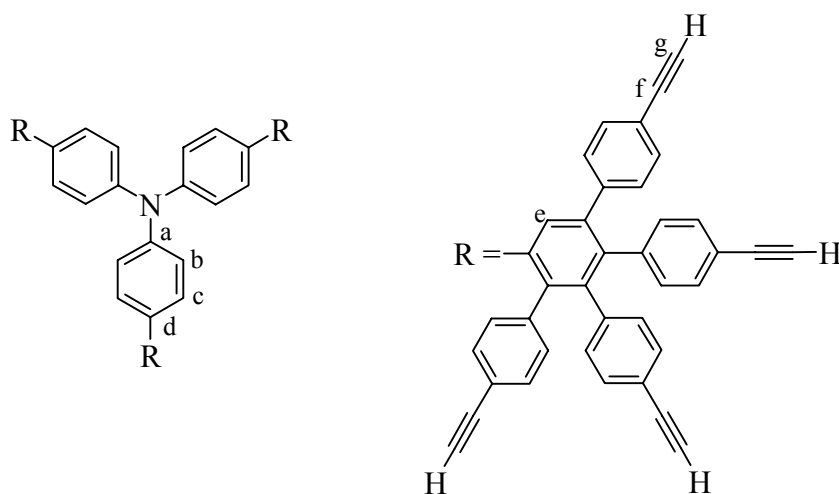
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

146.4 (C_a); 142.2; 142.1; 141.7; 141.6; 140.7; 140.2; 139.0; 136.7; 132.2; 132.1; 131.7; 131.5; 131.4; 130.6; 128.6; 127.9; 127.5; 126.7; 123.8; 120.3; 120.1; 107.7 (C_g); 91.2 (C_h); 19.3 (C_i); 12.2 (C_k)

Elementaranalyse:

$C_{240}H_{315}NSi_{12}$	C%	H%	N%
Berechnet	81.17	8.94	0.39
Gefunden	81.11	8.93	0.37

Dodeca(ethinyl)-G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern (63)



335 mg (0.094 mmol) $NPh_3G1(A_4B)(Ethinyl-TiPS)_{12}$ **62** werden in einen Schlenkkolben in 30 ml entgastem THF gelöst. Dann gibt man 715 mg (2.27 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, langsam dazu. Das Reaktionsende wird mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt. Die vollständige Desilylierung ist nach 5 Stunden erreicht. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel unter leichtem Unterdruck abdestilliert. Das Rohprodukt nimmt man in wenig Dichlormethan auf und reinigt es säulenchromatographisch. Als Laufmittel dient ein Petrolether/Dichlormethan-Gemisch im Verhältnis 1:1.

Ausbeute: 150 mg (95% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 1674.7 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: $>300^{\circ}C$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.57 (s, 3H, H_e); 7.21-7.13 (m, 16H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.11-6.95 (m, 20H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.87-6.82 (m, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.78 (d, $^3\text{J} = 8.39$ Hz, 6H, H_c); 6.72 (d, $^3\text{J} = 8.39$ Hz, 6H, H_b); 3.02 (br, 12H, H_g)

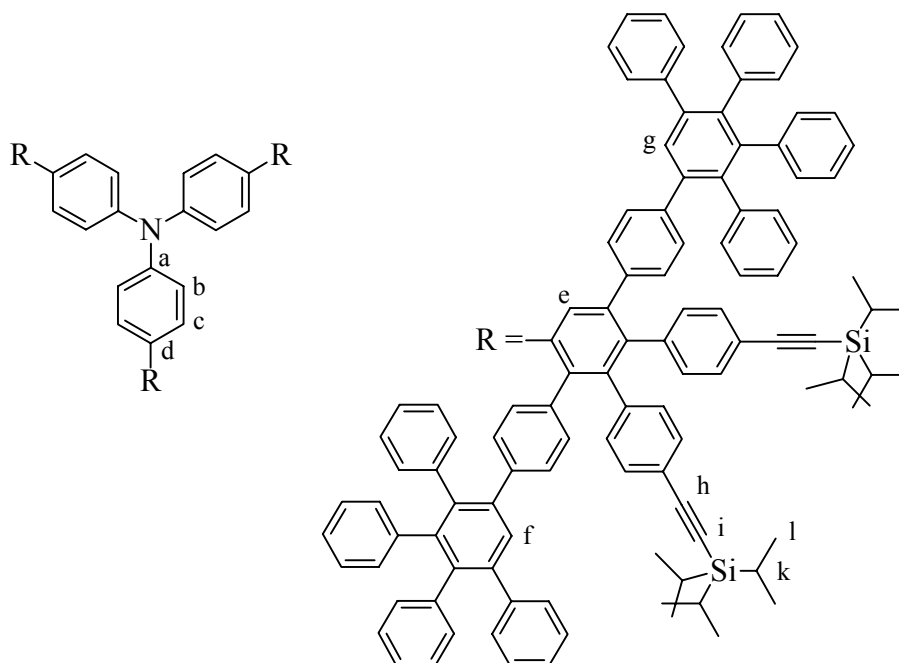
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

146.6 (C_a); 142.2; 142.1; 141.7; 141.6; 140.6; 140.2; 139.0; 136.7; 132.4; 132.0; 131.7; 131.5; 131.4; 130.7; 128.6; 127.9; 127.4; 126.7; 123.8; 120.3; 120.0; 84.3 (C_f); 77.8 (C_g)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{132}\text{H}_{75}\text{N}$	C%	H%	N%
Berechnet	94.65	4.51	0.84
Gefunden	94.21	4.78	0.74

$\text{NPh}_3\text{G1}(\text{A}_2\text{B}^*)(\text{Ethynyl-TiPS})_6$ (**65**)



75 mg (0.236 mmol) $\text{NPh}_3(\text{Ethynyl})_3$ **57** und 1.50 g (0.996 mmol) A_2B^* -Baustein **47** werden in 50 ml Diphenylether gelöst. Das Reaktionsgemisch wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.3 umgesetzt. Die Reaktion ist nach 3 Tagen beendet. Das Rohprodukt wird an Kie-

selgel und einem Gemisch aus niedrig siedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 2:1 als Eluent an einer stationären Phase chromatographiert.

Ausbeute: 1 g (88.9% d. Th.) weißer Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 4750.6 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: $>300^{\circ}C$

1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_H [ppm]:

7.49 (s, 3H, $H_{e,f}$ oder g); 7.45 (s, 3H, $H_{e,f}$ oder g); 7.36 (s, 3H, $H_{e,f}$ oder g); 7.14 (br, 12H, $H_{arom.}$); 7.09-6.67 (m, 162H, $H_{arom.}$); 6.58 (d, $^3J = 8.17$ Hz, 6H, H_c); 1.13 (d, $^3J = 3.14$ Hz, 126H, $H_{k\&l}$)

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_C [ppm]:

146.5 (C_a); 142.5; 141.4; 141.0; 140.7; 140.2; 139.9; 132.3; 131.9; 131.6; 131.4; 130.7; 130.2; 129.9; 128.4; 127.8; 127.6; 127.4; 126.6; 126.1; 123.7; 108.1(C_h); 91.2 (C_i); 19.3 (C_k); 12.2 (C_l)

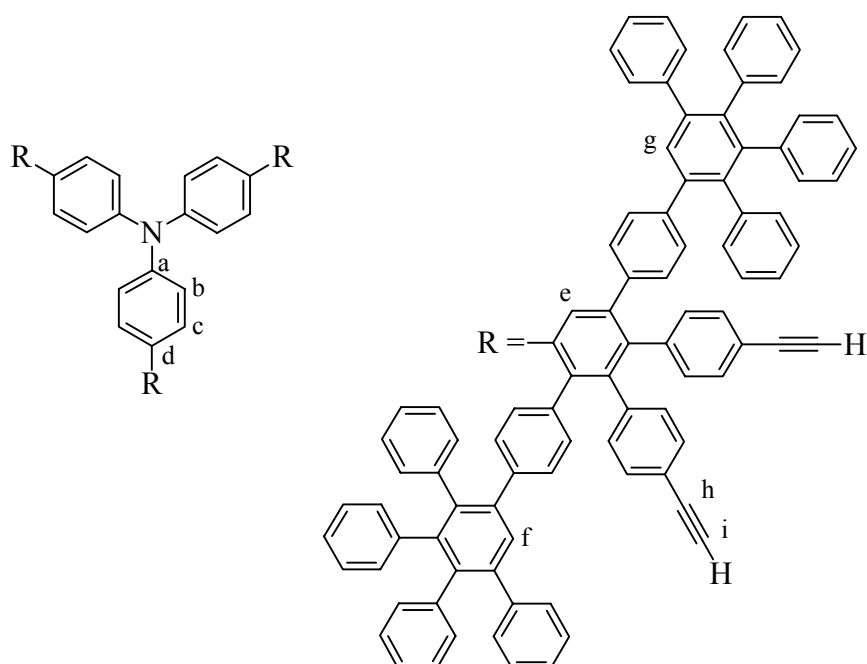
Elementaranalyse:

$C_{354}H_{315}NSi_6$	C%	H%	N%
Berechnet	89.48	6.68	0.29
Gefunden	89.05	6.76	0.26

$NPh_3G1(A_2B^*)(Ethinyl)_6$ (66)

1 g (2.3 mmol) $NPh_3G1(A_2B^*)(Ethinyl-TiPS)_6$ **65** werden in einem Schlenkkolben in 50 ml entgastem Tetrahydrofuran gelöst. Bei langsamer Zugabe von 200 mg (4.6 mmol) Tetra-butylammoniumfluorid, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, verfärbt sich das Reaktionsgemisch rot. Die vollständige Desilylierung ist nach 5 Stunden erreicht. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel unter leichtem Unterdruck abdestilliert. Das Rohprodukt nimmt

man in wenig Dichlormethan auf und reinigt es säulenchromatographisch. Als Laufmittel dient ein Petrolether/Dichlormethan-Gemisch im Verhältnis 1:1.



Ausbeute: 730 mg (91% d. Th.) weißer Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 3813.2 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: > 300°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.50 (s, 3H, $\text{H}_{\text{e,f}}$ oder g); 7.49 (s, 3H, $\text{H}_{\text{e,f}}$ oder g); 7.36 (s, 3H, $\text{H}_{\text{e,f}}$ oder g); 7.16 (br, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.09-6.67 (m, 162H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.59 (d, $^3J = 8.17$ Hz, 6H, H_{c}); 3.09 (d, $^3J = 7.73$ Hz, 6H, H_{i})

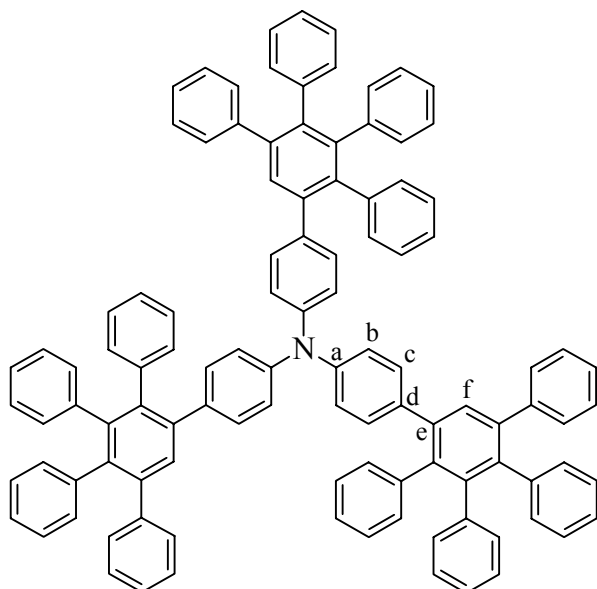
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

146.5 (C_{a}); 142.6; 141.9; 141.6; 141.5; 141.3; 141.2; 141.0; 140.9; 140.7; 140.1; 138.9; 138.5; 136.6; 132.3; 131.9; 131.7; 131.4; 130.7; 130.2; 129.9; 129.5; 128.4; 127.7; 127.3; 127.0; 126.4; 126.1; 123.7; 120.3; 120.1; 84.5 (C_{f}); 77.8 (C_{g})

Elementaranalyse:

C ₃₀₀ H ₁₉₅ N	C%	H%	N%
Berechnet	94.48	5.15	0.37
Gefunden	93.94	5.28	0.34

(siehe Anmerkung S. 153)

G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern (58)

Unter Argonatmosphäre erhitzt man eine Mischung aus 500 mg (1.58 mmol) NPh₃(Ethinyl)₃ **57** und 3.0 g (7.81 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **8** in 30 ml *o*-Xylol auf 180°C und refluxiert 24 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in Pentan getropft, wobei das Produkt ausfällt. Durch wiederholtes Auflösen des Filterkuchens in Dichlormethan und anschließendes Ausfällen in Pentan wird das Produkt gereinigt.

Ausbeute: 2.0 g (91.6% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 1387.2 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: 251-254°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.57 (s, 3H, H_f); 7.14 (br, 16H, H_{arom.}); 6.95-6.78 (m, 50H, H_{arom.}); 6.67 (d, ³J = 8.47 Hz, 6H, H_b)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

146.2 (C_a); 142.4; 142.2; 141.3; 141.1; 140.8; 139.9; 139.7; 136.6; 132.1; 131.4; 131.2; 130.5; 128.1; 127.4; 127.1; 126.8; 126.1; 125.9; 123.5 (C_b)

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

3050 (m), 3023 (m) [(C-H)_{aromatic}]; 1594 (m), 1500 (m), 1432 (m) [(C=C)_{aromatic}]; 1311 (m), 1270 (m); 763 (m), 696 (s) [C-H]_{out of plane}]

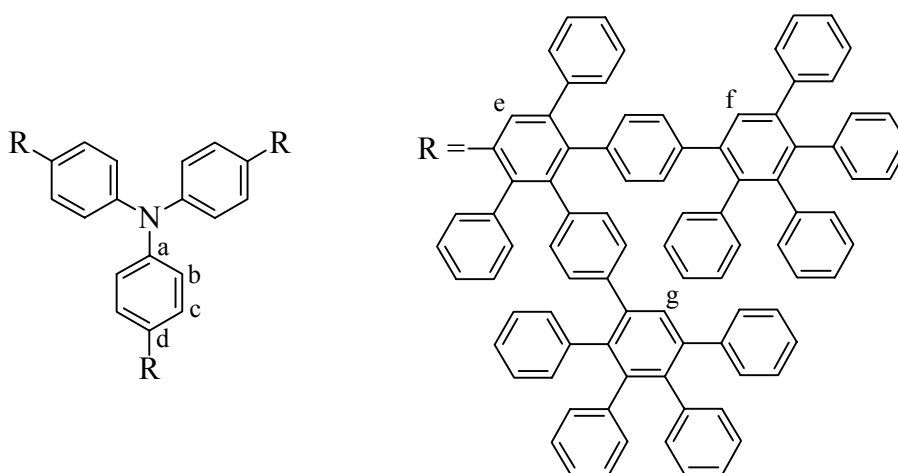
UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) λ [nm]: 246, 344

Elementaranalyse:

$\text{C}_{108}\text{H}_{75}\text{N}$	C%	H%	N%
Berechnet	93.54	5.45	1.01
Gefunden	86.47	5.46	0.99

(siehe Anmerkung S. 153)

G2-Dendrimer mit Triphenylaminkern (59)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.3 werden 200 mg (0.13 mmol) $\text{NPh}_3\text{G1}(\text{A}_2\text{B})(\text{Ethynyl})_6$ **61** mit 600 mg (1.56 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **8** in 20 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 20 ml Dichlormethan verdünnt und in Pentan getropft. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert,

wieder in Dichlormethan gelöst und nochmals in Pentan ausgefällt. Das erhaltende Dendrimer wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 367 mg (76.5% d. Th.) weißer Feststoff

Eine alternative Syntheseroute führt ebenfalls in guten Ausbeuten zum Dendrimer **59**. Hierbei werden 80 mg (0.25 mmol) $\text{NPh}_3(\text{Ethynyl})_3$ **57** und 1.16 g (1.01 mmol) Dendron **12** in 20 ml *o*-Xylol nach der Arbeitsvorschrift A.3 umgesetzt. Die Reaktion ist nach 2 Tagen beendet. Das Rohprodukt wird an Kieselgel und einem Gemisch aus niedrig siedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 als Eluent an einer stationären Phase chromatographiert.

