

Polyphenylen-Dendrimere

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

vorgelegt von

Alexander Josef Berresheim
geb. in Grevenbroich

Mainz 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 4. August 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis Juni 2000 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

Herrn Professor Dr. K. M. danke ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, sein stetes Interesse an ihrem Fortgang sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Es gibt keinen besseren Lehrmeister als die Tatsachen

Amintore Fanfani

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Verzweigte und nicht-verzweigte Polymere	2
1.2	Dendrimere: monodisperse, dreidimensionale Makromoleküle zwischen Oligomer und Polymer	4
1.2.1	Definition eines Dendrimers	4
1.2.2	Die grundlegenden Syntheseprinzipien.....	5
1.2.3	Kohlenwasserstoffdendrimere.....	10
1.3	Einflüsse auf die Form und Größe der Dendrimere	14
1.3.1	Theorien zum Wachstum der Dendrimere	14
1.3.2	Einflüsse auf die Form der Dendrimere	16
1.4	Anmerkungen zur Nomenklatur der Dendrimere.....	17
1.5	Motivation und Zielsetzung.....	19
2	Hauptteil.....	22
2.1	Synthese der Verzweigungsbausteine und Kerne.....	26
2.1.1	Aufbau zweier Verzweigungsbausteine mit erhöhter Multiplizität	26
2.1.1.1	Der neue A ₄ B-Baustein in der Synthese von Polyphenylen-Dendrimern	26
2.1.1.2	Synthese eines Verzweigungsbausteins mit der Multiplizität „sechs“	27
2.1.2	Synthese der verschiedenen Kerne, die in der Synthese der Polyphenylen- Dendrimere verwendet wurden	30
2.2	Synthese neuartiger Dendrimere mit der Multiplizität „zwei“ in den Verzweigungsbausteinen.....	35
2.2.1	Synthese der vierten Generation des auf dem 3,3',5,5'-Biphenylkern 32 basierenden Dendrimers	35
2.2.1.1	Anmerkungen zur Charakterisierung von 83 und 84	42
2.2.2	Die Synthese eines Dendrimers das 1,4-Diethinylbenzol (76b) zum Kern hat...43	
2.2.2.1	Anmerkung zur Charakterisierung von 87-89	47
2.2.3	Die Synthese eines Dendrimers, basierend auf 1,3,5-Triethinylbenzol (77b) als Kern.....	50
2.2.3.1	Anmerkungen zur Charakterisierung von 91 und 92	51
2.2.4	Synthese eines Dendrimers, das auf 1,2,3,4,5,6-Hexa-(4-ethinylphenyl)- benzol (80b) als Kern beruht.....	54
2.2.4.1	Anmerkungen zur Charakterisierung von 93 und 94	57
2.3	Synthese verschiedener Dendrimere mit der Multiplizität „vier“	59
2.3.1	Synthese der dritten Generation eines Dendrimers, dessen Verzweigungsbausteine die Multiplizität „vier“ besitzen.....	59

2.3.2	Synthese zweier Dendrimere in denen sowohl die Kerne als auch der Verzweigungsbaustein eine Multiplizität von „vier“ besitzen.....	62
2.3.2.1	Anmerkungen zur Charakterisierung von 99-102	64
2.3.3	Synthese von HPB-G2-A ₄ B-uns. (104b).....	68
2.4	Charakterisierung der Polyphenylen-Dendrimere.....	73
2.4.1	Transmissions-Elektronenmikroskopische Untersuchungen an BiPh-G4-A ₂ B-uns. (84b).....	73
2.4.2	Lösungsmittelinkorporation in der Festphase.....	76
2.4.3	Molekülmechanik- und Moleküldynamikrechnungen.....	85
2.4.3.1	Modelle der ersten vier Generationen des auf dem Biphenylkern 32 beruhenden Dendrimers.....	86
2.4.3.2	Tr-G1-A ₂ B-uns. (91c) und Tr-G2-A ₂ B-uns. (92c).....	95
2.4.3.3	Biph-G2-A ₄ B-uns. (100b).....	99
2.4.3.4	Vergleich der verschiedenen Dendrimere untereinander.....	102
2.4.4	Kristallstruktur des bis dato größten kristallisierten Oligophenylens.....	113
2.5	Synthese ausgedehnter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.....	118
2.5.1	Versuche zur Optimierung der Synthese großer PAKs an C ₂₂₂ H ₄₂ (120).....	123
2.5.2	Versuche zur Synthese des PAKs C ₃₀₆ H ₅₀ (122).....	132
2.6	Zusammenfassung.....	139
3.	Experimenteller Teil.....	146
3.1	Allgemeines.....	146
3.2	Synthesen.....	148
3.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	148
3.2.2	Spezifische Arbeitsvorschriften.....	150
3.2.3	Kristallstrukturuntersuchung.....	229
4	Literaturverzeichnis.....	235

1 Einleitung

Die Synthese von stark verzweigten Polymeren ist fast so alt wie die präparative organische Chemie selbst. Nach Meinung der damaligen Chemiker handelte es sich jedoch eher um lästige Nebenreaktionen, deren Produkte sich zusammen mit den unverzweigten Polymeren als Rückstände in den Destillen sammelten.¹ Nach den ersten Arbeiten in der Mitte des 19. Jahrhunderts dauerte es noch weit über hundert Jahre, bis Vögtle *et al.* im Jahre 1978 erstmals ein stark verzweigtes Makromolekül vorstellten.² Hierbei handelte es sich um ein im Idealfall monodisperses Polyamin mit einer relativ regelmäßigen Struktur. Zwei Jahre später ließen sich Denkewalter *et al.* ein auf Lysin basierendes, hoch verzweigtes Polymer patentieren.³⁻⁵ Die ersten wirklichen Dendrimere - im heutigen Sinne - wurden im Jahre 1985 von Tomalia⁶ und Newkome⁷ beschrieben. In der Literatur gibt es mehrere Vorschläge, wie diese Moleküle benannt werden sollten. So verwendeten unter anderem Newkome *et al.* den Namen Arborols,⁷ Bochkov *et al.* die Bezeichnung Cascadols.⁸ Neben dem Begriff der Starbust Polymere setzte sich jedoch der von Tomalia verwendete Ausdruck „Dendrimere“ durch.⁶ Unter Dendrimeren (griech.: dendron = Baum) versteht man dreidimensionale, stark verzweigte, jedoch nicht vernetzte Makromoleküle. Bei ihnen werden, von einem Kern ausgehend, schrittweise mindestens zwei Monomere schalenförmig an jedes bereits gebundene Monomer angeknüpft. Dadurch wächst die Zahl der Endgruppen exponentiell an, und es entsteht im Idealfall eine kugelförmige Struktur.⁹ Die einzelnen Schalen entstehen durch Wachstumsschritte und werden auch als Generationen bezeichnet.

Inzwischen ist die Dendrimerchemie wesentlich fortgeschritten, und es existieren einige tausend Artikel, die diese Thematik zur Grundlage haben. Stark verzweigte oder baumartige Moleküle haben das Interesse von Chemikern unterschiedlicher Fachrichtungen geweckt, da sie den Weg zu neuen Materialien öffnen. Diese verfügen oftmals über einzigartige Eigenschaften, die wiederum eine Vielzahl von Anwendungen ermöglichen. Es handelt sich bei Dendrimeren um eines der Verbindungsstücke zwischen kleinen organischen Molekülen und großen Makromolekülen mit Molekulargewichten von einigen 10.000 oder 100.000 Da.¹⁰ Wegen ihrer Größe, die zumeist im Nanometerbereich liegt, scheinen sie die idealen Bausteine für molekulare Architekturen und Anordnungen zu sein, die in diesem Größenbereich liegen.¹¹

Von zentraler Bedeutung bei vielen potentiellen Anwendungen von Makromolekülen ist ihre physikalische und chemische Stabilität. So sollte z. B. ein Dendrimer, das als Träger eines Katalysators verwendet wird, in der katalysierten Reaktion nicht selber angegriffen werden.