Ausbeute: 700 mg (74.2% d. Th.) weißer Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 3669.2 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: 291-295°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, THF, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.50 (s, 3H, H_e); 7.45 (s, 3H, H_f oder g); 7.40 (s, 3H, H_f oder g); 7.10 (br, 44H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.94-6.66 (m, 130H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.52 (d, $^3\text{J} = 8.17$ Hz, 6H, H_c); 6.47 (d, $^3\text{J} = 8.17$ Hz, 6H, H_b)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

146.5 (C_a); 142.7; 142.5; 141.5; 141.3; 141.1; 140.9; 140.0; 139.7; 139.3; 132.3; 131.8; 130.7; 129.4; 129.1; 128.4; 128.3; 127.6; 127.3; 127.0; 126.4; 126.1; 123.7 (C_b)

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

3016 (m) [$(\text{C-H})_{\text{aromatic}}$]; 1587 (m), 1492 (m), 1425 (m) [$(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatic}}$]; 1276 (w); 1020 (m); 831 (m); 750 (s), 696 (s) [$(\text{C-H})_{\text{out of plane}}$]

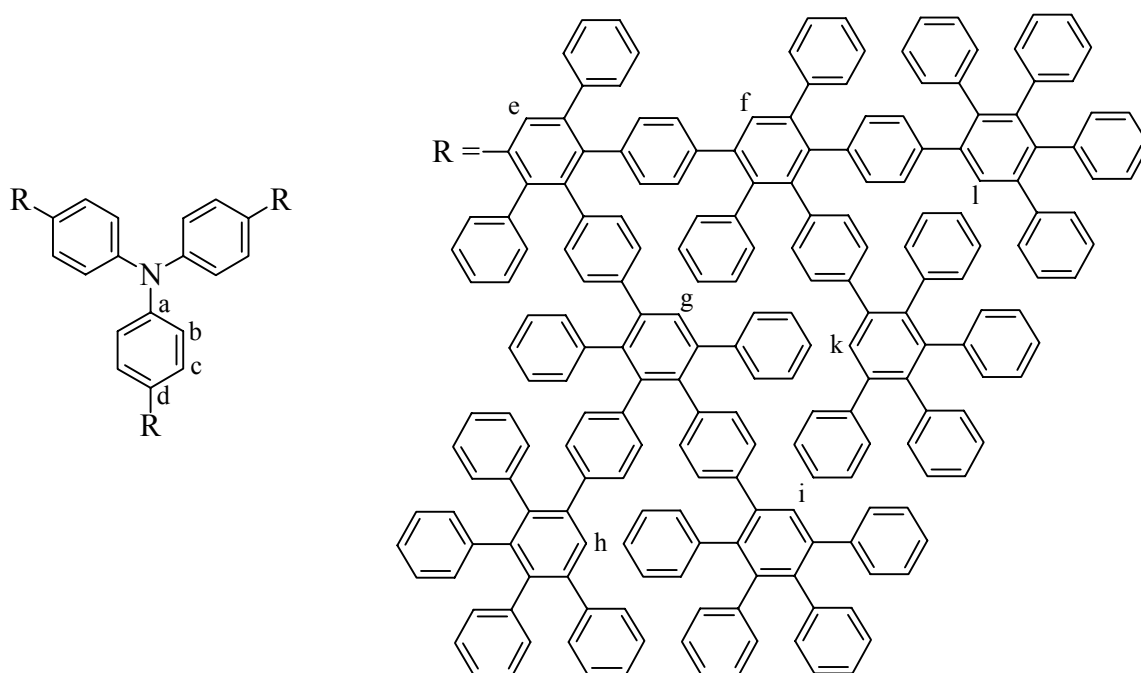
UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) λ [nm]: 252, 346

Elementaranalyse:

$C_{288}H_{195}N$	C%	H%	N%
Berechnet	94.26	5.36	0.38
Gefunden	93.85	5.32	0.46

(siehe Anmerkung S. 153)

G3-Dendrimmer mit Triphenylaminkern (67)



Es werden 70 mg (0.046 mmol) $NPh_3G1(A_2B)(Ethynyl)_6$ **61** und 400 mg (0.35 mmol) Dendron **12** in 20 ml *o*-Xylol nach der Arbeitsvorschrift A.3 umgesetzt. Die Reaktion refluxiert 3 Tage bei 180°C. Nach Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt an Kieselgel und einem Gemisch aus niedrig siedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 als Eluent an einer stationären Phase chromatographiert.

Ausbeute: 230 mg (61.0% d. Th.) weißer Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 8234.7 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: >300°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, THF, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.52 (s, 3H, H_e); 7.47 - 6.68 (m, 420H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.54 (d, $^3\text{J} = 8.17$ Hz, 6H, H_c); 6.49 (d, $^3\text{J} = 8.17$ Hz, 6H, H_b)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

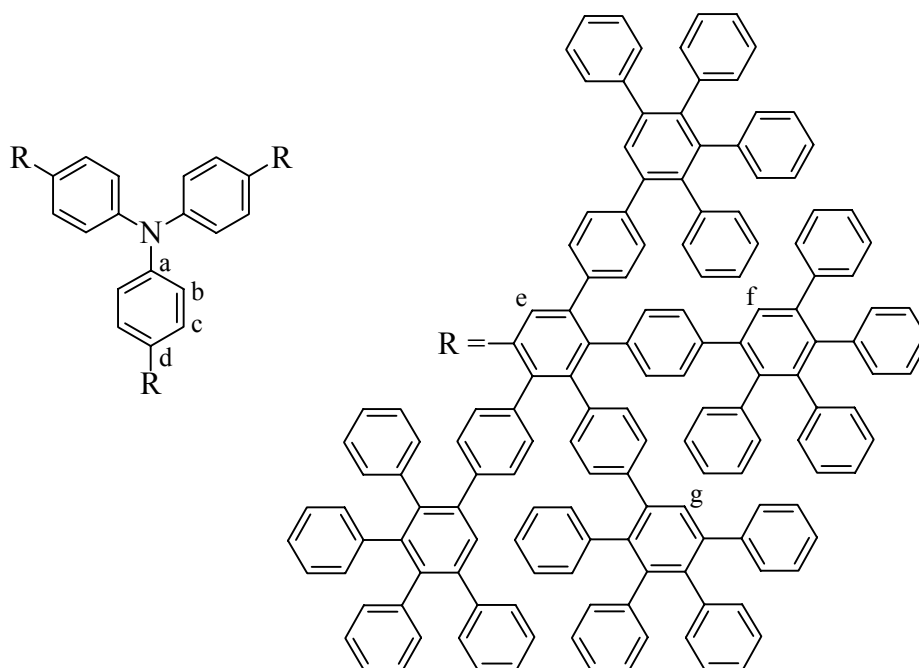
146.6 (C_a); 142.7; 142.5; 141.5; 141.4; 141.2; 141.1; 140.8; 140.0; 139.7; 139.5; 139.3; 132.3; 131.8; 130.7; 130.1; 129.4; 129.2; 128.4; 128.3; 127.5; 127.3; 127.0; 126.4; 126.1; 123.5 (C_b)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{648}\text{H}_{435}\text{N}$	C%	H%	N%
Berechnet	94.51	5.32	0.17
Gefunden	93.98	5.38	0.23

(siehe Anmerkung S. 153)

G2-Dendrimer mit Triphenylaminkern (64)



Unter Argonatmosphäre erhitzt man eine Mischung aus 50 mg (0.030 mmol) $\text{NPh}_3\text{G1}(\text{A}_4\text{B})(\text{Ethynyl})_{12}$ **63** und 205 mg (0.534 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **8** in 50

ml Diphenylether auf 200°C und refluxiert 24 Stunden. Danach wird der weiße Feststoff an Kieselgel mit Dichlormethan als Lösungsmittel an einer stationären Phase chromatographiert.

Ausbeute: 150 mg (84.7% d. Th.) weißer Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 5953.0 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: >300°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, THF, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.50 (s, 3H, H_e); 7.47 - 6.67 (m, 300H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.52 (d, $^3\text{J} = 8.17$ Hz, 6H, H_c); 6.47 (d, $^3\text{J} = 8.17$ Hz, 6H, H_b)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

146.6 (C_a); 142.7; 142.4; 141.5; 141.3; 141.1; 140.9; 140.2; 139.7; 139.3; 132.5; 131.7; 130.7; 129.4; 129.0; 128.4; 128.3; 127.7; 127.3; 127.0; 126.4; 126.2; 123.8 (C_b)

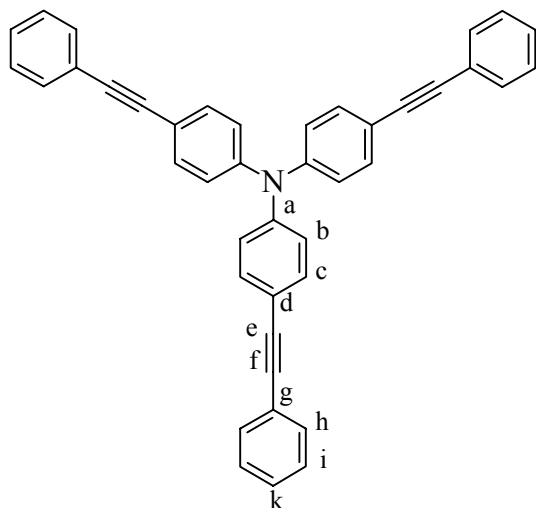
IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

3016 (m) [(C-H) $_{\text{aromatic}}$]; 1587 (m), 1492 (m), 1425 (m) [(C=C) $_{\text{aromatic}}$]; 1276 (w); 1020 (s); 833 (m); 752 (s), 696 (s) [C-H] $_{\text{out of plane}}$]

UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) λ [nm]: 354

Elementaranalyse:

$\text{C}_{468}\text{H}_{315}\text{N}$	C%	H%	N%
Berechnet	94.43	5.33	0.24
Gefunden	94.24	5.36	0.23

Tris(4-phenylethynylphenyl)amin (98)


Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.1 werden 4.0 g (8.30 mmol) Tris(4-bromophenyl)amin **55** in Gegenwart von 2.0 g (2.85 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid, 550 mg (2.89 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 760 mg (2.89 mmol) Triphenylphosphin mit 3.75 ml (3.5 g; 34.3 mmol) Phenylacetylen in einer Lösung von 400 ml Triethylamin und 200 ml Toluol umgesetzt. Das Rohprodukt wird über Kieselgel säulenchromatographisch (Eluent: tiefsiedender Petrolether/Dichlormethan 5:1) gereinigt.

Ausbeute: 2.42 g (53.5% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 545.5 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: 223.6°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz; CD₂Cl₂; 303K) δ_H [ppm]:

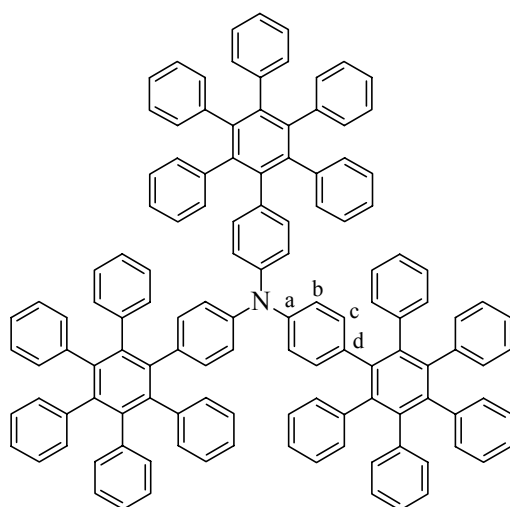
7.63-7.60 (m, 6H, H_h); 7.54 (d, ³J = 8.79 Hz, 6H, H_c); 7.48-7.43 (m, 9H, H_{i&k}); 7.18 (d, ³J = 8.48 Hz, 6H, H_b)

¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz; CD₂Cl₂; 303K) δ_C [ppm]:

147.3 (C_a); 133.3 (C_c); 132.0 (C_h); 129.0, 128.8 (C_i, C_k); 124.7 (C_g); 123.9 (C_b); 118.4 (C_d); 89.7, 89.6 (C_e, C_f)

Elementaranalyse:

C ₄₂ H ₂₇ N	C%	H%	N%
Berechnet	92.45	4.99	2.57
Gefunden	92.40	5.00	2.56

NPh₃HexaG1(-H)₆ (99)

Unter Argonatmosphäre erhitzt man eine Mischung aus 250 mg (0.459 mmol) NPh₃(Ethinyl-Ph)₃ **98** und 1.05 g (2.73 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **8** in 50 ml Diphenylether auf 200°C und refluxiert 24 Stunden. Danach wird das Rohprodukt an Kieselgel mit einem Gemisch aus tiefsiedendem Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 2:1 als Eluent an einer stationären Phase chromatographiert.