Eine Gruppe von Verbindungen, die diese Eigenschaften besitzen, sind die Polyphenylene. Die Bedingungen, die eine Substitution an einem der Ringe bewirken, sind relativ drastisch. Außerdem liegt die Zersetzungstemperatur von unsubstituierten Polyphenylenen bei über 500 °C. Der Nachteil der konventionellen Polyphenylene liegt jedoch in der rapiden Abnahme der Löslichkeit bei zunehmender Kettenlänge. Dieses Problem sollte sich aber durch eine Erhöhung der Freiheitsgerade innerhalb des Makromoleküls, wie es bei Dendrimeren der Fall ist, verringern lassen. Das erste Dendrimer dieser Art stellten Miller und Neenan im Jahre 1990 vor.¹²⁻¹⁴ Hierbei handelt es sich um ein System, das auf 1,3,5-verknüpften Benzolringen basiert. Das einzige weitere bekannte Polyphenylen-Dendrimer ist das von unserem Arbeitskreis erstmals im Jahre 1997 vorgestellte System, das aus Tetraphenylbenzoleinheiten besteht.¹⁵

1.1 Verzweigte und nicht-verzweigte Polymere

Die Existenz von Polymeren war im Prinzip schon über hundert Jahre bekannt. Aber erst Hermann Staudinger erkannte um das Jahr 1920, dass es sich hierbei um ein Makromolekül handelt, das aus vielen kovalent verbundenen Monomeren besteht. Er gilt daher als Begründer der Polymerchemie.^{1,16} Ursprünglich benannte man mit Polymeren jedes Makromolekül, das aus sich wiederholenden Untereinheiten besteht. Laut IUPAC bezeichnet man hiermit jedoch eine Substanz, die aus einer Vielzahl von Molekülen aufgebaut ist, in der eine oder mehrere Arten von Atomen oder Atomgruppierungen wiederholt aneinander gereiht sind. Außerdem sind die verschiedenen großen Makromoleküle eines Polymers aus so vielen Untereinheiten aufgebaut, dass geringfügige Schwankungen in der Kettenlänge keinen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften haben.⁹ Generell ist dies ab molaren Massen von 10000 g mol⁻¹ der Fall. Sollte sich eine geringfügige Änderung der Kettenlänge doch auf die Eigenschaften auswirken, so spricht man von Oligomeren.⁹ Durch diese etwas vage Definition ergibt sich ein breiter Grenzbereich, in dem die meisten Dendrimere zu finden sind.

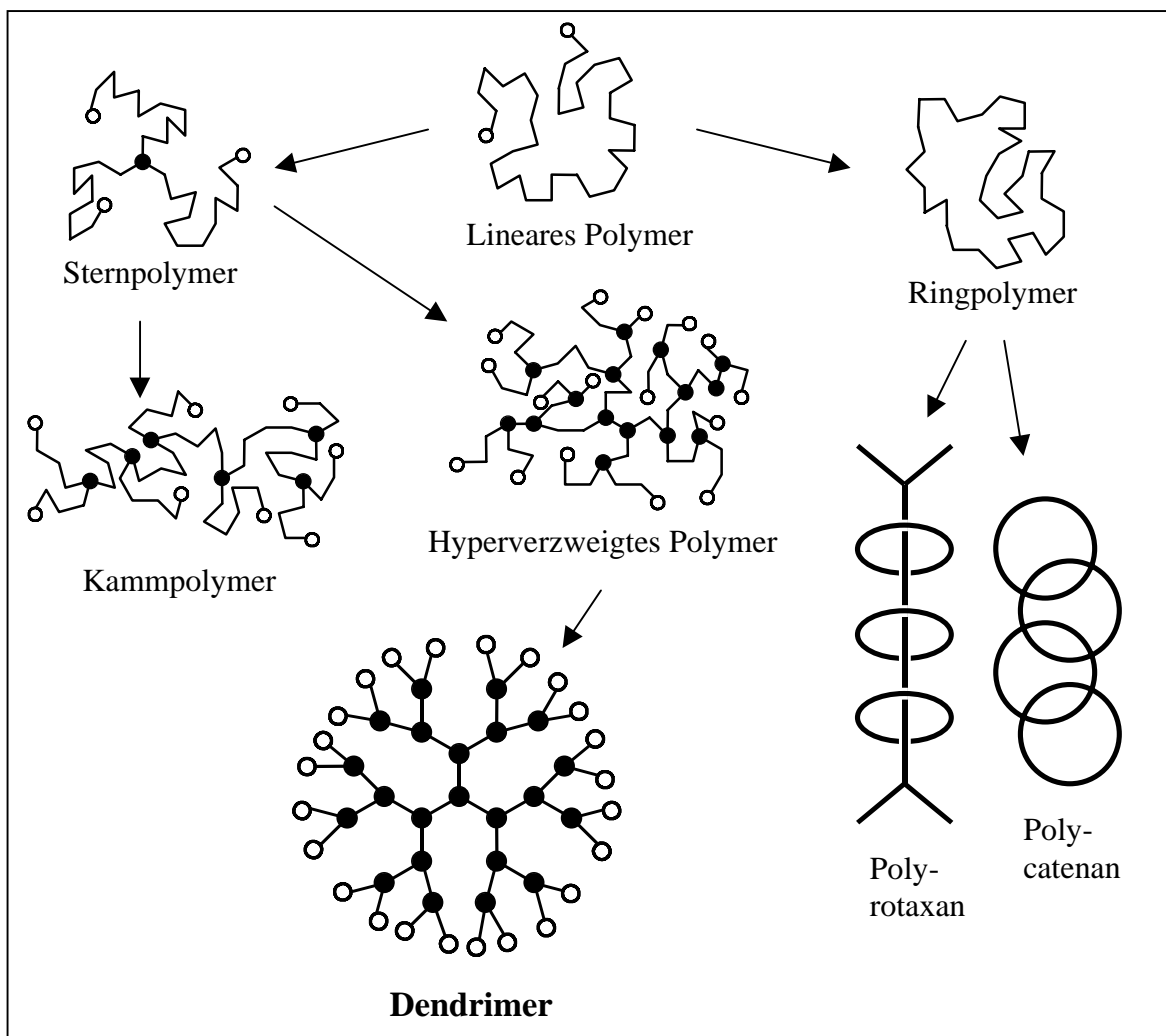


Abbildung 1: Zweidimensionale Darstellung verschiedener Polymerarchitekturen. Ein • hebt eine Stelle, an der sich das Polymer verzweigt, hervor; ein ○ steht für eine Endgruppe.

Die obige Definition sagt allerdings nichts über die Art der Anordnung der einzelnen Wiederholungseinheiten aus. Wie in Abbildung 1 dargestellt, gibt es daher eine Vielzahl von Molekülarchitekturen, die unter den Sammelbegriff „Polymer“ fallen. Man kann sie in drei Gruppen einteilen: lineare (und Ringpolymere), verzweigte Polymere und vernetzte Polymere. Die einfachste Form der Polymere, die linearen Polymere, besteht dabei aus einer einfachen Aneinanderreihung der einzelnen Monomere. Man kann die Ringpolymere zu dieser Gruppe hinzurechnen, da es sich lediglich um lineare Polymere handelt, deren Enden miteinander verknüpft sind. Hierdurch ergeben sich weitere Untereinheiten wie die aus ineinander verschlungenen Ringen bestehenden Polycatenane oder die auf einem linearen Polymer aufgereihten Polyrotaxane. Vor allem bei den Polycatenanen darf dabei zwischen den einzelnen Ringen, wie zwischen den Gliedern einer Kette, keine feste

Bindung bestehen. Weitere Unterarten bilden die Polymerhohlkugeln und die Röhrenpolymere sowie die Fullerene und die Buckytubes.

Bei den vernetzten Polymeren handelt es sich um eine Vielzahl einzelner Polymerketten, von denen jede an mindestens zwei Stellen mit benachbarten Ketten verknüpft sind. Im Idealfall sind alle Maschen des Netzes gleich groß, und es gibt keine losen Enden, Knoten, Schlingen oder Verschlaufungen.

Auch die dritte Gruppe von Polymeren, die verzweigten Polymere, kann man in mehrere Untergruppen aufteilen: zum einen die Kammpolymere, bei denen von einem Rückgrat einzelne Oligomere oder Polymere abzweigen, zum anderen die Sternpolymere, bei denen mindestens drei Polymerketten an einem Kern miteinander verknüpft sind. Verzweigen sich diese Polymere weiter, spricht man von hyperverzweigten Polymeren. Ist die Verzweigung regelmäßig und wachsen aus allen angeknüpften Monomeren exakt dieselbe Anzahl von weiteren identischen Zweigen, so spricht man von Dendrimeren.

1.2 Dendrimere: monodisperse, dreidimensionale Makromoleküle zwischen Oligomer und Polymer

Die Idee zur Entwicklung der Dendrimere kann im Prinzip auf die theoretischen Arbeiten von Flory über dreidimensionale Polymere Anfang der vierziger Jahre dieses Jahrhunderts zurückgeführt werden.¹⁷⁻²⁰ Man muss jedoch hinzufügen, dass es sich dabei um Systeme handelte, die man heute als hyperverzweigte Polymere bezeichnet. Dendrimere können als Spezialfall dieser Makromoleküle angesehen werden. Jedoch erst 40 Jahre später stellten Vögtle *et al.* im Jahre 1978 zum ersten Mal ihre Versuche zum Aufbau eines monodispersen, strukturtreuen, verzweigten Polymers in Form eines Nitril-terminierten Polyamines vor.²

1.2.1 Definition eines Dendrimers

Dendrimere bestehen generell aus zwei Komponenten: einem Kern und den einzelnen Zweigen, auch Dendrone genannt. Die Dendrone zeichnen sich dadurch aus, dass jeder Monomerbaustein mit mindestens drei weiteren Bausteinen verknüpft ist, wodurch sich die Verzweigung ergibt. Ein Monomer besitzt daher zwei verschiedene, aber komplementäre Arten von funktionellen Gruppen A und B. Damit eine Verzweigung möglich wird,

müssen mindestens zwei A-Gruppen bei nur einer B-Gruppe vorhanden sein. Um ein monodisperses Produkt mit einer definierten Struktur zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, dass bei jeder Wachstumsreaktion alle involvierten A-Gruppen umgesetzt werden. Ansonsten kommt es zu einem Fehlwachstum. Daher werden Dendrimere schrittweise aufgebaut, wobei mit jedem Schritt eine neue Schale oder Generation entsteht. Die am Monomer befindlichen komplementären Gruppen, die nicht an der Reaktion teilnehmen, müssen deaktiviert werden. Sollen zum Beispiel die B-Gruppen der Monomere mit den A-Funktionen des Dendrimers verknüpft werden, müssen die A-Funktionen der Monomere von der Reaktion ausgeschlossen werden. Für die Synthese eines perfekten Dendrimers sind daher zwei Reaktionen nötig: zum Ersten die Aktivierung der zum Wachstum benötigten funktionellen Gruppen, zum Zweiten der eigentliche Wachstumsschritt, in dem die neuen Monomere angelagert werden.

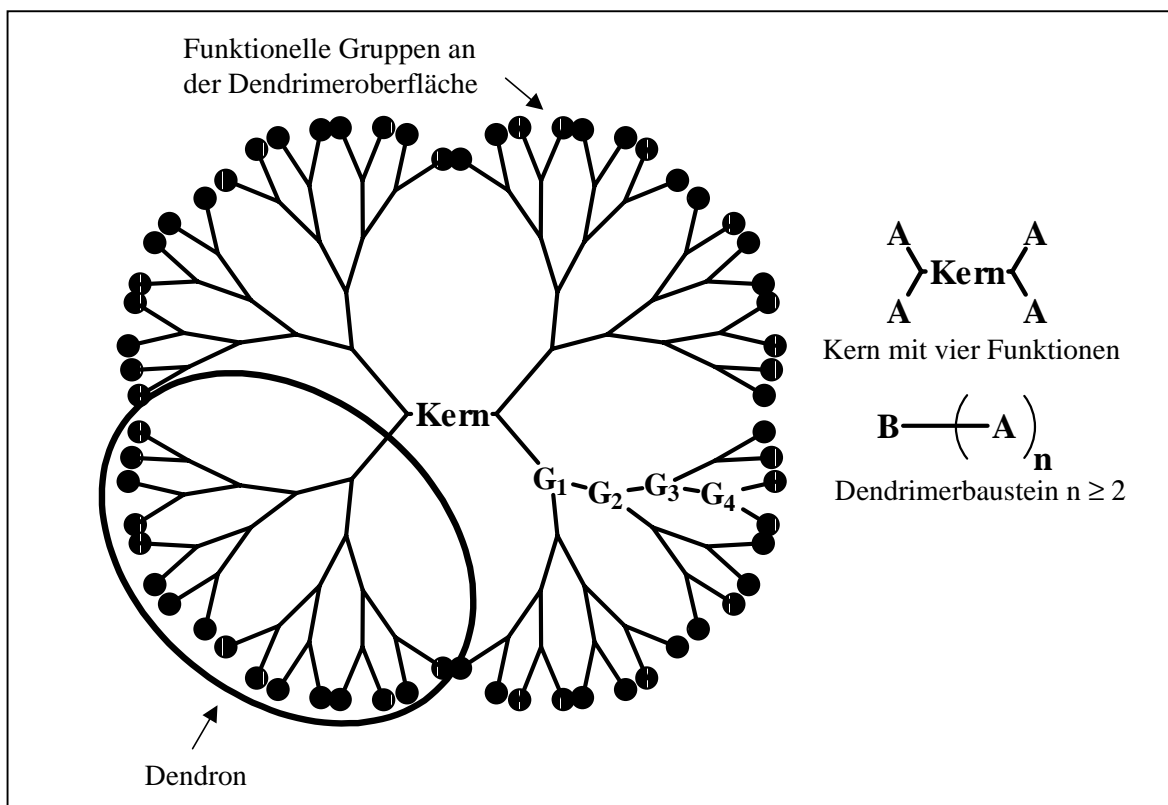
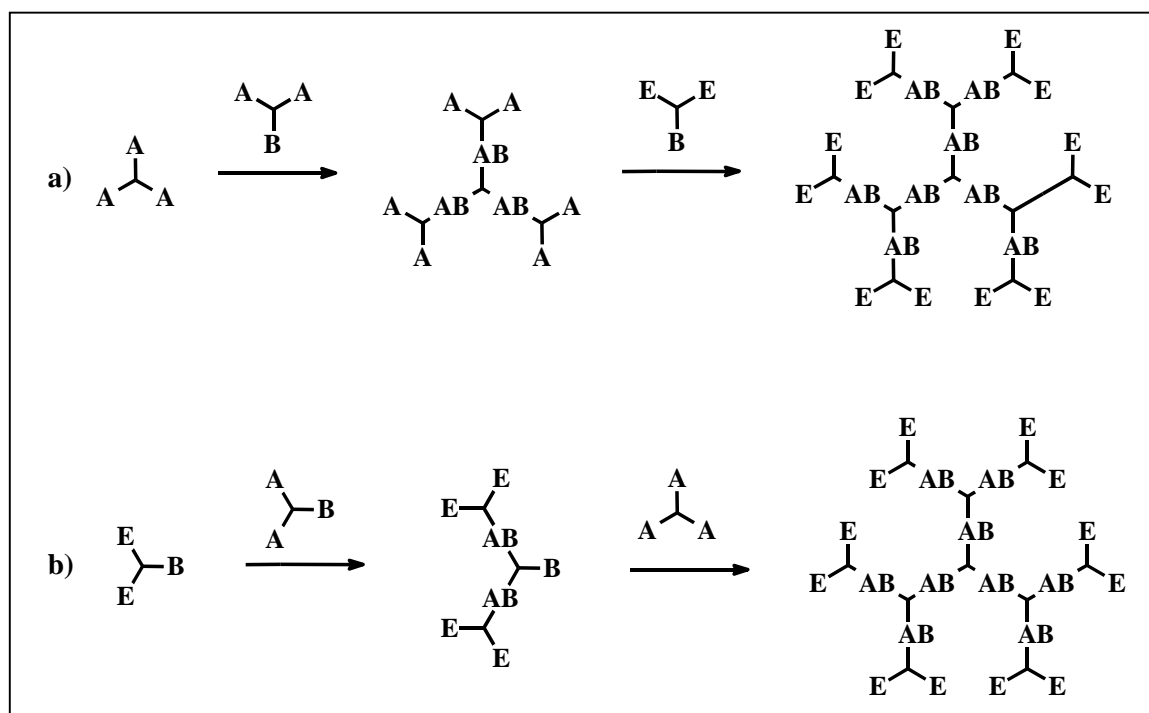


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Dendrimers der vierten Generation sowie des Kerns und des Dendrimerbausteins

1.2.2 Die grundlegenden Syntheseprinzipien

Bedingt durch den oben beschriebenen Aufbau der Dendrimere kann man zwei Syntheseprinzipien unterscheiden. In einem Fall wird der Dendrimerkern mit den

Verzweigungsbausteinen schrittweise umgesetzt, wobei sich das Dendrimmer um jeweils eine Generation vergrößert. Dabei wachsen die funktionellen Gruppen an der Oberfläche exponential an (siehe Schema 1). Dieses Prinzip wird auch als divergente Synthese bezeichnet. Im zweiten Fall beginnt man mit der Oberfläche und baut die einzelnen Zweige rückwärts auf. Bei jedem Schritt werden zwei kleinere Zweige mit einem Verzweigungsbaustein verbunden, und so entsteht ein neuer größerer Zweig. Im letzten Schritt werden die einzelnen Zweige dann mit dem Kern verknüpft, und es entsteht das endgültige Dendrimmer (siehe Schema 1). Die Anzahl der funktionellen Gruppen pro Zweig bleibt dabei konstant bei „eins“. Allerdings verdoppelt sich das Volumen des Zweiges mit jedem Schritt. Man spricht in diesem Fall von einer konvergenten Synthese. Im Prinzip kann man mittels beider Methoden zum selben Endprodukt gelangen. Doch zeigen beide Methoden in synthetischer Hinsicht einige Vor- und Nachteile.