Ausbeute: 500 mg (67.5% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 1614.5 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

6.87 (br, 75H, H_{arom.}); 6.53 (d, ³J = 8.78 Hz, 6H, H_c); 6.04 (d, ³J = 8.40 Hz, 6H, H_b)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

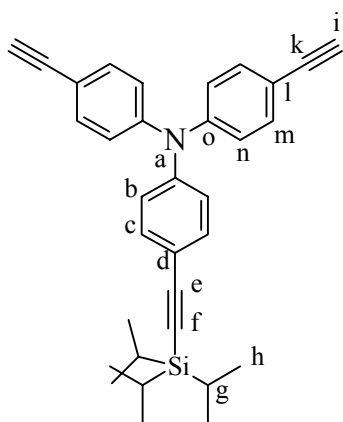
145.4 (C_a); 141.6; 141.3; 141.2; 141.0; 135.6; 132.6; 132.2; 130.6; 127.3; 126.0; 125.9; 124.0; 122.7; 119.6

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm⁻¹]:

3025 (m) [(C-H)_{aromatic}]; 1587 (m), 1492 (m), 1438 (m) [(C=C)_{aromatic}]; 1276 (w), 1020 (m); 831 (m), 750 (s), 696 (s) [C-H]_{out of plane}]

Elementaranalyse:

$C_{126}H_{87}N$	C%	H%	N%
Berechnet	93.70	5.43	0.87
Gefunden	93.10	5.72	0.87

 $NPh_3(Ethinyl)_2(Ethinyl-TiPS)$ (71)


1.0 g (1.27 mmol) $NPh_3(Ethinyl-TiPS)_3$ **56** werden in einem Schlenkkolben in 40 ml entgastem Tetrahydrofuran gelöst. Dann gibt man 80 mg (0.254 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, langsam dazu. Die Reaktionslösung rührt bei Raumtemperatur 2 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Lösungsmittel unter leichtem Unterdruck ab. Das Rohprodukt enthält alle drei möglichen Entschützungsprodukte. Durch Säulenchromatographie werden diese getrennt. Als Laufmittel dient ein Gemisch aus tiefsiedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 5:1.

Ausbeute: 150 mg (24.9% d. Th.) weißer, kristalliner Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 473.3 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: 165.3°C

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, THF, 303 K) δ_H [ppm]:

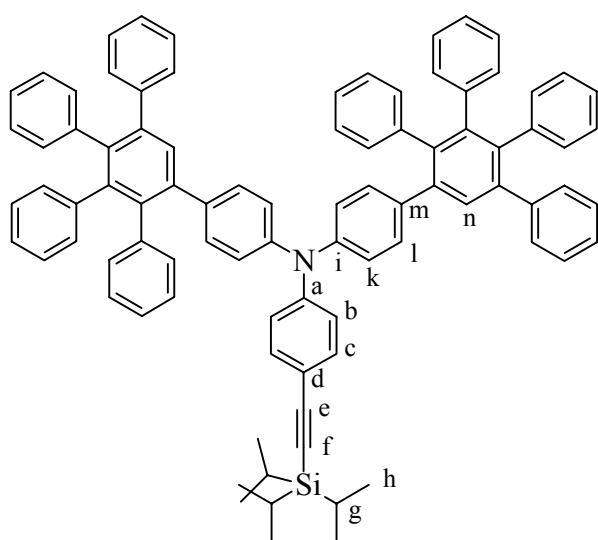
7.39-7.34 (m, 6H, $H_{c\&m}$); 7.03-6.99 (m, 6H, $H_{b\&n}$); 3.49 (s, 2H, H_i); 1.14 (s, 21H, $H_{g\&h}$)

^{13}C -NMR-Spektrum (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_C [ppm]:

148.4 ($C_{a\&o}$); 134.3 ($C_{c\&m}$); 125.4, 125.0 (C_b, C_n); 118.6 ($C_{d\&l}$); 107.5 (C_e); 90.6 (C_f); 84.3 (C_k); 78.7 (C_i); 19.4 (C_h); 12.6 (C_g)

Elementaranalyse:

$C_{33}H_{35}NSi$	C%	H%	N%
Berechnet	83.67	7.45	2.96
Gefunden	83.45	7.32	2.97

 $NPh_3(Cp)_2(Ethynyl-TiPS)$ (**74**)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.3 werden 150 mg (0.317 mmol) $NPh_3(Ethynyl)_2(EthynylTiPS)$ **71** mit 365 mg (0.951 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **8** in 20 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: tiefsiedender Petrol-ether/Dichlormethan 1:1).

Ausbeute: 330 mg (87.8% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 1185.2 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: 189-191°C

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, THF, 303 K) δ_H [ppm]:

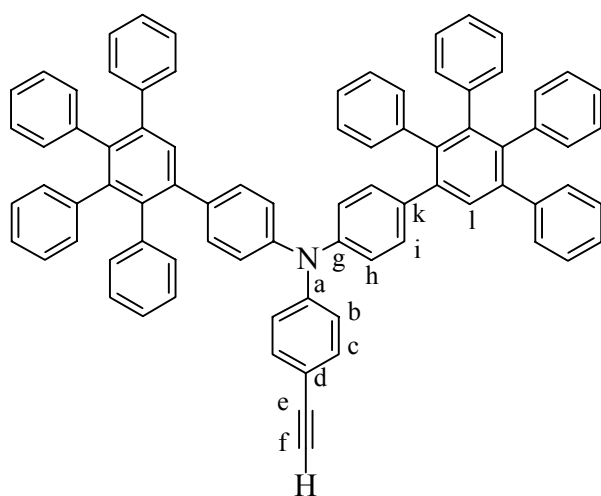
7.53 (s, 2H, H_n); 7.26 (d, $^3J = 8.39$ Hz, 2H, H_c); 7.15 (br, 10H, $H_{arom.}$); 7.00 (d, $^3J = 8.38$ Hz, 2H, H_b); 6.99-6.76 (m, 38H, $H_{arom.}$); 1.11 (s, 21H, $H_{g\&h}$)

^{13}C -NMR-Spektrum (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_C [ppm]:

148.4 (C_a); 145.9 (C_i); 142.6; 142.4; 141.5; 141.3; 141.0; 140.2; 140.0; 133.5; 132.3; 131.6; 130.6; 128.3; 127.6; 127.3; 127.0; 126.4; 126.1; 124.5; 122.9; 117.1 (C_d); 107.3 (C_e); 90.5 (C_f); 19.2 (C_h); 12.1 (C_g)

Elementaranalyse:

$C_{89}H_{75}NSi$	C%	H%	N%
Berechnet	90.08	6.37	1.18
Gefunden	89.80	6.46	0.98

 $NPh_3(Cp)_2(Ethynyl)$ (75)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.2 werden 200 mg (0.169 mmol) $NPh_3(Cp)_2(Ethynyl)$ **74** in 50 ml THF gelöst und mit 10 mg (0.032 mmol) Tetra-butylammoniumfluorid desilyliert. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Lösungsmittel unter leichtem Unterdruck ab. Das Rohprodukt wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel dient ein Gemisch aus tiefsiedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 2:1.

Ausbeute: 172 mg (99% d. Th.)

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 1029.6 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: $>300^\circ C$

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_H [ppm]:

7.53 (s, 2H, H_l); 7.26 (d, $^3J = 8.77$ Hz, 2H, H_b); 7.15 (br, 10H, $H_{arom.}$); 7.00 (d, $^3J = 8.78$ Hz, 2H, H_c); 6.96 - 6.77 (m, 38H, $H_{arom.}$); 3.04 (s, 1H, H_f)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

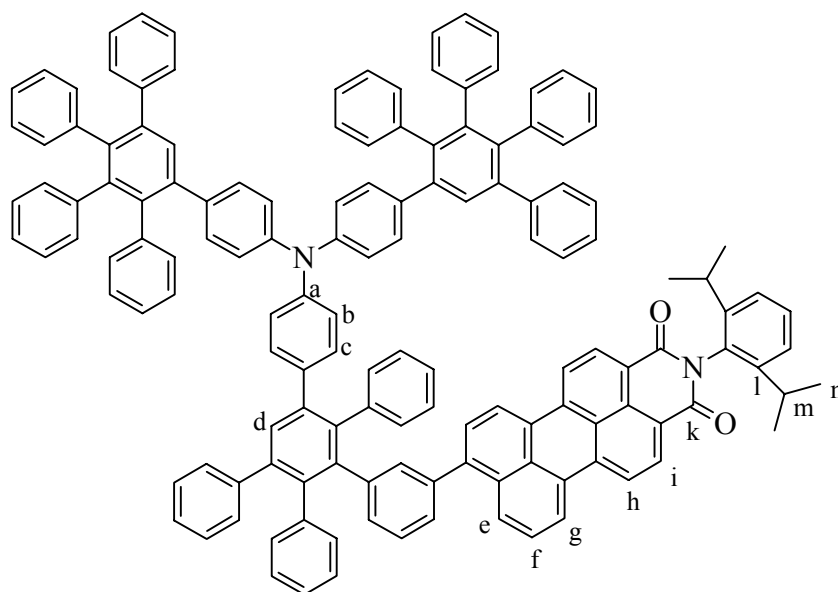
148.7 (C_a); 145.7 (C_g); 142.5; 142.3; 141.4; 141.1; 141.0; 140.8; 140.1; 139.9; 137.8; 133.4; 132.1; 131.5; 130.5; 128.2; 127.4; 127.2; 126.8; 126.2; 125.9; 124.5; 122.5 (C_b); 115.2 (C_d); 84.3 (C_e); 76.6 (C_f)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{80}\text{H}_{55}\text{N}$	C%	H%	N%
Berechnet	93.26	5.38	1.36
Gefunden	91.74	5.62	1.20

(siehe Anmerkung S. 153)

G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern und einem Perylenchromophor (76)



75 mg (0.072 mmol) $\text{NPh}_3(\text{Cp})_2(\text{Ethinyl})$ **75** und 80 mg (0.092 mmol) N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-9-(3-tetraphenylcyclopentadienon)perylen-3,4-dicarbonsäureimid **72** werden in 20 ml *o*-Xylol umgesetzt, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.3 beschrieben. Die Reaktion dauert 10 Stunden. Danach wird der rote Feststoff an Kieselgel mit zwei wechselnden Lösungsmitteln nacheinander an einer stationären Phase chromatographiert. Zuerst benutzt man ein Gemisch aus Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1. Das gewünschte Produkt verläßt die Säule, wenn anschließend mit reinem Dichlormethan chromatographiert wird.

Ausbeute: 100 mg (73.6% d. Th.) roter Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 1864.72 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: 300°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, THF, 303 K) δ_{H} [ppm]:

8.66-8.57 (m, 6H, H_{f} , H_{g} , H_{h}); 7.58 (d, $^3\text{J} = 3.81$ Hz, 1H, H_{e}); 7.53 (d, $^3\text{J} = 2.29$ Hz, 3H, H_{d}); 7.28 (m, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.19-6.76 (m, 64H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.74-6.70 (m, 6H, H_{b}); 2.78 (sept, $^3\text{J} = 6.87$ Hz, 2H, H_{m}); 1.13 (d, $^3\text{J} = 6.87$ Hz, 12H, H_{n})

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, THF, 303 K) δ_{C} [ppm]:

164.6 (C_{k}); 147.2, 146.9 (C_{a} , C_{l}); 143.2; 143.0; 142.1; 141.8; 141.6; 141.5; 140.7; 140.4; 139.8; 138.9; 138.7; 137.6; 137.4; 133.7; 132.8; 132.7; 132.0; 131.8; 131.0; 128.6; 128.0; 127.7; 127.2; 126.6; 126.3; 124.6; 124.1; 122.5; 122.4; 121.7; 121.5; 30.9 (C_{n}); 23.8 (C_{m})

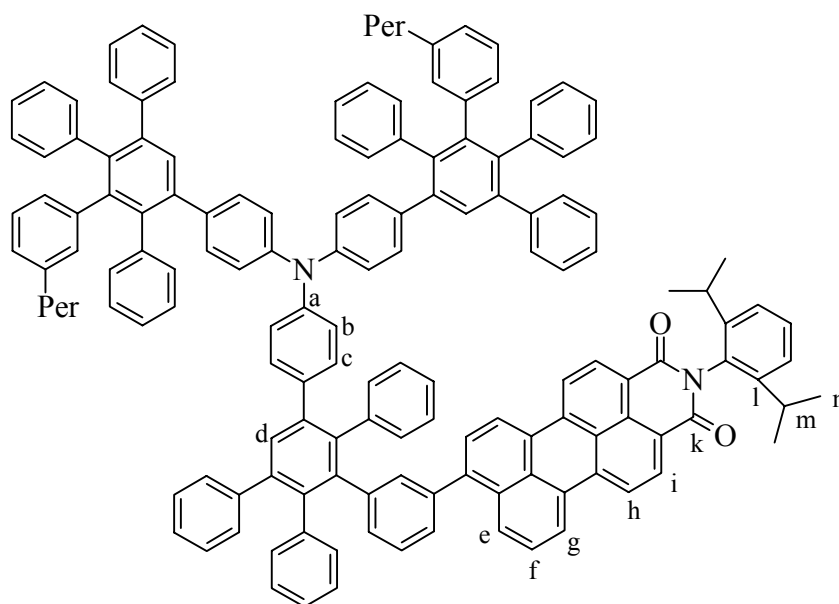
IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

2948 (w) [(C-H)_{aromatic}]; 2354 (w); 1700 (s); 1660 (s); 1565 (s), 1498 (m) [(C=C)_{aromatic}]; 1349 (s); 806 (m); 752 (m), 698 (m) [C-H]_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) λ [nm]: 265, 345, 502, 519

Elementaranalyse:

$\text{C}_{142}\text{H}_{100}\text{N}_2\text{O}_2$	C%	H%	N%
Berechnet	91.38	5.40	1.50
Gefunden	90.07	5.61	1.69

G1-Dendrimer mit Triphenylaminkern und drei Perylenchromophoren (73)

25 mg (0.078 mmol) $\text{NPh}_3(\text{Ethynyl})_3$ **57** und 275 mg (0.318 mmol) N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-9-(3-tetraphenylcyclopentadienon)perylene-3,4-dicarbonsäureimid **72** werden in 20 ml *o*-Xylol umgesetzt, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.3 beschrieben. Die Reaktion dauert 10 Stunden. Danach wird der rote Feststoff an Kieselgel mit zwei wechselnden Lösungsmitteln nacheinander an einer stationären Phase chromatographiert. Zuerst benutzt man Dichlormethan, wobei das überschüssige N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-9-(3-tetraphenylcyclopentadienon)perylene-3,4-dicarbonsäureimid **72** zurückgewonnen wird. Das gewünschte Dendrimer verläßt die Säule, wenn man Tetrahydrofuran verwendet.