Schema 1: a) Prinzip der divergenten Synthese, b) Prinzip der konvergenten Synthese. A und B stehen für die beiden in der Dendrimersynthese notwendigen funktionellen Gruppen, E für die Terminale- oder Endgruppe.

Der größte Nachteil der divergenten Synthese ist die Notwendigkeit einer Wachstumsreaktion, die mit hohen Ausbeuten verläuft. Sollte die Verknüpfung von A und B in Schema 1a) nur mit einer Ausbeute von 95 % verlaufen, so würde dies bedeuten, dass die Synthese der zweiten Generation maximal mit einer Ausbeute von $0,95^2 * 100 \% = 90,25 \%$ verlaufen könnte. Im Fall der dritten Generation wären es nur noch 85,74 %. Um daher von einem tatsächlich monodispersen Dendrimmer zu sprechen, ist es nötig, eine

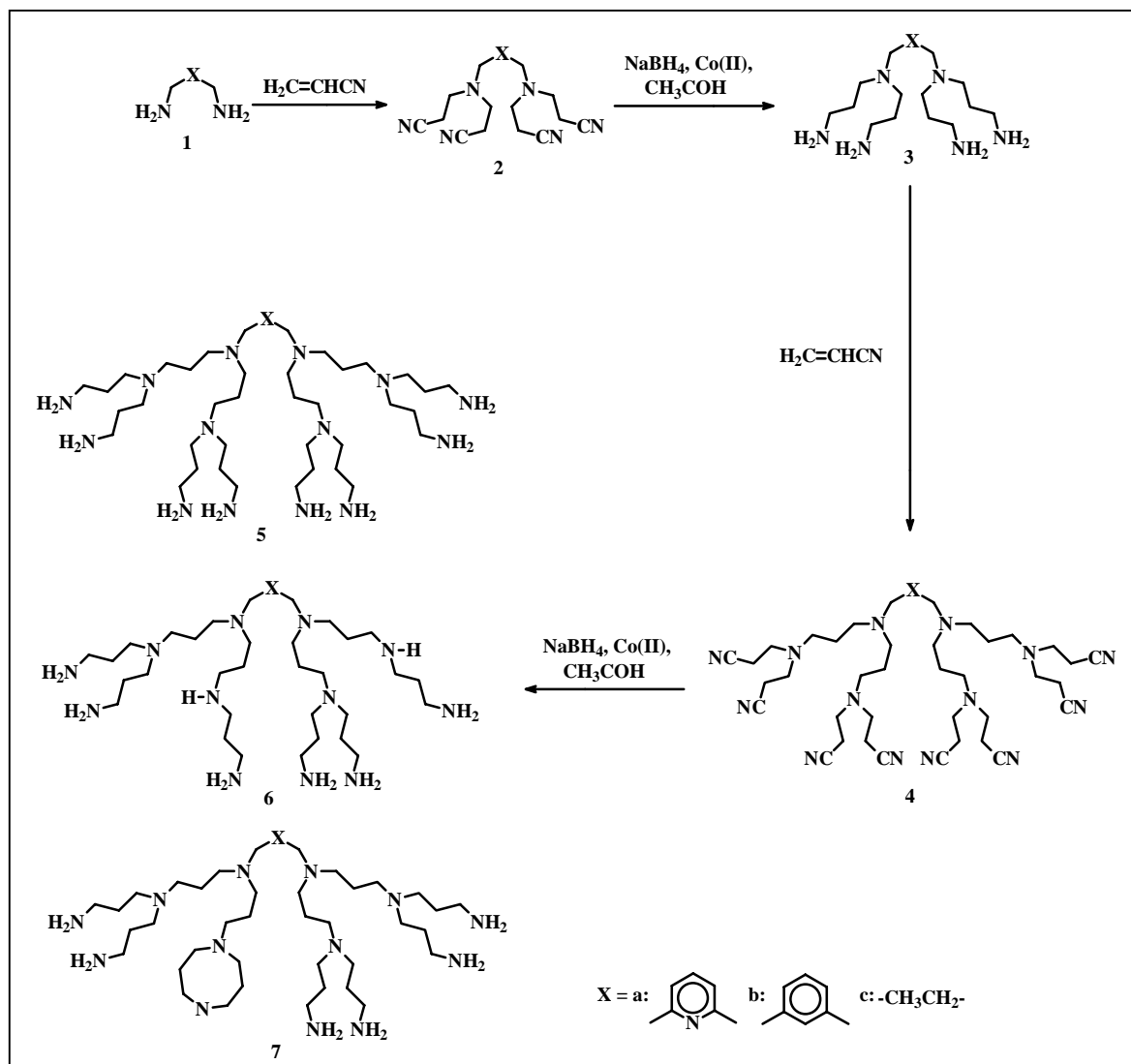
Wachstumsreaktion zu verwenden, die nahezu 100 %ige Ausbeuten liefert. Hierin liegt ein Vorteil der konvergenten Synthese, bei der in jedem Wachstumsschritt lediglich zwei A-Gruppen mit zwei B-Gruppen reagieren müssen. Dadurch ist es relativ einfach, ein monodisperses Dendrimer zu synthetisieren. Allerdings spielt die Sterik in diesem Fall eine große Rolle. Je größer die Zweige werden, desto schwieriger wird es, für den neu hinzukommenden Baustein die funktionelle Gruppe zu „finden“. Im Extremfall kann es dabei vorkommen, dass sich die einzelnen Zweige aus eben diesem Grund nicht mehr mit dem Kern kuppeln lassen. Im Fall der divergenten Synthese spielt dieses sterische Problem jedoch eine untergeordnete Rolle. Die funktionellen Gruppen des Dendrimers befinden sich meist gleichmäßig verteilt an der Oberfläche des Moleküls, so dass sie für die Monomerbausteine gut zugänglich sind.

Ein weiterer Vorteil der konvergenten Synthese besteht in der Möglichkeit, verschiedene Dendrone an einen Kern zu kuppeln, um so ein multifunktionales Dendrimer mit verschiedenen E-Gruppen zu erhalten. Im Falle des divergenten Ansatzes sind monodisperse, einheitlich bifunktionelle Dendrimere nicht synthetisierbar. Man kann daher sagen, dass bei der Synthese kleinerer Dendrimere mit verschiedenen funktionellen Gruppen die konvergente Synthese vorteilhafter erscheint, jedoch sollte bei der Synthese sehr ausgedehnter Moleküle die divergente Methode verwendet werden.

Die ersten publizierten Dendrimersynthesen basierten alle auf der divergenten Methode. Im Fall von Vögtle traten dabei auch gleich die o.g. Probleme (Schema 2) auf.² Um einen weiteren Wachstumsschritt vorzubereiten, wurden die Endgruppen durch Reduktion aktiviert. Dabei wurde aber ein Teil der tertiären Amine gespalten (Verbindung **6**, Schema 2), und ein anderer Teil bildete cyclische Strukturen (Struktur **7**, Schema 2). Es war daher nicht möglich, ein monodisperses Dendrimer mit mehr als acht Nitrilgruppen, d.h. der zweiten Generation, herzustellen. Es handelt sich hier um ein Problem der Optimierung der Reaktionsbedingungen. Durch eine Variation der Reduktionsbedingungen - unter Verwendung von Wasserstoff und einem Raney-Kobalt-Katalysator - gelang es Meijer und de Brabander-van den Berg diesen Schritt so zu verbessern, dass die Synthese der sechsten Generation dieses Dendrimers mit 128 Endgruppen möglich war.²¹

Die ersten größeren Strukturen, die man als Dendrimere bezeichnen kann, wurden Mitte der achtziger Jahre von Tomalia *et al.* bzw. Newkome *et al.* erstmals beschrieben. Im ersten Fall handelt es sich dabei um ein Polyamin, das jedoch zusätzlich über ein sekundäres Amid verfügt.^{6,22} Im ersten Schritt werden daher zwei Methylpropenoat Moleküle an ein primäres Amin angelagert und der Ester mit 1,2-Diaminoethan amidisiert,

so dass erneut ein Molekül entsteht, das mit mehreren Aminogruppen funktionalisiert ist. Dieses Poly(amidoamin) wurde von Tomalia als PAMAM oder Starburst Polymer bezeichnet.

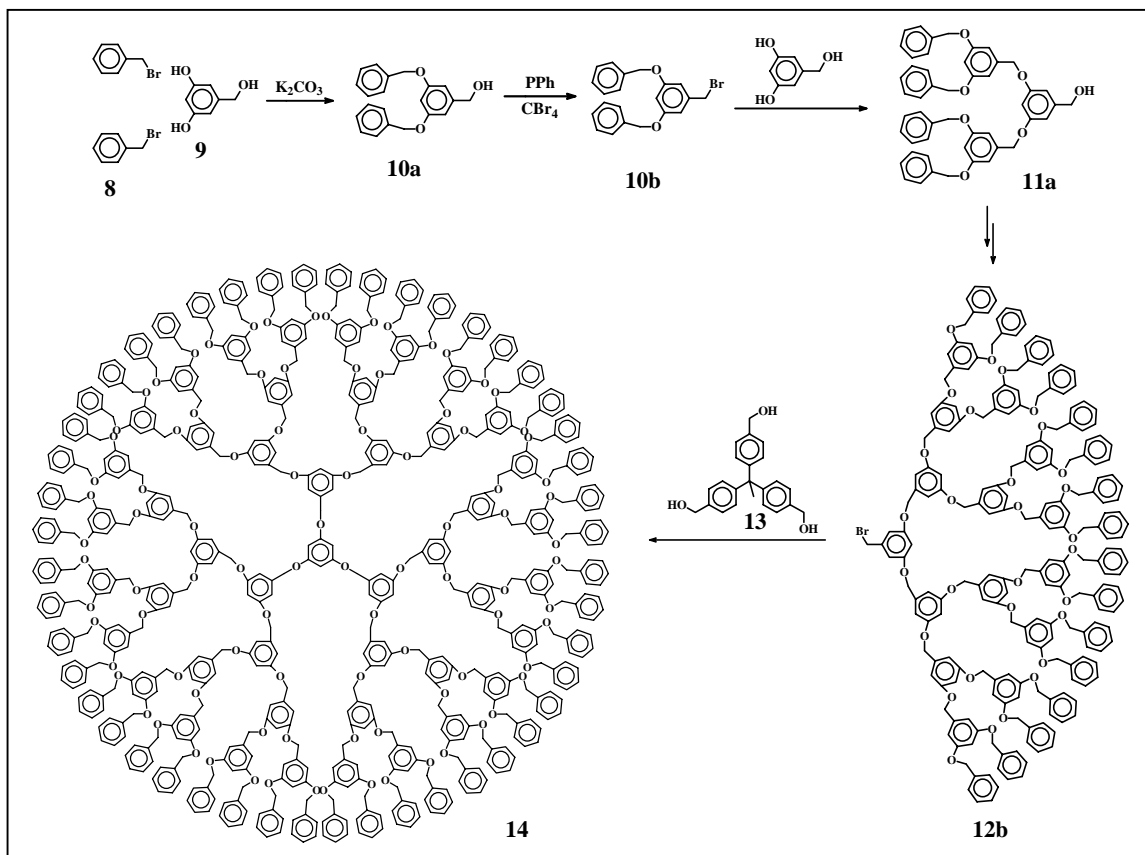


Schema 2: Das von Vögtle *et al.* 1978 eingeführte erste Dendrimer. Im Fall der Reduktion der zweiten Generation ist das Problem der Abspaltung (6) bzw. Cyclenbildung (7) und somit Verlust der Monodispersität dargestellt.

Newkome verwendete zwei alternierende Monomere.⁷ Zuerst wurde ein am Dendrimer befindliches Tosylat mit einem mit drei Estern substituierten Natrium-*tert*-butylat umgesetzt. Im zweiten Schritt wurde der Ester mit einem dreifachen Alkoholderivat von *tert*-Butylamin amidisiert. Nach Umwandlung der Alkohole in die entsprechenden Tosylate beginnt das Reaktionsprotokoll von neuem.

Die ersten konvergent hergestellten Dendrimere wurden im Jahre 1989 von Fréchet *et al.*²³⁻²⁵ und im Jahre 1990 von Miller und Neenan¹² vorgestellt. Ersteres ist ein

Polyalkylarylether, bei letzterem handelt es sich um das erste reine Polyphenylen-Dendrimer.



Schema 3: Die von Fréchet und Hawker vorgestellte divergente Synthese eines dendritischen Polyalkylarylethers, die sie bis zur sechsten Generation durchführen konnten.²⁶ Aus zeichentechnischen Gründen ist jedoch nur **14**, die 4. Generation dargestellt.

Wenn man das Prinzip der Retro-Synthese, wie es in der Organik allgemein bekannt ist, auf die Dendrimere anwendet, kommt man automatisch zur konvergenten Synthese. Auf Grund der hohen Symmetrie dieser Makromoleküle sowie ihres Aufbaus aus einer Vielzahl von Wiederholungseinheiten führt die Retro-Synthese letztendlich zu den Kettenenden als Ausgangspunkt. Im Fall von Fréchet und Hawker handelt es sich bei dieser Endgruppe um ein Benzylbromid (**8**), von dem zwei mittels Williamsens Ethersynthese an ein 3,5-Dihydroxybenzylalkohol (**9**) Molekül geknüpft werden, wodurch die erste Generation des Dendrons entsteht. Durch die Umwandlung des Benzylalkohols in ein Bromid durch Triphenylphosphin und Tetrabromkohlenstoff wird das Dendron für die nächste Williamsens Ethersynthese aktiviert. Fréchet und Hawker gelang es auf diese Weise ein Dendron mit 64 Endgruppen herzustellen, welches nach Kupplung an 1,1,1-Tri(4-hydroxyphenyl)ethan ein Dendrimer der sechsten Generation ergibt.²⁶

1.2.3 Kohlenwasserstoffdendrimere

Die seit Beginn der Dendrimerchemie postulierten Anwendungsmöglichkeiten sind sehr weit gefächert. Sie reichen von der Chromatographie^{27,28} bis zu pharmazeutischen Anwendungen wie der Verwendung als Antigen²⁹ oder in der Gentherapie.³⁰ Dendrimere wurden ebenfalls in der Katalyse³¹⁻³³ und sogar in der Herstellung von Tinte und Toner^{34,35} eingesetzt. Es ist jedoch erstaunlich, dass bei dieser Vielzahl von Anwendungen, bei denen teilweise eine hohe Stabilität des Gerüsts wünschenswert ist, vor Miller und Neenan nie ein rein arylisches Dendrimer vorgestellt wurde.¹² Um diese Zeit begann jedoch ein gewisser Dendrimer-Boom, und es wurden eine Vielzahl auch reiner Kohlenwasserstoffdendrimere vorgestellt. Hierbei findet sich allerdings nur ein rein aliphatisches Makrosystem. Newkome *et al.* nutzten die Möglichkeit, ein endständiges Acetylen **17** an ein endständiges Halogenid **18** zu kuppeln, gefolgt von der Hydrierung der Dreifachbindung, wodurch ein reines Alkylsystem **19** entstand.³⁶⁻³⁸ Erwähnenswert ist auch die Herstellung des Verzweigungspunktes innerhalb des Monomers. Hierzu wird ein tertiäres Alkylnitrit **15** über eine radikalische Substitution in das Nitril **16** verwandelt, wodurch der für eine Verzweigung notwendige quaternäre Kohlenstoff entsteht. Durch die Substitution der Oberfläche dieses Dendrimers - von Newkome auch MicellanolTM genannt - mit Carboxylgruppen, konnte das Molekül wasserlöslich gemacht werden. Wie sich außerdem herausstellte, konnte dieses Micellanoatsalz in der wässrigen Lösung Gastmoleküle aufnehmen. Man kann daher in diesem Fall von einer unimolekularen Micelle sprechen.³⁹ In diesem Zusammenhang ist auch das Cyclopropansystem von de Meijere zu nennen.^{40,41} Hierbei handelt es sich um kleinere „Makromoleküle“ mit bis zu 21 Kohlenstoffatomen (z.B. **20**). Allerdings bestehen diese Moleküle ausschließlich aus Cyclopentanringen, d.h. dass alle inneren Kohlenstoffatome quaternär sind. Würde es gelingen, dieses System weiter wachsen zu lassen, käme man am Schluss zu einem neuen Kohlenstoffallotrop, das jedoch eine hohe interne Spannung aufweisen würde.