Ausbeute: 150 mg (67.3% d. Th.) roter Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 2823.4 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

8.57 (d, $^3\text{J} = 8.16$ Hz, 6H, H_i); 8.44-8.37 (m, 12H, H_g und H_h); 7.58 (d, $^3\text{J} = 2.51$ Hz, 3H, H_e); 7.52-7.43 (m, 6H, H_c); 7.34-6.80 (m, 75H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.75-6.65 (m, 6H, H_b); 2.73 (sept, $^3\text{J} = 6.91$ Hz, 6H, H_m); 1.12 (d, $^3\text{J} = 6.91$ Hz, 36H, H_n)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, THF, 303 K) δ_{C} [ppm]:

164.5 (C_{k}); 147.3, 146.7 (C_{a} , C_{l}); 143.2; 143.0; 142.1; 141.8; 141.6; 141.4; 140.7; 140.4; 139.8; 138.9; 138.7; 137.8; 137.4; 133.7; 132.8; 132.6; 132.0; 131.8; 131.1; 128.6; 128.0; 127.7; 127.2; 126.6; 126.3; 124.4; 124.1; 122.5; 122.5; 121.7; 121.5; 30.8 (C_{n}); 23.7 (C_{m})

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

2947 (w) [(C-H)_{aromatic}]; 2354 (w); 1701 (s); 1660 (s); 1565 (s), 1498 (m) [(C=C)_{aromatic}]; 1349 (s); 806 (m); 752 (m), 698 (m) [C-H]_{out of plane}]

UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) λ [nm]: 265, 345, 502, 519

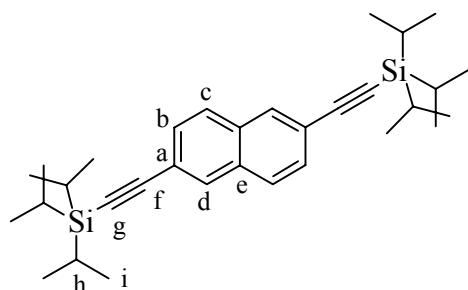
Elementaranalyse :

$\text{C}_{210}\text{H}_{150}\text{N}_4\text{O}_6$	C%	H%	N%
Berechnet	89.27	5.35	1.98
Gefunden	87.41	6.03	1.91

(siehe Anmerkung S. 153)

6.6. Naphthalin-Dendrimere

2,6-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-naphthalin (78)



Die Darstellung von Naph(Ethynyl-TiPS)₂ **78** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsanweisung A.1. Man löst 2.0 g (6.99 mmol) 2,6-Dibromonaphthalin **77**, 490 mg (0.70 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid, 133 mg (0.70 mmol) Kupfer-(I)-iodid, 183 mg (0.70 mmol) Triphenylphosphin in einem Gemisch aus 200 ml Triethylamin und 100 ml Toluol. Die Reaktionslösung wird erhitzt und 3.9 ml (3.20 g, 17.58 mmol) Tri-*iso*-propylsilylacetylen werden dazugespritzt. Aus dem Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Eluent: tiefsiedender Petrolether) an Kieselgel ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.57 g (75% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 488.4 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: 108.6°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.94 (s, 2H, H_d); 7.72 (d, ³J = 8.48 Hz, 2H, H_c); 7.50 (d, ³J = 8.48 Hz, 2H, H_b); 1.14 (s, 42H, H_{h&i})

¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

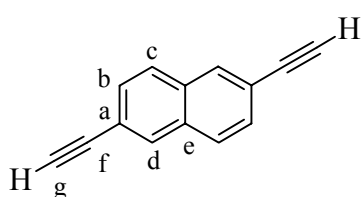
132.9 (C_e); 132.1 (C_d); 128.2 (C_c); 122.2 (C_a); 107.7 (C_f); 92.5 (C_g); 19.0 (C_i); 11.9 (C_h)

Elementaranalyse:

C ₃₂ H ₄₈ Si	C%	H%
Berechnet	78.61	9.90
Gefunden	77.54	9.88

(siehe Anmerkung S. 153)

2,6-Diethinylnaphthalin (79)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.2 werden 940 mg (1.92 mmol) Naph(Ethynyl-TiPS)₂ **78** in 50 ml THF gelöst und mit 2.43 g (7.70 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid desilyliert. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Lösungsmittel unter leichtem Unterdruck ab. Das Rohprodukt wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel dient Dichlormethan.

Ausbeute: 320 mg (94.4% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 176.2 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: 148.0°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.98 (s, 2H, H_d); 7.75 (d, ³J = 8.48 Hz, 2H, H_c); 7.53 (d, ³J = 8.48 Hz, 2H, H_b); 3.23 (s, 2H, H_g)

¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

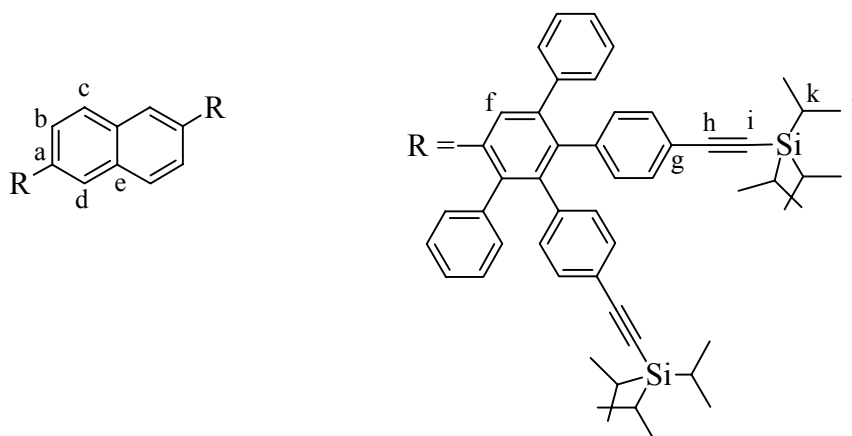
133.0 (C_e); 132.5 (C_d); 129.9 (C_b); 128.5 (C_c); 121.1 (C_a); 84.0 (C_f); 78.7 (C_g)

Elementaranalyse:

C ₁₄ H ₈	C%	H%
Berechnet	95.42	4.58
Gefunden	94.25	4.69

(siehe Anmerkung S. 153)

Tetra(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-G1-Dendrimer mit Naphthalinkern (81)



100 mg (0.57 mmol) Naph(Ethynyl)₂ **79** und 1.69 g (2.0 mmol) A₂B-Baustein **6** werden in 15 ml *o*-Xylol umgesetzt, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.3 beschrieben. Die Reaktion dauert 12 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion topft man die Lösung langsam in Ethanol. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, erneut in wenig Dichlormethan gelöst und wiederum in Ethanol gefällt. Das Produkt wird wiederum abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 800 mg (87.6% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 1610.4 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.69 (s, 2H, H_d); 7.60 (s, 2H, H_f); 7.41 (d, ³J = 8.48 Hz, 2H, H_c); 7.14 (br, 10H, H_{arom.}); 7.08-6.99 (m, 10H, H_{arom.}); 6.89-6.79 (m, 18H, H_{arom.}); 1.09 (d, ³J = 2.19 Hz, 84H, H_{k&l})

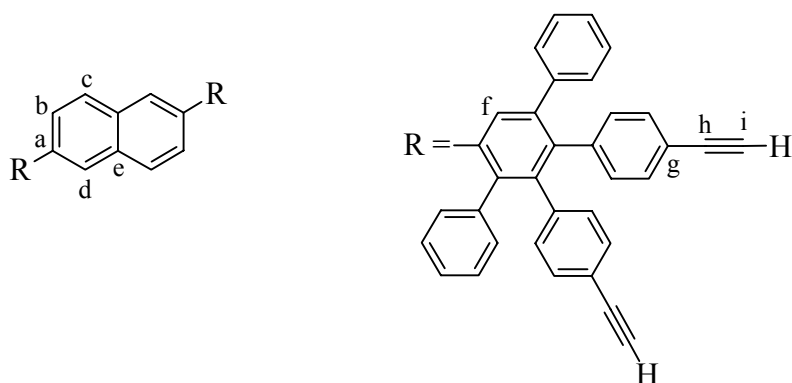
¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

142.7; 142.4; 142.2; 142.1; 141.7; 140.9; 140.6; 140.5; 139.7; 133.3; 133.1; 132.7; 131.9; 131.6; 130.9; 129.3; 128.8; 128.3; 127.9; 127.6; 127.1; 121.7 (C_g); 108.8 (C_h); 90.4 (C_i); 19.3 (C_j); 12.5 (C_k)

Elementaranalyse:

$C_{114}H_{128}Si_4$	C%	H%
Berechnet	85.01	8.01
Gefunden	85.08	8.01

Tetra(ethinyl)-G1-Dendrimer mit Naphthalinkern (82)



Zu einer Lösung von 500 mg (0.31 mmol) Naph(A₂B)(Ethinyl-TiPS)₄ **81** in 30 ml entgastem Tetrahydrofuran werden langsam 785 mg (2.49 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid in 10 ml Tetrahydrofuran gespritzt. Das Reaktionsgemisch rührt 5 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man die Lösung mit 50 ml Dichlormethan und extrahiert anschließend zweimal mit destilliertem Wasser. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wird mit einem Petrolether/Dichlormethan-Gemisch (Verhältnis 1:1) als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 300 mg (98% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 984.7 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.65 (s, 2H, H_d); 7.60 (s, 2H, H_f); 7.42 (d, ³J = 8.48 Hz, 2H, H_c); 7.16-6.76 (m, 38H, H_{arom.}); 3.20 (d, ³J = 6.60 Hz, 2H, H_i)

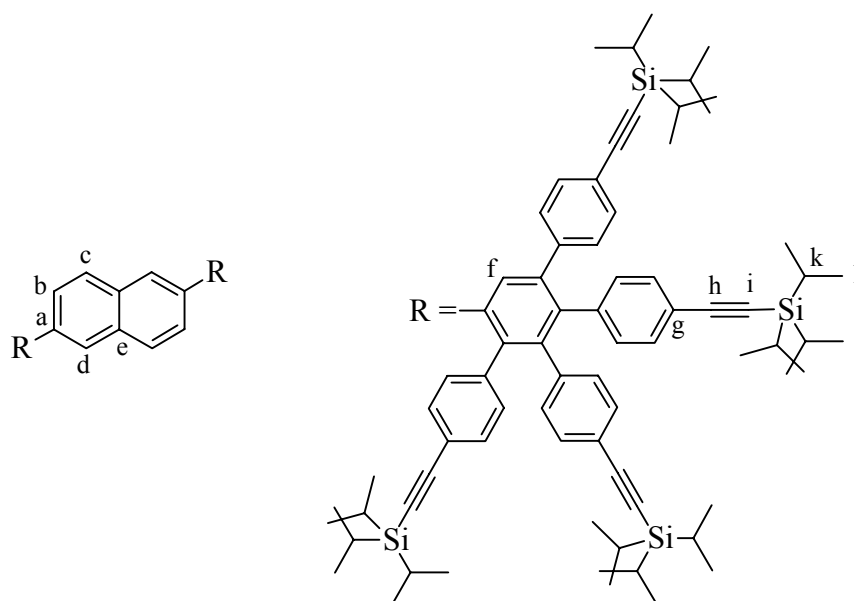
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

142.7; 142.3; 141.8; 140.9; 140.6; 139.7; 133.3; 133.1; 132.7; 131.9; 131.6; 131.0; 129.4;
128.8; 128.3; 127.9; 127.6; 127.1; 121.0 (C_g); 84.6 (C_h); 78.8 (C_i)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{78}\text{H}_{48}$	C%	H%
Berechnet	95.09	4.91
Gefunden	94.97	5.09

Octa(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-G1-Dendrimer mit Naphthalinkern (83)



50 mg (0.2 mmol) Naph(Ethynyl)₂ **79** und 750 mg (0.68 mmol) A₄B-Baustein **7** werden in 30 ml *o*-Xylol gelöst und nach. der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.3 umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in Ethanol getropft, wobei das Rohprodukt ausfällt. Die Reinigung erfolgt durch wiederholtes Auflösen des Filterkuchen in Dichlormethan und anschließendes Ausfällen in Ethanol.

Ausbeute: 570 mg (86 % d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 2331.6 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz; CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.71 (s, 2H, H_d); 7.52 (s, 2H, H_f); 7.49 (d, ³J = 8.48 Hz, 2H, H_c); 7.29 (d, ³J = 8.16 Hz, 4H, H_{arom.}); 7.13-7.02 (m, 18H, H_{arom.}); 6.86-6.76 (m, 12H, H_{arom.}); 1.09-1.05 (br, 168H, H_{k&l})

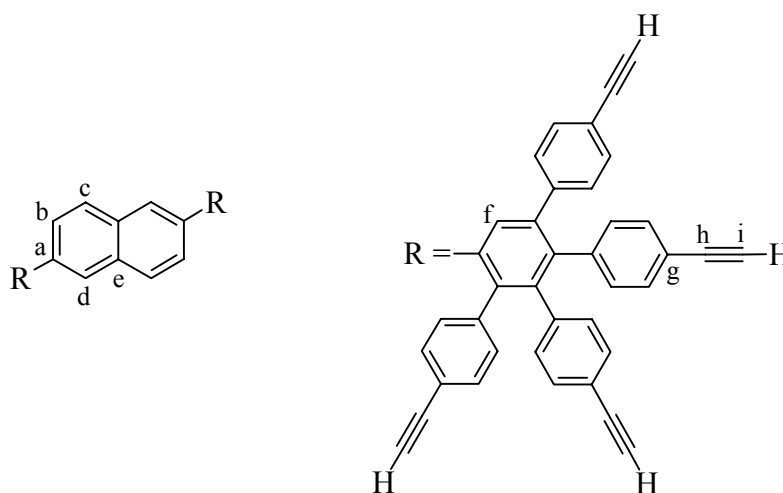
¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

142.6; 142.4; 142.3; 142.1; 141.7; 140.8; 140.6; 140.5; 139.8; 133.3; 133.1; 132.7; 132.3; 131.9; 131.6; 130.9; 129.4; 128.8; 128.6; 128.3; 127.9; 127.7; 127.5; 127.1; 121.9 (C_g); 108.9 (C_h); 90.6 (C_i); 19.5 (C_l); 12.3 (C_k)

Elementaranalyse:

C ₁₅₈ H ₂₀₈ Si ₈	C%	H%
Berechnet	81.38	8.99
Gefunden	81.20	8.98

Octa(ethinyl)-G1-Dendrimer mit Naphthalinkern (84)



200 mg (0.08 mmol) NaphG1(A₄B)(Ethinyl-TiPS)₈ **83** werden in 30 ml THF gelöst und 325 mg (1.03 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid - gelöst in 10 ml THF - langsam dazugegeben. Das Reaktionsgemisch rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wird der weiße Feststoff

an Kieselgel mit einem Gemisch aus tiefsiedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 chromatographiert.

Ausbeute: 90 mg (97% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 1080.3 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.66 (s, 2H, H_d); 7.58 (s, 2H, H_f); 7.46 (d, $^3\text{J} = 9.10$ Hz, 2H, H_c); 7.29 (d, $^3\text{J} = 7.54$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.10-7.05 (m, 18H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.86-6.73 (m, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 3.05 (br, 8H, H_i)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (63 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

142.8; 142.3; 141.7; 140.9; 140.6; 139.7; 133.5; 133.1; 132.7; 132.5; 131.9; 131.6; 131.0; 129.4; 128.8; 128.6; 128.3; 127.9; 127.6; 127.1; 121.2 (C_g); 84.8 (C_h); 78.9 (C_i)

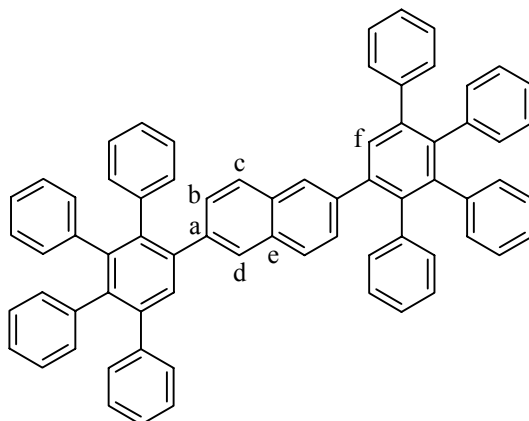
Elementaranalyse:

$\text{C}_{86}\text{H}_{48}$	C%	H%
Berechnet	95.53	4.47
Gefunden	89.80	5.64

(siehe Anmerkung S. 153)

G1-Dendrimer mit Naphthalinkern (80)

Unter Argonatmosphäre erhitzt man eine Mischung aus 100 mg (0.57 mmol) Naph(Ethynyl)₂ **79** und 872 mg (2.27 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **8** in 30 ml *o*-Xylol auf 180°C und refluxiert 24 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in Ethanol getropft, wobei das Produkt ausfällt. Durch wiederholtes Auflösen des Filterkuchens in Dichlormethan und anschließendes Ausfällen in Ethanol wird das Produkt gereinigt.