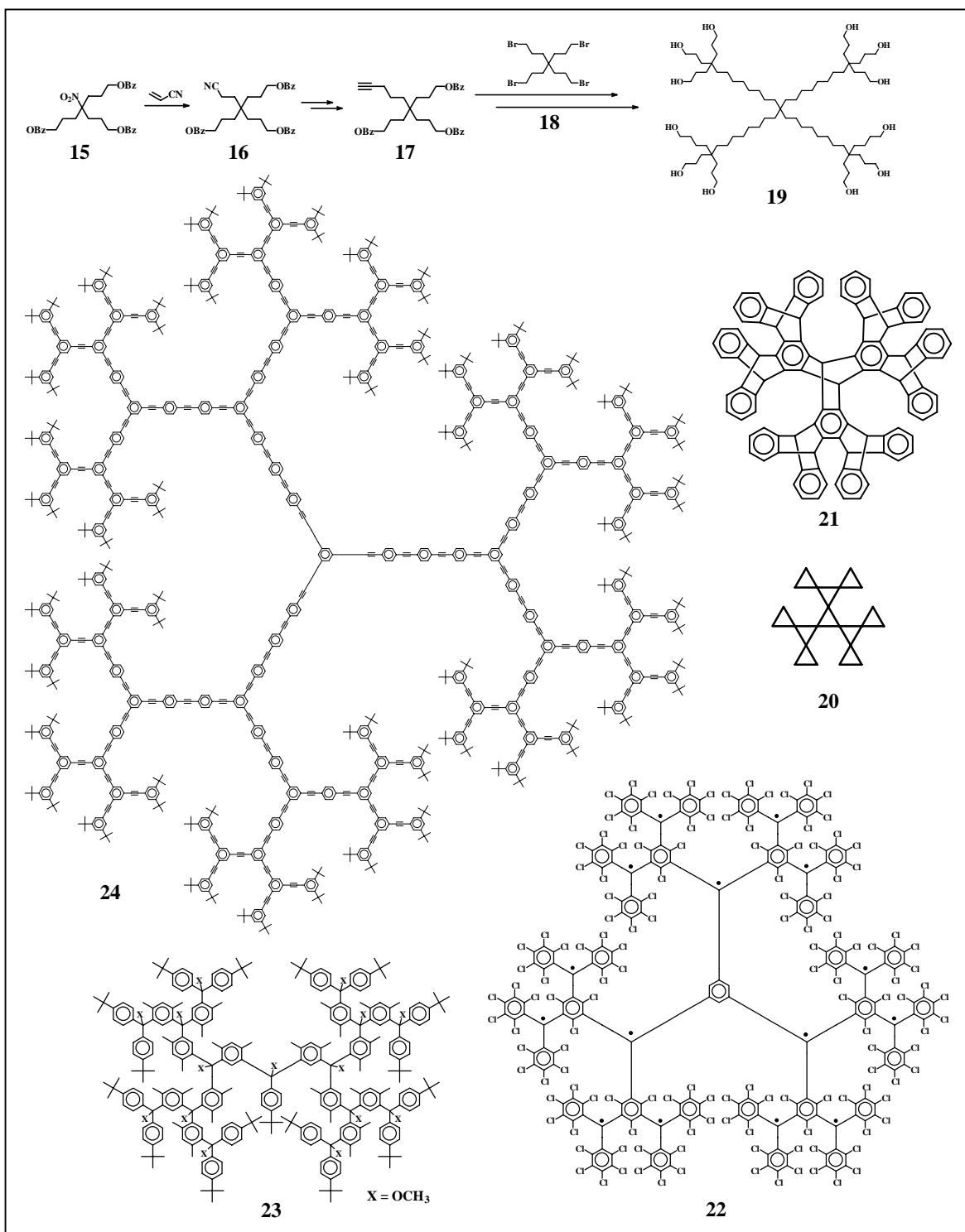
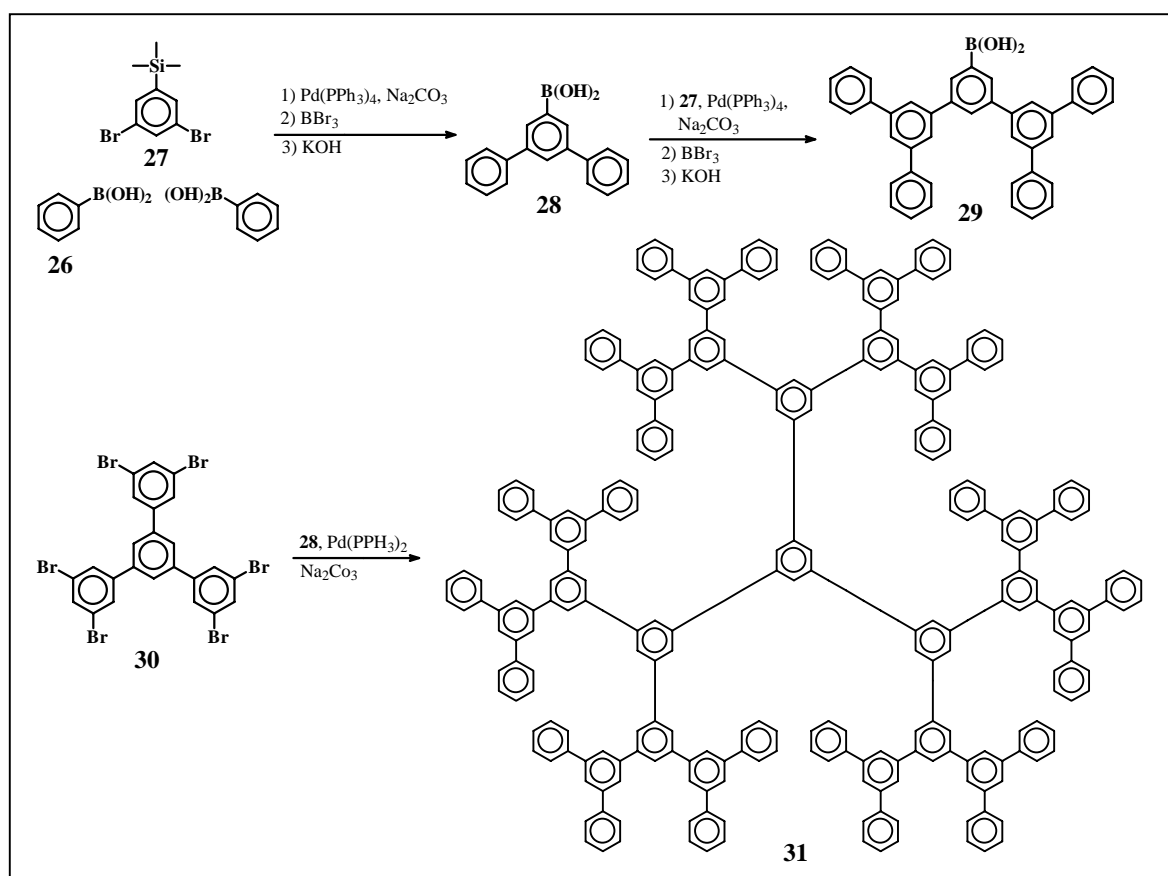


Abbildung 3: Verschiedene Kohlenwasserstoff Dendrimere: **15** bis **19** zeigen Newkomes Polyalkyldendrimere, **20** ist eines der Polycyclopropane von de Meijere, bei **21** handelt es sich um Hart's Iptycenes,⁴² **22** und **23** sind die von Veciana⁴³ bzw. Rajca⁴⁴ vorgestellten Polyradikale und ihre Vorläufer. **24** ist ein Dendrimer von Moore und Xu, bei dem durch die Wahl immer längerer Phenylethynyl-Spacer zwischen den Verzweigungseinheiten - je näher man von der Schale zum Kern kommt - im Inneren des Moleküls eine Art Hohlraum entsteht.⁴⁵

Neben einigen anderen aliphatisch-aromatisch gemischten Systemen, wie den „Iptycen“-Verbindungen (z.B. **21**) von Hart *et al.*^{42,46} oder den perchlorierten Polyradikalen von Veciana *et al.*^{43,47} (z.B. **22**) bzw. den perhydrierten Polyradikalvorläufern von Rajca *et al.*^{44,48} (z.B. **23**) sind vor allem die Aryl-Ethynyl-Dendrimere von Moore und Xu hervorzuheben.^{45,49} Diese Dendrimere, deren Aufbau auf der wiederholten Hagihara-Kupplung eines Acetylens mit einem Brom- oder Iodaromaten basiert, zeichnen sich durch ihre relativ hohe Strukturtreue aus. Außerdem war es möglich, sowohl 1,4-substituierte wie auch 1,3,5-substituierte Benzolringe einzusetzen, wodurch die Dichte des Systems an verschiedenen Stellen beliebig eingestellt werden konnte (z.B. **24**).