Ausbeute: 410 mg (81% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue⁻¹] 888.7 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.61 (s, 2H, H_d); 7.57 (s, 2H, H_f); 7.42 (d, ³J = 8.16 Hz, 2H, H_c); 7.15 (br, 12H, H_{arom.}); 6.98-6.80 (m, 30H, H_{arom.})

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

142.8; 142.5; 142.3; 141.6; 140.9; 140.5; 139.7; 133.4; 133.2; 132.6; 131.9; 131.5; 130.9; 129.3; 128.8; 128.3; 127.8; 127.5; 127.1

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm⁻¹]:

3021 (m) [(C-H)_{aromatic}]; 1596 (m), 1491 (m), 1425 (m) [(C=C)_{aromatic}]; 758 (s), 693 (s) [C-H]_{out of plane}]

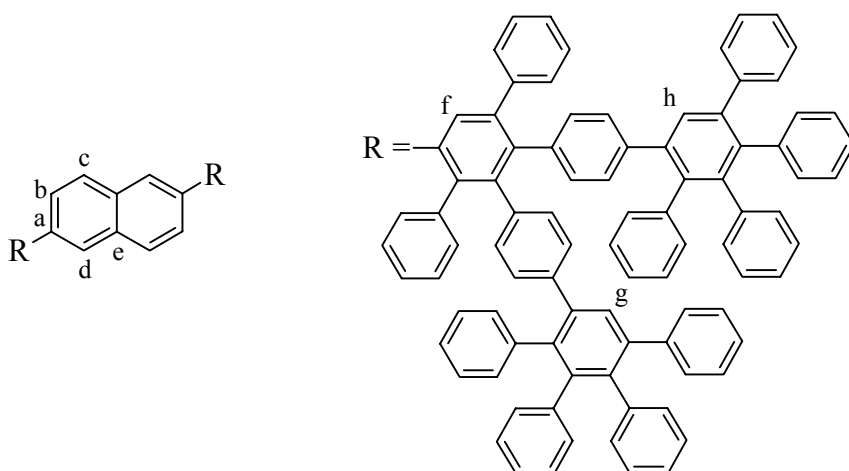
UV/VIS-Spektrum (CH₂Cl₂) λ [nm]: 260, 305

Elementaranalyse:

$C_{70}H_{48}$	C%	H%
Berechnet	94.56	5.44
Gefunden	92.23	5.42

(siehe Anmerkung S. 153)

G2-Dendrimer mit Naphthalinkern (85)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.3 werden 100 mg (0.10 mmol) NaphG1(A₂B)(Ethinyl)₄ **82** mit 312 mg (0.81 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **8** in 20 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man die Reaktionslösung mit wenig Dichlormethan und tropft in Ethanol. Das ausfallende Rohprodukt wird abfiltriert wieder gelöst und nochmals ausgefällt.

Ausbeute: 185 mg (75% d. Th.) weißer Feststoff

Eine alternative Syntheseroute führt ebenfalls in guten Ausbeuten zum Dendrimer **85**. Hierbei werden 20 mg (0.11 mmol) Naph(Ethinyl)₂ **79** und 520 mg (0.45 mmol) Dendron **12** in 20 ml *o*-Xylol nach der Arbeitsanweisung A. 3 umgesetzt. Die Reaktion ist nach 2 Tagen beendet. Das Rohprodukt wird an Kieselgel und einem Gemisch aus niedrig siedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 als Eluent an einer stationären Phase chromatographiert.

Ausbeute: 200 mg (75% d. Th.) weißer Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 2409.2 [M^+]; 2448.2 [M^+ , K]

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.62 (s, 2H, H_d); 7.58 (s, 2H, H_f); 7.50 (br, 2H, H_g oder h); 7.46 (s, 2H, H_g oder h); 7.40 (d, $^3\text{J} = 8.48$ Hz, 2H, H_c); 7.17 (m, 28H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.02-6.57 (m, 90H, $\text{H}_{\text{arom.}}$);

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

142.6; 142.3; 141.5; 141.3; 141.2; 141.1; 140.9; 140.4; 140.2; 140.0; 139.7; 139.4; 139.0; 132.4; 131.8; 130.8; 129.5; 129.2; 128.4; 128.3; 127.6; 127.3; 127.0; 126.5; 126.3; 126.0

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

3055 (m), 3021 (m) [$(\text{C-H})_{\text{aromatic}}$]; 1596 (m), 1496 (m), 1442 (m) [$(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatic}}$]; 1068 (m); 1024 (m); 846 (m); 758 (s), 697 (s) [$(\text{C-H})_{\text{out of plane}}$]

UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) λ [nm]: 251

Elementaranalyse:

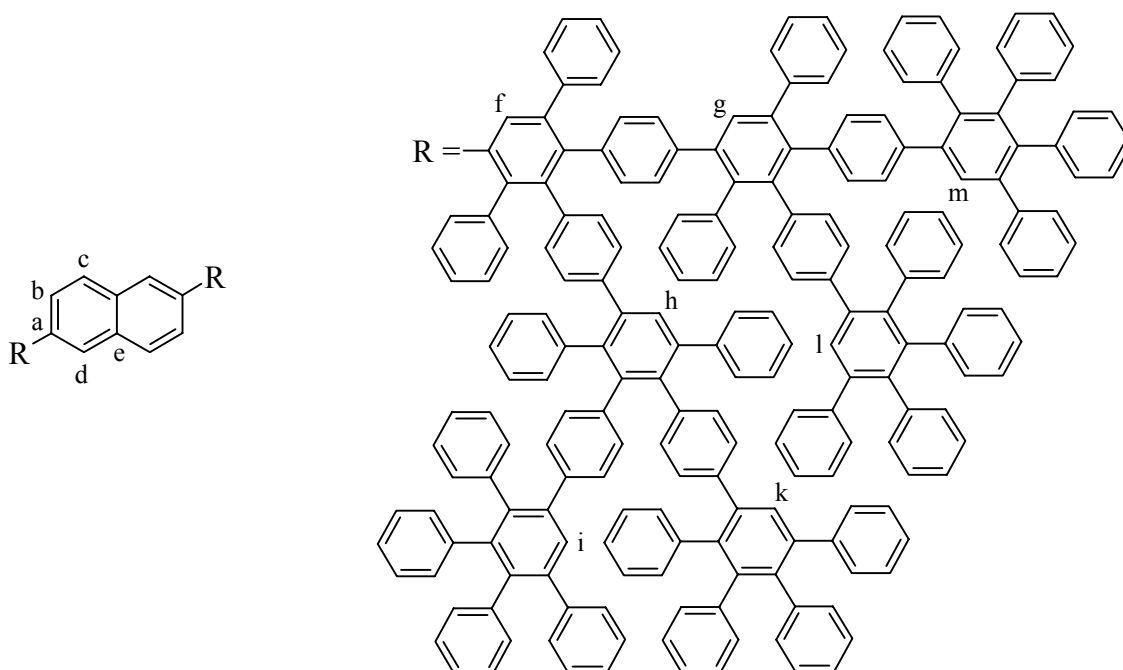
$\text{C}_{190}\text{H}_{128}$	C%	H%
Berechnet	94.65	5.35
Gefunden	93.08	5.38

(siehe Anmerkung S. 153)

G3-Dendrimer mit Naphthalinkern (87)

Es werden 100 mg (0.10 mmol) NaphG1(A_2B)(Ethinyl) $_4$ **82** und 700 mg (0.61 mmol) Dendron **12** in 20 ml *o*-Xylol nach der Arbeitsanweisung A. 3 umgesetzt. Die Reaktion ist nach 2 Tagen beendet. Das Rohprodukt wird an Kieselgel und einem Gemisch aus niedrig

siedenden Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 als Eluent an einer stationären Phase chromatographiert.



Ausbeute: 320 mg (57.8% d. Th.) weißer Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue⁻¹] 5448.5 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: >300°C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.63 (s, 2H, H_d); 7.55 (s, 2H, H_f); 7.50-6.43 (m, 284H, H_{arom.})

¹³C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

142.7; 142.5; 141.6; 141.5; 141.4; 141.1; 141.0; 140.1; 139.9; 132.4 (br); 131.8; 130.7; 129.1; 128.3; 127.6; 127.0; 126.3; 126.1

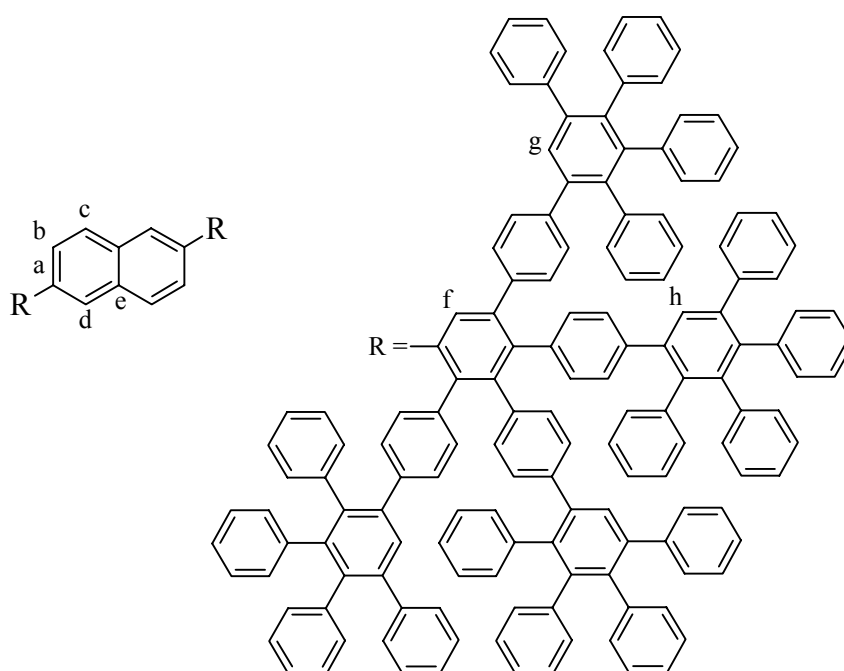
IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm⁻¹]:

3050 (s), 3023 (s) [(C-H)_{aromatic}]; 1589 (m), 1494 (s), 1427 (s) [(C=C)_{aromatic}]; 1373 (m); 1022 (m); 833 (m); 752 (s), 696 (s) [C-H]_{out of plane}]; 561 (m)

Elementaranalyse:

C ₄₃₀ H ₂₈₈	C%	H%
Berechnet	94.68	5.32
Gefunden	93.61	5.91

(siehe Anmerkung S. 153)

G2-Dendrimer mit Naphthalinkern (86)

Unter Argonatmosphäre erhitzt man eine Mischung aus 116 mg (0.107 mmol) NaphG1(A₄B) (Ethinyl)₈ **84** und 661 mg (0.534 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **8** in 50 ml Diphenylether auf 200°C und refluxiert 24 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in Pentan getropft, wobei das Produkt ausfällt. Durch wiederholtes Auflösen des Filterkuchens in Dichlormethan und anschließendes Ausfällen in Pentan reinigt man das Produkt.

Ausbeute: 415 mg (98.2% d. Th) weißer Feststoff

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue⁻¹] 3927.5 (100%, M⁺)

Schmelzpunkt: >300°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.62 (s, 2H, H_d); 7.56 (s, 2H, H_f); 7.51 (br, 4H, H_g oder h); 7.46 (s, 4H, H_g oder h); 7.35 (br, 2H, H_c); 7.17 (m, 40H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.02-6.67 (m, 142H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.55-6.43 (m, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

142.8; 142.6; 141.6; 141.5; 141.4; 141.1; 141.0; 140.1; 139.9; 132.4; 131.9; 130.8; 130.1; 129.2; 128.4; 127.6; 127.3; 127.0; 126.4; 126.1

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

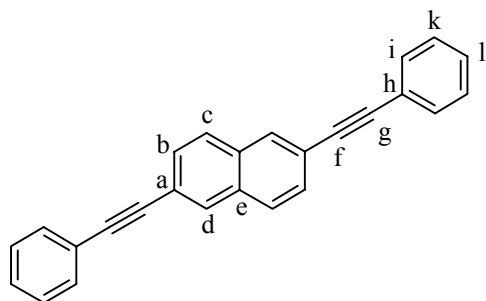
3052 (m), 3025 (m) [$(\text{C-H})_{\text{aromat.}}$]; 1598 (m), 1490 (m), 1436 (m) [$(\text{C=C})_{\text{aromat.}}$]; 1072 (m); 1022 (m); 834 (m); 760 (s), 698 (s) [$\text{C-H}_{\text{out of plane}}$]

UV/VIS-Spektrum (CH_2Cl_2) λ [nm]: 250; 297

Elementaranalyse:

$\text{C}_{310}\text{H}_{208}$	C%	H%
Berechnet	94.67	5.33
Gefunden	94.41	5.37

2,6-Di(phenylethynyl)naphthalin (100)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A.1 werden 500 mg (1.75 mmol) 2,6-Dibromonaphthalin **77** in Gegenwart von 122 mg (0.174 mmol) *trans*-Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid, 33 mg (0.174 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 46 mg (0.174 mmol) Triphenylphosphin mit 0.5 ml (466 mg; 4.57

mmol) Phenylacetylen in einer Lösung von 200 ml Triethylamin und 100 ml Toluol umgesetzt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel als stationäre Phase säulenchromatographisch (Laufmittel: tiefsiedender Petrolether) gereinigt.

Ausbeute: 300 mg (52.3% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 329.2 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: 214.2°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, THF, 303K) δ_{H} [ppm]:

8.07 (s, 2H, H_{d}); 7.86 (d, $^3\text{J} = 8.77$ Hz, 2H, H_{c}); 7.61-7.55 (m, 6H, $\text{H}_{\text{b\&i}}$); 7.40-7.36 (m, 6H, $\text{H}_{\text{k\&l}}$)

$^{13}\text{C-NMRSpektrum}$ (75 MHz, THF, 303K) δ_{C} [ppm]:

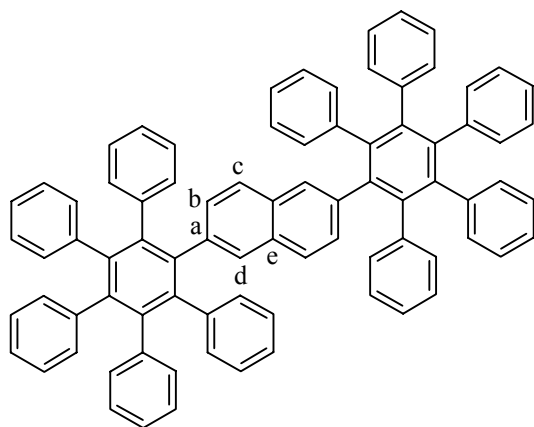
133.8 (C_{e}); 132.7 (C_{i}); 132.3 (C_{d}); 130.2 (C_{b}); 129.6 ($\text{C}_{\text{k\&l}}$); 129.1 (C_{c}); 124.5 (C_{h}); 122.8 (C_{a}); 91.5 (C_{f} oder g); 90.6 (C_{f} oder g)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}$	C%	H%
Berechnet	95.05	4.91
Gefunden	94.47	5.24

(siehe Anmerkung S. 153)

NaphHexaG1(-H)₄ (101)



Unter Argonatmosphäre erhitzt man eine Mischung aus 40 mg (0.122 mmol) $\text{NPh}_3(\text{Ethynyl-Ph})_3$ **100** und 200 mg (0.52 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon **8** in 50 ml Diphenylether auf 180°C und refluxiert 24 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt an Kieselgel mit einem Gemisch aus tiefsiedendem Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 als Eluent an einer stationären Phase chromatografiert.

Ausbeute: 100 mg (79% d. Th.) weißer Feststoff

FD-Massenspektrum: m/z [ue^{-1}] 1041 (100%, M^+)

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.61 (s, 2H, H_d); 7.45 (d, $^3\text{J} = 8.16 \text{ Hz}$, 2H, H_c); 7.05-6.78 (m, 52H, H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

142.7; 142.4; 142.3; 141.7; 140.9; 140.6; 139.7; 133.5; 133.2; 132.7; 131.9; 131.7; 130.9;
129.3; 128.7; 128.3; 127.9; 127.6; 127.1

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm^{-1}]:

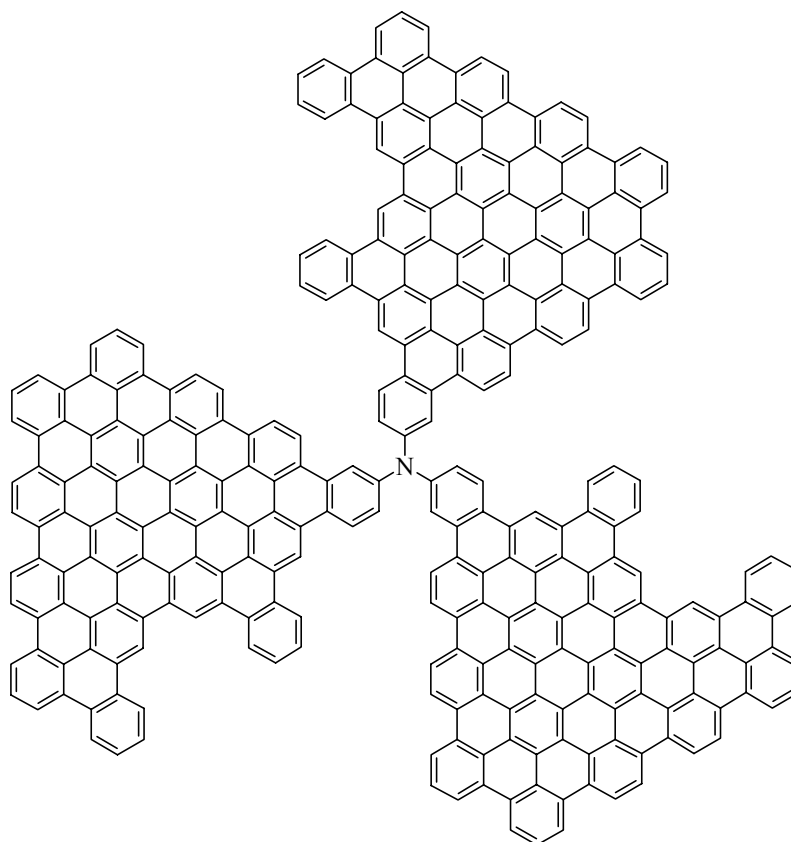
3016 (s), 1592 (m), 1486 (s), 1434 (s), 1394 (s), 1060 (s), 1020 (s), 738 (m), 698 (s), 547 (s)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{82}\text{H}_{56}$	C%	H%
Berechnet	94.58	5.42
Gefunden	94.60	5.43

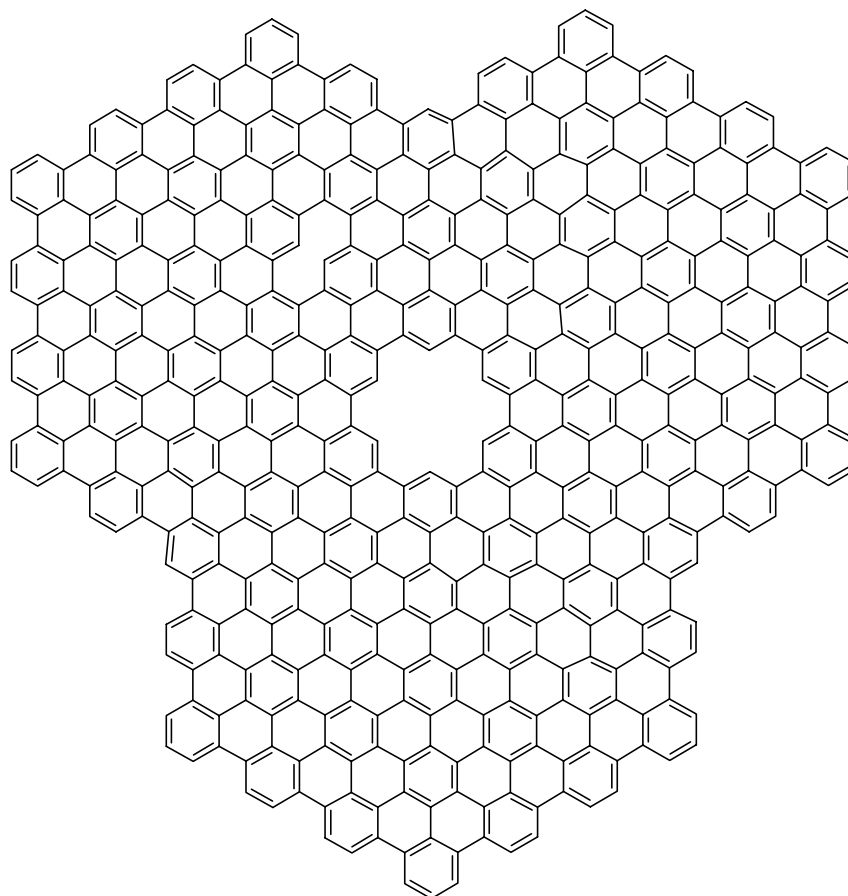
6.7. Dehydrierung von Triphenylamindendrimeren

Dehydrierung des Dendrimer $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_2\text{B})(-\text{H})_{12}$ (**59**)



Es wurden drei Reaktionen durchgeführt, wobei die eingesetzten Äquivalente an Eisen(III)chlorid variierten. Für jede Cyclodehydrierung werden je 50 mg von **59** in 20 ml frisch destilliertem Dichlormethan vorgelegt. Unter Argonatmosphäre gibt man zur Reaktionslösung 3, 5 bzw. 8 Äquivalente Eisen(III)chlorid - gelöst in Nitromethan. Die eingesetzten Äquivalente an Eisen(III)chlorid beziehen sich dabei auf eine zu schließende C-C-Bindung im Molekül. Die Reaktionsgemische rühren 12 Stunden bei Raumtemperatur. Bei Zugabe des Eisen(III)chlorids verfärbt sich die Reaktionslösung grün und geht dann in schwarz über. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch in Ethanol gefällt, der Feststoff abfiltriert und getrocknet.

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 3602 (M^+)
(Neben dem Signal des Produktes sind weitere Signale der Nebenprodukte erkennbar; siehe Kapitel 4.5.2)

Dehydrierung des Dendrimers $\text{NPh}_3\text{G}_2(\text{A}_4\text{B})(-\text{H})_{24}$ (**64**)

Die Dehydrierung des Dendrimers **64** erfolgt unter analogen Reaktionsbedingungen wie die zuvor beschriebene Einebnung von **59**. Für die Cyclodehydrierungen werden je 50 mg von **64** in 20 ml frisch destilliertem Dichlormethan unter Argonatmosphäre vorgelegt. Zur Reaktionslösung gibt man gelöst in Nitromethan 3, 5 bzw. 8 Äquivalente Eisen(III)chlorid. Die eingesetzten Äquivalente an Eisen(III)chlorid beziehen sich dabei auf eine zu schließende C-C-Bindung im Molekül. Die Reaktionsgemische rühren 12 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung verfärbt sich bei Zugabe des Eisen(III)chlorids grün und geht dann in schwarz über. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch in Ethanol gefällt, der Feststoff abfiltriert und getrocknet.

MALDI-TOF-Spektrum: m/z [ue^{-1}] 5872.4, 3913.8; 1971.4 (Teilcyclisate)

7. Anhang

7.1. Mathematische Herleitung für das Bestimmen der Chlormethylgruppen auf der Polymeroberfläche

- Anzahl der Protonen, die eine Wiederholungseinheit im Mittel trägt

Die Gesamtzahl der Wiederholungseinheiten beträgt:

$$1 + (2^{n-1} - 2) + 2^{n-1} = 2 \cdot 2^{n-1} - 1$$

Es gibt ein Startmolekül mit 18 H-Atomen. Die inneren Wiederholungseinheiten haben je 23 Protonen. Sie sind m-mal vorhanden: 2^m . Die äußeren Pentaphenylbenzoleinheiten besitzen je 25 H-Atome und sind n-mal vorhanden: 2^{n-1} .

Die Gesamtzahl der Protonen für ein hyperverzweigtes Polymer ist somit:

$$\begin{aligned} &= 18 \cdot 1 + 23 \sum_{m=1}^{n-2} 2^m + 25 \cdot 2^{n-1} \\ &= 18 + 23 \cdot \frac{2 \cdot (2^{n-2} - 1)}{2 - 1} + 25 \cdot 2^{n-1} \\ &= 18 + 23 \cdot (2^{n-1} - 2) + 25 \cdot 2^{n-1} \\ &= (23 + 25) \cdot 2^{n-1} - 28 \end{aligned}$$

Um die Protonen für eine Pentaphenylbenzoleinheit auszurechnen, muß die Gesamtzahl der Protonen durch die Anzahl der Wiederholungseinheiten dividiert werden.

$$\frac{\text{Gesamtzahl freier Protonen}}{\text{Anzahl Wiederholungseinheiten}} = \frac{48 \cdot 2^{n-1} - 28}{2 \cdot 2^{n-1} - 1} = 24 - \frac{4}{2 \cdot 2^{n-1} - 1}$$

Da die Anzahl der Wiederholungseinheiten mathematisch gegen unendlich geht, trägt eine Pentaphenylbenzoleinheit im Mittel 24 freie Protonen.

- Anzahl der Chlormethylgruppen pro Wiederholungseinheit

Die gleiche Rechnung wird für die Chlormethylgruppen gemacht, mit denen im Durchschnitt eine Wiederholungseinheit besetzt sein kann. Es wird dabei die Einschränkung gemacht, daß der Angriff des CH_2Cl -Reagenzes nur in *para*-Stellung erfolgt. Für die mathematische Herleitung ist die Wahrscheinlichkeit gleich groß, daß die Chlormethylgruppe im Äußeren wie auch im Inneren angreift.

Das Startmolekül hat zwei Phenylringe, deren *para*-Stellung chlormethyliert werden kann. Die inneren Wiederholungseinheiten haben drei die äußeren fünf mögliche Chlormethylierungsstellen. Damit ergibt sich folgende mathematische Gleichung für die Gesamtheit der Chlormethylfunktionen:

$$\frac{\text{Gesamtzahl Chlormethylgruppen}}{\text{Anzahl Wiederholungseinheiten}} = \frac{8 \cdot 2^{n-1} - 4}{2 \cdot 2^{n-1} - 1} = 4$$

Um die 100%ige Chlormethylierung für eine Pentaphenylbenzoleinheit auszurechnen, muß die Gesamtzahl der möglichen Chlormethylgruppen durch die Anzahl der Wiederholungseinheiten dividiert werden.

$$2 + 3 \cdot (2^{n-1} - 2) + 5 \cdot 2^{n-1} = 8 \cdot 2^{n-1} - 4$$

Bei einer 100%igen Chlormethylierung einer Wiederholungseinheit trägt diese vier Chlormethylfunktionen.

7.2. Einkristallstrukturdaten

Die Einkristallstrukturanalyse wurden auf einem Nonius-KCCD Diffraktometer mit graphit-monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71023 \text{ \AA}$) bei einer Temperatur von $T = 120 \text{ K}$ durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte durch Kleinste-Quadrate-Analysen der Winkel der beobachteten Reflexe eines φ -scans über 180° . Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit Hilfe des Programms SIR 97 gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoff-, Silicium- und Stickstoffatome verfeinert. Die Besetzungszahlen (Occ) der fehlgeordneten TiPS-Gruppen wurden als Parameter mit verfeinert. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte mit festen isotropen Temperaturfaktoren in einem Riding-Modell. Folgende Programme wurden zur Lösung der Einkristallstruktur angewandt: ORTEP, CRYSTALS, SIR 97.