Schema 4: Synthese der vierten Generation des Miller und Neenan Dendrimers unter Zuhilfenahme sowohl der konvergenten Synthese von **29** sowie einer divergent hergestellten ersten Generation **30**.¹⁴

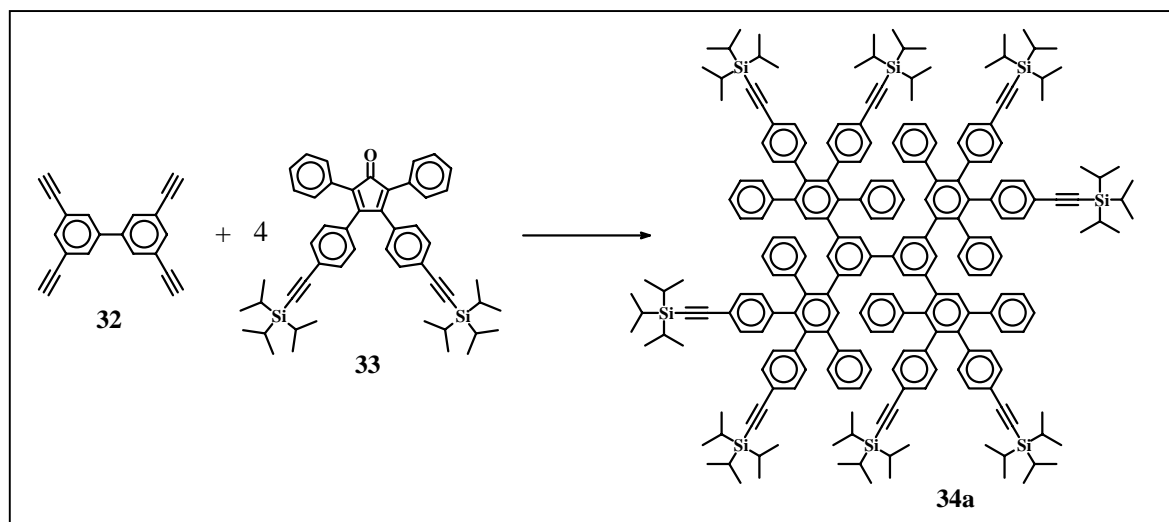
Eine weitere Gruppe der Kohlenwasserstoffdendrimere sind die bereits erwähnten reinen Polyphenylen-Dendrimere. Die Pionierarbeiten auf diesem Gebiet stammen von Miller und Neenan.¹²⁻¹⁴ Mit Hilfe einer wiederholten Suzuki-Kupplung gelang es ausgehend von der Boronsäure **26** und dem Bromaromaten **27**, ein Dendron der dritten Generation **29** sowie das entsprechende Dendrimer zu synthetisieren. Es war sogar möglich, das Dendron **28** an eine divergent hergestellte erste Generation **30** zu koppeln, wodurch man die vierte

Generation des Dendrimers **31** mit 46 Benzolringen gewann.¹⁴ Miller und Neenan verwendeten bei ihrer Synthese mehrere Reaktionstypen, unter anderem Grignard- und Nickel-katalysierte Kumada-Kupplungen. Wie sich aber an Modellverbindungen zeigte, war die Suzuki-Methode den anderen überlegen.¹⁴ Der Grund hierfür lag in dem hohen Maß an Nebenreaktionen bei Transmetallierungs-Reaktionen und Reduktionen von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen.

Durch die Verwendung von Pentafluorobrombenzol gelang sogar die Synthese der ersten drei Generationen mit einer fluorierten Oberfläche. Es zeigte sich jedoch, dass in diesem Fall die vorher hohe Löslichkeit nicht mehr vorhanden war. Im Fall der zweiten Generation dieses Dendrimers wurde daraufhin eine flache „pfannkuchenartige“ Struktur vermutet.^{13,14} Weitere Arbeiten zu den vollständig fluorierten Derivaten dieser Polyphenylen-Dendrimere wurden von Sakamoto *et al.* vorgestellt.⁵⁰ Unter Verwendung von 2,4,6-Trifluorphenylkupfer als Verzweigungsbaustein gelang ihnen ausgehend von 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trifluorbenzol die Synthese der ersten drei, vollständig fluorierten Generationen. Im Gegensatz zu den teilfluorierten Molekülen von Miller und Neenan waren sie in Chloroform und Tetrahydrofuran gut löslich. Auch konnte gezeigt werden, dass sie im Feststoff kristallin vorlagen.

Auch Kimura *et al.* verwendeten das Polyphenylen von Miller und Neenans als Zweige ihrer Metallodendrimere. Als Kern verwendeten sie zum einen Cobaltphthalocyanin, zum anderen Bis(terpyridin), das mit Ruthenium komplexiert wurde.^{51,52} Durch die Substitution mit Dendronen sollte die Aggregation der zentralen Komplexe miteinander verhindert werden. Es stellte sich heraus, dass dies in der dritten Generation auch der Fall war. Elektrochemische Untersuchungen zeigten, dass durch die Abschirmung des Kerns außerdem die Elektronentransfer-Prozesse verlangsamt wurden.

Das zweite System der Polyphenylen-Dendrimere wurde im Jahre 1997 von unserer Arbeitsgruppe vorgestellt. Hier beruht die Synthese auf der Diels-Alder-Reaktion eines Phenylacetylens (z.B. **32**) mit einem substituierten Tetraphenylcyclopentadienon (z.B. **33**), gefolgt von der Eliminierung eines Kohlenmonoxidmoleküls, wodurch die Reaktion irreversibel wird. Im Gegensatz zu der Synthese von Miller und Neenan ermöglicht sie einen viel schnelleren Aufbau einer Makrostruktur, da bei der Addition eines einzigen Tetraphenylcyclopentadienons nicht nur ein, sondern fünf Phenylringe hinzuaddiert werden.¹⁵



Schema 5: Synthese der ersten Generation des erstmals von F. Morgenroth beschriebenen Polyphenylen-Dendrimers.¹⁵

1.3 Einflüsse auf die Form und Größe der Dendrimere

1.3.1 Theorien zum Wachstum der Dendrimere

Es ist leicht zu erkennen, dass das Wachstum eines Dendrimers limitiert ist, wenn man bedenkt, dass die Anzahl der einzelnen Monomere exponentiell anwächst;⁵³⁻⁵⁶ dies ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$N(g) = a \cdot (v^g - 1) / (v - 1) \quad (1)$$

wobei $N(g)$ die Anzahl der Monomere in einem Dendrimer der Generation g ist. Bei a handelt es sich um die Anzahl der Zweige, die aus einem Kern wachsen, und v ist der Verzweigungsgrad des Monomers, d.h. die Anzahl der Unterzweige, die an einer Verzweigungsstelle entstehen. Da jedes Monomer ein Volumen V_M besitzt, muss ein Dendrimer, das aus $N(g)$ Monomeren besteht, folgende Mindestgröße V_{\min} besitzen:

$$V_{\min} = N(g) \cdot V_M = [a \cdot (v^g - 1) / (v - 1)] \cdot V_M \quad (2)$$

Der Radius eines Dendrimers, $r(g)$, wächst von Generation zu Generation linear. Das zur Verfügung stehende Volumen, V_v , vergrößert sich somit potentiell. Setzt man voraus, dass das Dendrimer sphärisch ist, beträgt das zur Verfügung stehende Volumen:

$$V_v = 4/3 \pi r(g)^3 \quad (3)$$

Dies bedeutet, dass V_v ab einer bestimmten Generation kleiner ist als V_{\min} . Daraus folgt, dass das Dendrimer von da an nicht mehr monodispers weiterwachsen kann.

Des Weiteren existieren noch andere Begrenzungen, bedingt durch limitierte Bewegungsmöglichkeiten innerhalb der Monomere sowie der Monomere untereinander. Zu diesem Thema sind parallel zur praktischen Dendrimerchemie zahlreiche Veröffentlichungen erschienen. Die erste hiervon stammte von de Gennes und Hervet.⁵³ Bei ihren Rechnungen zu Tomalias PAMAM setzten sie voraus, dass die Monomere in ausgestreckter Form vorliegen, wodurch sie bei ihren Berechnungen zu dem Schluss kamen, dass die einzelnen Verzweigungspunkte schalenartig um den Kern angeordnet sind und die Dichte des Dendrimers nach außen hin zunimmt. Spätere Arbeiten, wie die von Murat und Grest,⁵⁴ Boris und Rubinstein⁵⁵ oder Cavallo und Fraternali⁵⁶ stellten jedoch übereinstimmend fest, dass die Dichte des Dendrimers eher in der Region des Kerns ihr Maximum hat und nach außen hin abfällt. Qualitativ ist dies dadurch zu erklären, dass sich mit jeder neuen Generation die Anzahl der Monomere mindestens verdoppelt. Sind die einzelnen Monomere flexibel, werden sie sich nach Möglichkeit gleichmäßig verteilen. Für das Dendrimer als Ganzes bedeutet dies, dass die inneren Generationen so weit wie möglich gestreckt sind und die äußeren durch „Zurückfalten“ den entstandenen Platz ausfüllen. Hierdurch ergibt sich weiterhin eine gleichmäßige Verteilung der funktionellen Gruppen am Ende der Dendrimerzweige über das Volumen des gesamten Moleküls.