	NPh ₃ (Ethinyl-TiPS) ₃ 56
a [\AA]	15.1690(5)
b [\AA]	16.4409(5)
c [\AA]	19.4320(7)
β [$^\circ$]	95.369(1)
V [\AA^3]	4824.9(5)
Z	4
D _x [g cm^{-3}]	1.084
μ	1.263 cm^{-1}
# Reflexe	29148
# Reflexe (beobachtet)	18203
R _{int}	0.034
R [%]	5.155
R _w [%]	7.019
Raumgruppe [cm^{-1}]	P2 ₁ /a

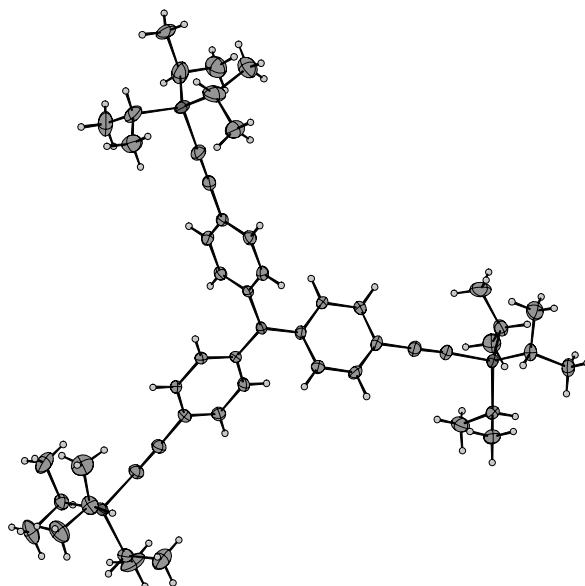
Tris(4-tri-*iso*-propylsilylethynylphenyl)amin (56)


Tabelle der Atomkoordinaten und ihrer berechneten Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)	Occ
N(1)	0.47590(14)	0.45534(13)	0.24631(11)	0.0243	
Si(1)	0.14625(5)	0.18490(4)	0.50709(4)	0.0228	
C(1)	0.41210(16)	0.41500(15)	0.28316(13)	0.0221	
C(4)	0.29628(17)	0.32991(16)	0.36192(14)	0.0262	
C(7)	0.24440(18)	0.28434(17)	0.40663(15)	0.0289	
C(8)	0.20264(18)	0.24737(16)	0.44648(15)	0.0291	
C(2)	0.37649(17)	0.34081(17)	0.26046(14)	0.0272	
C(3)	0.32099(19)	0.29794(16)	0.29998(15)	0.0294	
C(5)	0.32636(17)	0.40748(16)	0.38138(14)	0.0265	
C(6)	0.38449(17)	0.44921(15)	0.34316(13)	0.0234	
C(9)	0.17391(18)	0.07646(16)	0.48522(14)	0.0283	
C(12)	0.02247(18)	0.19933(17)	0.49162(15)	0.0298	
C(15)	0.18258(19)	0.21626(19)	0.59961(15)	0.0341	
H(21)	0.39014(17)	0.31941(17)	0.21730(14)	0.0347	
H(31)	0.29940(19)	0.24604(16)	0.28499(15)	0.0368	
H(51)	0.30619(17)	0.43210(16)	0.42126(14)	0.0341	

H(61)	0.40579(17)	0.50121(15)	0.35814(13)	0.0307
H(91)	0.15105(18)	0.04440(16)	0.52014(14)	0.0372
H(121)	0.00795(18)	0.19392(17)	0.44321(15)	0.0398
H(151)	0.13189(19)	0.20495(19)	0.62324(15)	0.0445
C(10)	0.1297(2)	0.0531(2)	0.41416(16)	0.0397
H(101)	0.1440(2)	-0.0016(2)	0.40409(16)	0.0504
H(102)	0.0673(2)	0.0584(2)	0.41367(16)	0.0504
H(103)	0.1506(2)	0.0881(2)	0.38035(16)	0.0504
C(11)	0.2731(2)	0.0583(2)	0.48780(19)	0.0434
H(111)	0.2817(2)	0.0029(2)	0.47631(19)	0.0530
H(112)	0.3001(2)	0.0687(2)	0.53306(19)	0.0530
H(113)	0.2991(2)	0.0922(2)	0.45568(19)	0.0530
C(13)	-0.02672(19)	0.13473(19)	0.52993(16)	0.0357
H(131)	-0.08886(19)	0.14245(19)	0.52150(16)	0.0473
H(132)	-0.00966(19)	0.13937(19)	0.57807(16)	0.0473
H(133)	-0.01151(19)	0.08221(19)	0.51443(16)	0.0473
C(14)	-0.0087(2)	0.2837(2)	0.5119(2)	0.0451
H(141)	-0.0712(2)	0.2878(2)	0.5027(2)	0.0588
H(142)	0.0074(2)	0.2920(2)	0.5598(2)	0.0588
H(143)	0.0189(2)	0.3239(2)	0.4861(2)	0.0588
C(16)	0.2569(2)	0.1670(2)	0.63703(17)	0.0441
H(161)	0.2424(2)	0.1108(2)	0.63395(17)	0.0559
H(162)	0.2645(2)	0.1828(2)	0.68423(17)	0.0559
H(163)	0.3103(2)	0.1764(2)	0.61633(17)	0.0559
C(17)	0.2056(2)	0.3077(2)	0.6048(2)	0.0504
H(171)	0.1590(2)	0.3383(2)	0.5813(2)	0.0644
H(172)	0.2131(2)	0.3237(2)	0.6520(2)	0.0644
H(173)	0.2589(2)	0.3173(2)	0.5841(2)	0.0644
Si(2)	0.83961(5)	0.20087(4)	0.00621(4)	0.0250
C(21)	0.54168(16)	0.41162(15)	0.21511(13)	0.0208
C(24)	0.66758(17)	0.32403(16)	0.14748(14)	0.0259
C(27)	0.72892(19)	0.27902(16)	0.11016(15)	0.0295
C(28)	0.77850(18)	0.24439(17)	0.07500(15)	0.0308
C(22)	0.56955(17)	0.33466(15)	0.23865(13)	0.0259

C(23)	0.63041(18)	0.29116(16)	0.20436(15)	0.0279
C(25)	0.64233(17)	0.40274(15)	0.12626(13)	0.0240
C(26)	0.57962(16)	0.44575(15)	0.15878(13)	0.0224
C(29)	0.7877(2)	0.25066(19)	-0.07576(16)	0.0389
C(32)	0.81592(19)	0.08874(17)	0.00182(16)	0.0325
C(35)	0.96160(18)	0.21991(17)	0.02926(15)	0.0317
H(221)	0.54634(17)	0.31191(15)	0.27812(13)	0.0337
H(231)	0.64687(18)	0.23785(16)	0.21942(15)	0.0364
H(251)	0.66806(17)	0.42664(15)	0.08838(13)	0.0312
H(261)	0.56239(16)	0.49858(15)	0.14294(13)	0.0298
H(291)	0.7298(2)	0.22842(19)	-0.08219(16)	0.0512
H(321)	0.83900(19)	0.07081(17)	-0.03937(16)	0.0407
H(351)	0.97505(18)	0.19108(17)	0.07130(15)	0.0453
C(30)	0.7757(3)	0.3421(2)	-0.0692(2)	0.0547
H(301)	0.7491(3)	0.3635(2)	-0.1116(2)	0.0694
H(302)	0.8321(3)	0.3664(2)	-0.0586(2)	0.0694
H(303)	0.7391(3)	0.3536(2)	-0.0333(2)	0.0694
C(31)	0.8325(3)	0.2291(3)	-0.13941(18)	0.0534
H(311)	0.8034(3)	0.2554(3)	-0.17873(18)	0.0709
H(312)	0.8926(3)	0.2461(3)	-0.13332(18)	0.0709
H(313)	0.8300(3)	0.1718(3)	-0.14602(18)	0.0709
C(33)	0.8623(3)	0.0423(2)	0.0628(2)	0.0552
H(331)	0.8488(3)	-0.0140(2)	0.0584(2)	0.0701
H(332)	0.9245(3)	0.0497(2)	0.0641(2)	0.0701
H(333)	0.8419(3)	0.0626(2)	0.1042(2)	0.0701
C(34)	0.7172(2)	0.0705(2)	-0.0038(2)	0.0534
H(341)	0.7085(2)	0.0133(2)	-0.0062(2)	0.0699
H(342)	0.6887(2)	0.0953(2)	-0.0441(2)	0.0699
H(343)	0.6928(2)	0.0913(2)	0.0359(2)	0.0699
C(36)	1.0203(2)	0.1851(3)	-0.0235(2)	0.0552
H(361)	1.0807(2)	0.1960(3)	-0.0091(2)	0.0680
H(362)	1.0048(2)	0.2098(3)	-0.0671(2)	0.0680
H(363)	1.0115(2)	0.1280(3)	-0.0272(2)	0.0680
C(37)	0.9840(2)	0.3091(2)	0.0441(2)	0.0533

H(371)	1.0459(2)	0.3150(2)	0.0558(2)	0.0684
H(372)	0.9667(2)	0.3401(2)	0.0038(2)	0.0684
H(373)	0.9530(2)	0.3278(2)	0.0813(2)	0.0684
Si(3)	0.48600(5)	0.98449(4)	0.25534(4)	0.0293
C(41)	0.48001(16)	0.54211(15)	0.24876(13)	0.0211
C(44)	0.48633(18)	0.71192(15)	0.25515(14)	0.0254
C(47)	0.4892(2)	0.79972(17)	0.25829(16)	0.0331
C(48)	0.49077(19)	0.87236(17)	0.26020(17)	0.0345
C(42)	0.55808(17)	0.58180(16)	0.27152(13)	0.0240
C(43)	0.56158(17)	0.66572(16)	0.27475(14)	0.0255
C(45)	0.40821(18)	0.67221(16)	0.23212(15)	0.0288
C(46)	0.40457(17)	0.58777(16)	0.22884(14)	0.0268
C(49)	0.5531(2)	1.01688(19)	0.18344(17)	0.0410
C(52)	0.5401(3)	1.0256(3)	0.33937(19)	0.0557
C(55)	0.3661(3)	1.0145(2)	0.2321(2)	0.0555
H(421)	0.60963(17)	0.55076(16)	0.28507(13)	0.0306
H(431)	0.61523(17)	0.69245(16)	0.29051(14)	0.0320
H(451)	0.35684(18)	0.70340(16)	0.21838(15)	0.0372
H(461)	0.35081(17)	0.56138(16)	0.21285(14)	0.0333
H(491)	0.5474(2)	1.07430(19)	0.17985(17)	0.0556
H(521)	0.5990(3)	1.0053(3)	0.34478(19)	0.0729
H(551)	0.3743(3)	1.0603(2)	0.2036(2)	0.0736
C(50)	0.5167(3)	0.9811(2)	0.11341(17)	0.0490
H(501)	0.5520(3)	0.9992(2)	0.07852(17)	0.0639
H(502)	0.4572(3)	0.9978(2)	0.10222(17)	0.0639
H(503)	0.5192(3)	0.9234(2)	0.11632(17)	0.0639
C(51)	0.6518(2)	0.9964(3)	0.1998(2)	0.0587
H(511)	0.6841(2)	1.0136(3)	0.1628(2)	0.0744
H(512)	0.6743(2)	1.0230(3)	0.2412(2)	0.0744
H(513)	0.6576(2)	0.9393(3)	0.2055(2)	0.0744
C(53)	0.5015(3)	0.9979(3)	0.4034(2)	0.0592
H(531)	0.5341(3)	1.0207(3)	0.4429(2)	0.0777
H(532)	0.4419(3)	1.0163(3)	0.4011(2)	0.0777
H(533)	0.5028(3)	0.9403(3)	0.4067(2)	0.0777

C(541)	0.5717(9)	1.1014(9)	0.3450(7)	0.0594	0.3863
H(5411)	0.5990(9)	1.1118(9)	0.3902(7)	0.0697	0.3863
H(5412)	0.6125(9)	1.1129(9)	0.3120(7)	0.0697	0.3863
H(5413)	0.5210(9)	1.1351(9)	0.3364(7)	0.0697	0.3863
C(542)	0.5322(6)	1.1279(4)	0.3322(5)	0.0522	0.6137
H(5421)	0.5591(6)	1.1529(4)	0.3729(5)	0.0697	0.6137
H(5422)	0.5600(6)	1.1467(4)	0.2933(5)	0.0697	0.6137
H(5423)	0.4710(6)	1.1415(4)	0.3265(5)	0.0697	0.6137
C(561)	0.3101(3)	0.9424(3)	0.1963(3)	0.0476	0.6968
H(5611)	0.2506(3)	0.9591(3)	0.1846(3)	0.0697	0.6968
H(5612)	0.3354(3)	0.9254(3)	0.1558(3)	0.0697	0.6968
H(5613)	0.3111(3)	0.8985(3)	0.2282(3)	0.0697	0.6968
C(571)	0.3086(4)	1.0377(4)	0.2901(3)	0.0587	0.6968
H(5711)	0.2505(4)	1.0517(4)	0.2713(3)	0.0697	0.6968
H(5712)	0.3348(4)	1.0828(4)	0.3148(3)	0.0697	0.6968
H(5713)	0.3058(4)	0.9927(4)	0.3205(3)	0.0697	0.6968
C(562)	0.307(1)	0.977(1)	0.2629(7)	0.0705	0.3032
H(5621)	0.250(1)	0.996(1)	0.2474(7)	0.0697	0.3032
H(5622)	0.319(1)	0.987(1)	0.3110(7)	0.0697	0.3032
H(5623)	0.311(1)	0.920(1)	0.2544(7)	0.0697	0.3032
C(572)	0.368(1)	1.1102(9)	0.2404(7)	0.0705	0.3032
H(5721)	0.311(1)	1.1321(9)	0.2290(7)	0.0697	0.3032
H(5722)	0.389(1)	1.1251(9)	0.2863(7)	0.0697	0.3032
H(5723)	0.408(1)	1.1309(9)	0.2094(7)	0.0697	0.3032

8. Literaturverzeichnis

- [1] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119.
- [2] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH, Weinheim, New York, **1996**.
- [3] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155.
- [4] R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, *US Patent 4 289 872*, **1981**.
- [5] R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, **1982**.
- [6] R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, **1983**.
- [7] D. A. Tomalia, in *Winter Gordon Conference*, Santa Barbara, **Januar 1983**.
- [8] G. R. Newkome, Z. Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003.
- [9] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, **1993**.
- [10] I. M. D. C. o. M. Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *40*, 477.
- [11] H. G. Elias, *Polymere - Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, 1. ed., Hüthig und Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, **1996**.
- [12] H. G. Elias, *Makromoleküle*, 5. ed., Hüthig & Wepf-Verlag, Basel, Heidelberg, New York, **1990**.
- [13] E. Malmström, A. Hult, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *C37*, 555.
- [14] Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1685.
- [15] A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, in *In Advances in Polymer Science, Vol. 143* (Ed.: J. Roovers), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**.
- [16] B. Voit, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2505.
- [17] E. M. M. de Brabander van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1308.
- [18] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.
- [19] H. S. Sahota, P. M. Loyd, S. G. Yeates, P. J. Derrick, P. C. Taylor, D. M. Haddleton, *Chem. Commun.* **1994**, 2445.
- [20] O. L. Chapman, J. Magner, R. Ortiz, *Polym. Prepr.* **1995**, *36*, 739.
- [21] T. M. Miller, E. W. Kwock, T. X. Neenan, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3143.
- [22] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252.
- [23] H. Nemoto, J. G. Wilson, H. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 435.

-
- [24] V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11441.
- [25] J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, in *Comprehensive Polymer Science* (Eds.: G. Allen, S. L. Aggarwal, S. Russo), Elsevier, Oxford, **1996**, p. 70.
- [26] H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chem. unserer Zeit* **1996**, *30*, 75.
- [27] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681.
- [28] F. Vögtle, *Dendrimers, Vol. 197*, **1998**.
- [29] J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *106*, 2507.
- [30] M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 885.
- [31] C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem Int. Ed.* **1993**, *32*, 1306.
- [32] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [33] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4726.
- [34] T. H. Moorey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2401.
- [35] K. L. Wooley, C. A. Klug, K. Tasaki, J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 53.
- [36] S. d. Baecker, Y. Prinzie, W. Verheijen, M. Smet, K. Desmedt, W. Dehaen, F. C. D. Schryver, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5451.
- [37] H. Hart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 27.
- [38] S. B. Singh, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3412.
- [39] H. Hart, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *56*, 6905.
- [40] J. K. Young, J. S. Moore, *Modern Acetylene Chemistry*, VCH, Weinheim, New York, **1995**.
- [41] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1354.
- [42] Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polymer* **1994**, *45*, 83.
- [43] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem Mater.* **1990**, *2*, 346.
- [44] T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1018.
- [45] T. M. Miller, T. X. Neenan, H. E. Bair, *Polym. Preprints* **1991**, *32*, 627.
- [46] F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15349.
- [47] U.-M. Wiesler, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1999**, *22*, 2293.
- [48] U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, in *Dendrimers III*, Springer Verlag, Weinheim, **2000**.
- [49] G. R. Newkome, G. R. Baker, J. K. Young, G. Traynham, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1993**, *31*, 641.
- [50] P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, 351.
- [51] G. R. Newkome, Y. Hu, J. Saunders, F. R. Fronczek, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *2*, 1133.
-

- [52] E. W. Kwock, T. X. Neenan, T. M. Miller, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 775.
- [53] F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *6*, 647.
- [54] U.-M. Wiesler, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **2001**.
- [55] U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 187.
- [56] F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Comm.* **1998**, *10*, 1139.
- [57] W. Dilthey, G. Hurtig, *Chem. Ber.* **1934**, *67*, 2004.
- [58] J. R. Johnson, O. Grummitt, *Org. Synthesis* **1943**, *23*, 92.
- [59] S. B. Coan, E. Trucker, E. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 60.
- [60] W. Broser, P. Siegle, H. Kurreck, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 69.
- [61] W. Broser, J. Reusch, H. Kurreck, P. Siegle, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1715.
- [62] J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, *Polym. Bull.* **1995**, *35*, 449.
- [63] E. M. Stanford, J. M. J. Fréchet, K. L. Wooley, C. J. Hawker, *Polym. Preprints* **1993**, *34*, 654.
- [64] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1993**, *12*, 1287.
- [65] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *Polym. Preprints* **1993**, *34*, 54.
- [66] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11496.
- [67] T. Weil, A. Herrmann, U.-M. Wiesler, R. Bauer, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **im Druck**.
- [68] T. Weil, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **in Arbeit**.
- [69] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, *Synthesis* **1980**, *8*, 627.
- [70] F. Morgenroth, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **1998**.
- [71] M. Müller, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **1997**.
- [72] M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1607.
- [73] Y. H. Kim, O. W. Webster, *Polym. Preprints* **1988**, *29*, 310.
- [74] Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592.
- [75] Y. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4947.
- [76] Y. H. Kim, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 21.
- [77] N. Miyaoura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synthet. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- [78] T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2091.
- [79] S. Claesson, R. Gehm, W. Kern, *Makrom. Chem.* **1951**, *7*, 46.

-
- [80] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1060.
- [81] J. M. Tour, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 190.
- [82] U. Kumar, T. X. Neenan, *Macromolecules* **1995**, *28*, 124.
- [83] A. Fradet, in *Comprehensive Polymer Science* (Eds.: G. Allen, S. L. Aggarwal, S. Russo), Elsevier, Oxford, **1996**, p. 133.
- [84] J. K. Stille, F. W. Harris, R. O. Rakutis, H. Mukamal, *J. Polym. Sci., Part B* **1966**, *4*, 791.
- [85] J. K. Stille, *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, *154*, 49.
- [86] H. Mukamal, F. W. Harris, J. K. Stille, *J. Polym. Sci., Part A* **1967**, *5*, 2721.
- [87] T. Horn, S. Wegener, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2463.
- [88] A. Müller, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1373.
- [89] M. Löffler, B. Schlicke, H. Schirmer, A. D. Schlüter, *Macromol. Symp.* **1994**, *87*, 5.
- [90] A. D. Schlüter, *Polym. Preprints* **1995**, *36*, 592.
- [91] W. Dilthey, W. Schommer, H. Dierichs, O. Trösken, *Chem. Ber.* **1933**, *66*, 1627.
- [92] J. Spickermann, K. Martin, H. J. Räder, K. Müllen, R. P. Krüger, H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Eur. Mass Spectrom.* **1996**, *2*, 161.
- [93] K. Martin, J. Spickermann, H. J. Räder, K. Müllen, **1996**, *10*, 1471.
- [94] W. Burchard, in *Advances in Polymer Science, Vol. 48*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1983**.
- [95] K. W. Pepper, H. M. Paisley, M. A. Young, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4097.
- [96] N. Khelfallah, *persönliche Mitteilung* **2001**.
- [97] H. J. Beauvisage, *persönliche Mitteilung* **2001**.
- [98] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hammer, *Trends Polym. Sci.* **1994**, *2*, 66.
- [99] M. Sawamoto, M. Kamigaito, *Trends Polym. Sci.* **1996**, *4*, 183.
- [100] C. J. Hawker, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 373.
- [101] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [102] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572.
- [103] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901.
- [104] X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1732.
- [105] D. M. Haddleton, A. M. Heming, D. Kukulj, S. G. Jackson, *Chem. Comm.* **1998**, 1719.
- [106] N. J. Hovestad, G. van Koten, S. A. F. Bon, D. M. Haddleton, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4048.
-

- [107] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3 ed., Wiley-Interscience, New York, **1989**.
- [108] G. Schatz, A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, Stuttgart, **1992**.
- [109] R. B. Gregory, Y. Zhu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **1990**, 290, 172.
- [110] Q. Deng, Y. C. Jean, *Macromolecules* **1993**, 26, 30.
- [111] X. Hong, Y. C. Jean, H. Yang, S. S. Jordan, W. J. Koros, *Macromolecules* **1996**, 29, 7859.
- [112] K. Süvegh, M. Klapper, A. Domjan, S. Mullins, W. Wunderlich, A. Vertes, *Macromolecules* **1999**, 32, 1147.
- [113] W. Brandt, S. Berko, W. W. Walker, *Phys. Rev.* **1960**, 120, 1289.
- [114] M. Eldrup, D. Lightbody, J. N. Sherwood, *Chem. Phys.* **1981**, 63, 51.
- [115] S. J. Tao, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 5499.
- [116] A. Vertes, K. Süvegh, M. Bokor, A. Domjan, T. Marek, B. Ivan, G. Vanko, *Radiat. Phys. Chem.* **1999**, 55, 541.
- [117] T. Marek, *persönliche Mitteilung* **2001**.
- [118] U.-M. Wiesler, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **1997**.
- [119] A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1747.
- [120] F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 987.
- [121] J. M. J. Fréchet, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 77.
- [122] P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 1773.
- [123] P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1821.
- [124] P. J. Dandliker, F. Diederich, J. P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2906.
- [125] P. Weyermann, J. P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Diederich, M. Gross, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3400 .
- [126] K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Frechet, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 30.
- [127] M. R. Bryce, W. Devonport, A. J. Moore, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1862.
- [128] W. Devonport, M. R. Bryce, G. J. Marshallsay, M. A. J., L. M. Goldenberg, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1361.
- [129] F. Moulines, B. Gloaguen, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 452.
- [130] J. L. Fillaut, R. Boese, D. Astruc, *Synlett* **1992**, 1, 55.

- [131] F. Moulines, L. Djakovitch, J. L. Fillaut, D. Astruc, *Synlett* **1992**, *1*, 57.
- [132] F. Moulines, L. Djakovitch, R. Boese, B. Gloaguen, W. Thiel, J. L. Fillaut, M. H. Delville, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1132.
- [133] M. Plevoets, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 63.
- [134] K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467.
- [135] K. L. Walker, M. S. Kahr, C. L. Wilkins, Z. Xu, J. S. Moore, *Am. Soc. Mass. Spectrom.* **1994**, *5*, 1018.
- [136] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [137] R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, **1971**.
- [138] A. J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- [139] D. T. Sawyer, J. L. Roberts, *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, New York, **1974**.
- [140] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chinchester, **1985**.
- [141] H. J. Räder, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **1991**.
- [142] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin, **1961**.
- [143] S. W. Feldberg, *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1969**.
- [144] D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1981**.
- [145] J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *165*, 61.
- [146] D. Britz, J. Heinze, J. Mortensen, M. Störzbach, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *240*, 27.
- [147] J. O'Dea, J. Osteryoung, T. Lane, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2761.
- [148] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 3498.
- [149] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 178.
- [150] J. M. Savéant, *Electrochim. Acta* **1967**, *12*, 999.
- [151] S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2377.
- [152] L. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *33*, 419.
- [153] L. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *48*, 113.
- [154] A. E. Kaifer, M. Kaifer-Gómez, *Supramolecular Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [155] C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4023.
- [156] Y. Wang, C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9756.
- [157] C. M. Cardona, T. D. McCarley, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1857.

-
- [158] G. R. Newkome, R. Güther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann, *Angew. Chem Int. Ed.* **1995**, *34*, 2023.
- [159] C. B. Gorman, B. L. Parkhust, W. Y. Su, K. Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1141.
- [160] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26.
- [161] K. J. Vetter, *Z. Naturforsch* **1952**, *7a*, 328.
- [162] H. H. Bauer, *J. Electroanal. Chem.* **1968**, *16*, 419.
- [163] S. E. Group, *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood-Verlag, **1990**.
- [164] C. B. Gorman, M. W. Hager, B. L. Parkhust, J. C. Smith, *Macromolecules* **1998**, *31*, 815.
- [165] C. B. Gorman, J. C. Smith, M. W. Hager, B. L. Parkhust, H. Sierzputowska-Gracz, C. A. Haney, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9958.
- [166] C. B. Gorman, J. C. Smith, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 60.
- [167] D. J. Pesak, J. S. Moore, *Angew. Chem Int. Ed.* **1997**, *36*, 1636.
- [168] S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1422.
- [169] S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *PMSE* **1997**, *77*, 91.
- [170] R. S. Knox, *Primary Processes of Photosynthesis, Vol. 2*, Elsevier, Amsterdam, **1977**.
- [171] B. Deming-Adams, *Biochem. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 1.
- [172] J. D. Goedheer, *Biochem. Biophys. Acta* **1969**, *172*, 252.
- [173] R. J. Cogdell, H. A. Frank, *Biochem. Biophys. Acta* **1987**, *895*, 63.
- [174] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, *374*, 517.
- [175] A. Herrmann, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **2000**.
- [176] J. T. Guthrie, *Encyclopedia of Polymer Science And Engineering*, John-Wiley & Sons, New York, **1985**.
- [177] J. Miley, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1423.
- [178] P. Schlichting, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **1998**.
- [179] T. Gensch, J. Hofkens, A. Herrmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basché, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3752.
- [180] A. J. Birch, *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, *2*, 246.
- [181] A. J. Birch, D. Nasipuri, *Tetrahedron* **1959**, *6*, 148.
- [182] A. R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Addison Wesley Longman Singapore, Singapore, **1998**.
-

-
- [183] A. W. Bosman, M. J. Bruining, H. Kooijman, A. L. Spek, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8547.
- [184] A. J. Berresheim, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **2000**.
- [185] W. Borchard-Ott, *Kristallographie*, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [186] L. Tong, H. D. M., V. N. J., C. E. Schutt, R. A. Pascal-Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7291.
- [187] K. Tazaki, *Earth Sci.* **1994**, *48*, 395.
- [188] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [189] K. F. Lang, I. Eigen, *Fortschr. chem. Forschung* **1966**, *7*, 172.
- [190] K. F. Lang, I. Eigen, *Fortschr. chem. Forschung* **1967**, *8*, 91.
- [191] R. F. Sullivan, M. M. Boduszynski, J. C. Fetzer, *Energy Fuels* **1989**, *3*, 603.
- [192] M. Müller, F. Morgenroth, U. Scherf, T. Soczka-Guth, G. Klärner, K. Müllen, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1997**, *355*, 715.
- [193] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1604.
- [194] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 1.
- [195] W. Hendel, Z. H. Khan, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1127.
- [196] L. F. Fieser, *Organic Experiments*, Boston, **1964**.
- [197] L. Przybilla, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **2000**.
- [198] P. Kovacic, C. Wu, *J. Polymer Sci.* **1960**, *47*, 45.
- [199] P. Kovacic, A. Kyriakis, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 467.
- [200] P. Kovacic, A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 454.
- [201] P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1864.
- [202] P. Kovacic, L.-C. Hsu, *J. Polym. Sci.* **1966**, *4*, 5.
- [203] J. G. Speight, P. Kovacic, F. W. Koch, *Macromol. Rev.* **1971**, *5*, 295.
- [204] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357.
- [205] M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem Int. Ed.* **1995**, *34*, 1583.
- [206] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768.
- [207] V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem Int. Ed.* **1998**, *37*, 2696.
- [208] A. Halleux, R. H. Martin, G. S. D. King, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 1177.
- [209] J. D. Brand, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **1999**.
-

Zur Publikation vorgesehene Ergebnisse der Arbeit

- [1] N. Khelfallah, Ch. Hampel, M. Klapper, K. Müllen: “Atom Transfer Radical Polymerization Using Hyperbranched Polymers as Initiator“
- [2] T. Marek, Ch. Hampel, A.Vértes, M. Klapper, K. Müllen: “Free-Volume Distribution of Hyperbranched Polyphenylenes Studied by Positron Lifetime Measurements”
- [3] T. Weil, Ch. Hampel, D. Grebel-Koehler, E. Reuther, K. Müllen: “Dendritic Encapsulation of Redox Active Functions by Rigid Dendrons“
- [4] S. Loi, Ch. Hampel, U.-M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen: “Self-Assembly of Alkyl Substituted Polyphenylene Dendrimers with Triphenylamine Core on Graphite”

Teilnahme an Tagungen und Workshops

- [1] U.-M. Wiesler, K. Saalwächter, A. Berresheim, M. Wind, F. Dötz, V. Sinigersky, Ch. Hampel, T. Weil, V.-M. Graubner, M. Wagner, R. Graf, M. Wilhelm, H.W. Spiess, K. Müllen: “*Recent Advances in the Synthesis and Characterization of Polyphenylene Dendrimers*“, MPI-Tagung, Naurod, Mai 1999 (Poster)
- [2] U.-M. Wiesler, Ch. Hampel, T. Weil, A.J. Berresheim, K. Müllen: “*Functionalized Polyphenylene Dendrimers for Chemical Applications*”, 1st International Dendrimer Symposium, Frankfurt/Main, 03.-05.10.1999 (Poster)
- [3] T. Weil, U.-M. Wiesler, Ch. Hampel, D. Grebel-Koehler, V.-M. Graubner, R. Bauer, A. J. Berresheim, K. Müllen: “*Polyphenylene Dendrimers - From Synthesis to Applications*”; MPI-Tagung, Naurod, Mai 2000 (Poster)
- [4] Ch. Hampel, T. Weil, K. Müllen: “*Polyphenylene Dendrimers with Redox-Active Units*“, ESF Tutorial on Molecular Magnets „Theoretical Approaches to Molecular Magnetism“, Wien (Österreich) , 21.-26.11.2000 (Poster)