Diese Ausführungen gelten natürlich nur, wenn es sich um weiche Dendrimere handelt. Werden bei der Synthese des Dendrimers jedoch relativ steife Untereinheiten verwendet, wie im Fall der Polyphenylacetyldendrimere (**24**) von Moore und Xu,^{45,49} nimmt die Dichte zur Oberfläche des Moleküls hin zu, und es kann zu keinem Zurückfalten kommen. Auch kann hier von einem schalenartigen Aufbau im geometrischen Sinne gesprochen werden. Durch das kontinuierliche Wachstum der Dichte an der Dendrimeroberfläche tritt bei diesen Dendrimeren schneller ein Wachstumsstopp ein, da es hier bereits genügt, dass die äußerste Schale dicht gepackt ist. Der für jedes Monomer an der Oberfläche zur Verfügung stehende Platz F_M lässt sich daher, unter der Annahme, dass das Dendrimer eine perfekte Kugel ist, wie folgt berechnen:⁵⁷

$$F_M = F_D / N_O = (4\pi r(g)^2) / (a v^g) \quad (4)$$

mit F_D = Oberfläche des Dendrimers, N_O = Anzahl der Monomere an der Oberfläche.

1.3.2 Einflüsse auf die Form der Dendrimere

Je nach Art des Dendrimers wird seine dreidimensionale Gestalt von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Ein interessantes Beispiel hierfür lieferten Jiang und Aida⁵⁸ bzw. Junge und McGrath (**35**, Abbildung 4).⁵⁹ Sie synthetisierten ein Aryletherdendrimer mit einem Azobenzolkern. Durch Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen war es möglich, von der *trans*- zur *cis*-Konfiguration zu gelangen. Die hierfür benötigte genaue Wellenlänge hing dabei von der Größe des Dendrimers ab.⁵⁸

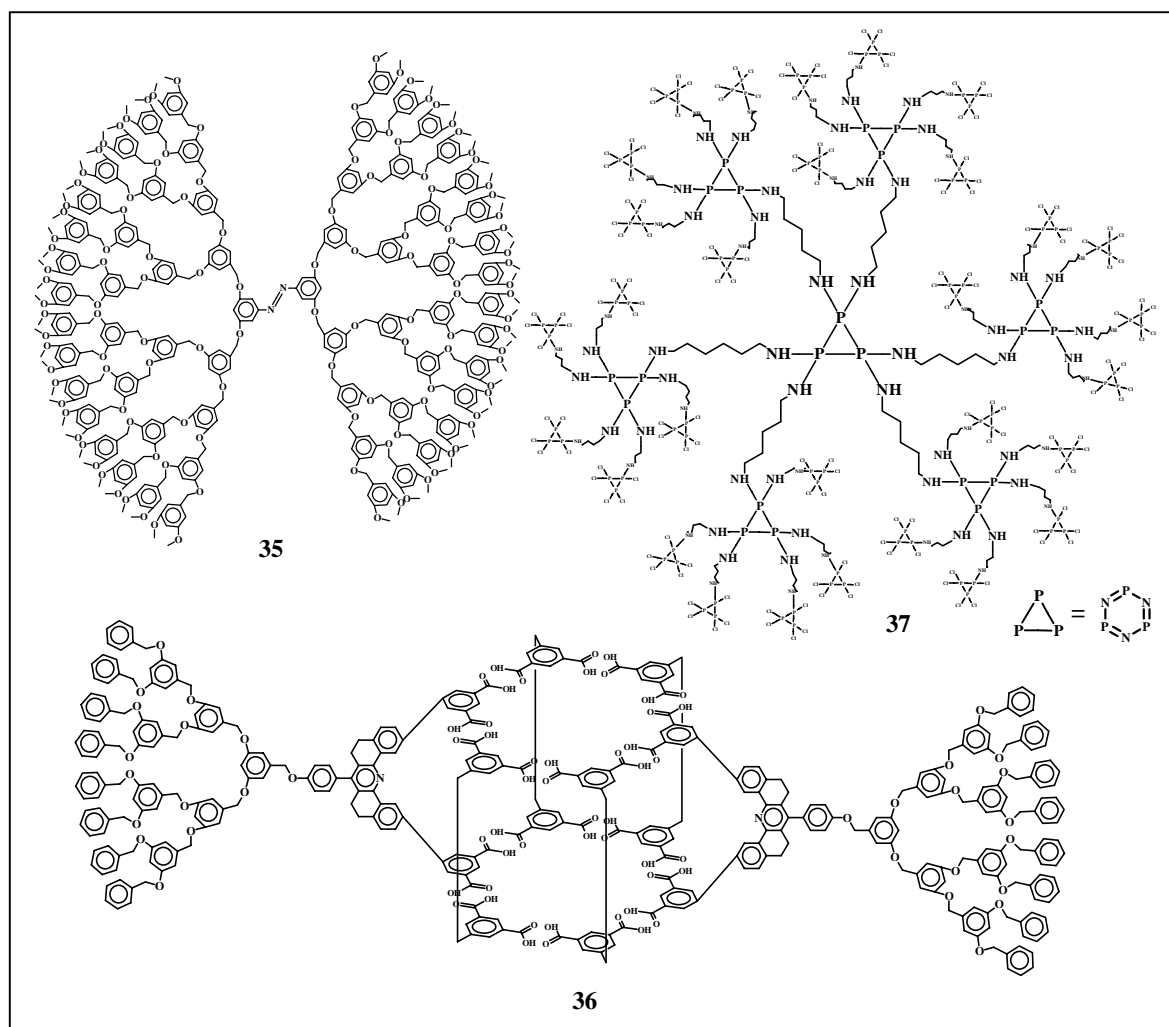


Abbildung 4: **35** und **36** zeigen zwei Dendrimere, bei denen die Beschaffenheit des Kerns die Form des ganzen Dendrimers stark beeinflusst. Bei **35** geschah dies durch die Möglichkeit, den Kern von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration zu überführen,⁵⁹ bei **36** konnten durch die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kernen Nanopartikel erzeugt werden.⁶⁰ **37** zeigt ein Dendrimer mit der extrem hohen Multiplizität fünf.⁶¹

Ein weiteres Beispiel sind die Polymerkerne der Schlüter Dendrimere.^{62,63} Auch hier wurde ein Fréchet Dendron verwendet, indem es mit einem *para*-Dibrombenzol bzw. einem Styrol verknüpft wurde, um es dann zu polymerisieren. Hierdurch entstand ein relativ gestrecktes System, da die Dendrone, vor allem im Fall des Polystyrols, die Bildung eines Knäuels verhinderten.⁶²

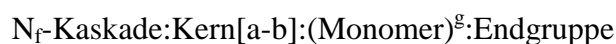
Wichtig sind hier natürlich auch die komplexbildenden Kerne. So bilden z.B. die mit einem Isophthalsäurederivat als Kern ausgestatteten Dendrimere **36** von Zimmermann *et al.* ein Hexamer, das durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird.⁶⁰ Zu dieser Gruppe gehören auch die Metallkomplexe, wie die von Kawa und Fréchet vorgestellten Benzoesäure-Lanthanid-Verbindungen⁶⁴ oder die Terpyridinkomplexe von Newkome *et al.*⁶⁵ sowie Balzanis 2,2'-Bipyridinsystem.^{66,67}

Den größten Einfluss auf die Form der Dendrimere haben jedoch die einzelnen Monomerbausteine, die zum Bau der Zweige verwendet werden. So können im Fall von Moore und Xu Polyphenylethynylverbindungen **24** die Position und Größe der Hohlräume innerhalb des Dendrimers durch die Länge der AcetylenSpacer eingestellt werden.⁴⁹ Im Gegensatz dazu liegen weiche Dendrimere wie das Polyamin von Vögtle in Lösung in der kollabierten Form vor.^{68,69} Großen Einfluss auf die Struktur hat natürlich auch die Multiplizität der Monomere. So ist im Fall des Cyclophosphacendendrimers (**37**) von Labarre *et al.*, bei dem von jedem Verzweigungspunkt fünf neue Zweige abgehen, eine sehr schnelle Zunahme der Dichte zu beobachten.⁶¹ Trotz allem war es möglich, die Generationen 1 bis 8 zu synthetisieren. Wie Berechnungen und Kristallstrukturen zeigten, waren die entstandenen Moleküle jedoch nicht sehr kompakt, wodurch es auf der einen Seite zur Bildung gewisser Hohlräume kam, auf der anderen zu Stellen mit hoher Monomerdichte.⁷⁰

1.4 Anmerkungen zur Nomenklatur der Dendrimere

Durch den hohen Grad der Verzweigung dieser Klasse von Makromolekülen sind die derzeit gültigen IUPAC-Regeln etwas umständlich. So wird die erste Generation des oben gezeigten Polyphenylen-Dendrimers **34a** wie folgt bezeichnet: [[2',2''',5,5''''-tetraphenyl-5'',5''''-bis[5'-phenyl-4[[tris(1-methylethyl)silyl]ethynyl]-6'-[4-[[tris(1-methylethyl)silyl]ethynyl]phenyl][1,1':2',1''-terphenyl]-3'-yl][1,1':3',1''':3'',1''''':3''''',1''''''':3''''''-sexi-

phenyl]-4,4''''-diyl]di-2,1-ethynediyl]bis[tris(1-methylethyl)]silan. In der Literatur wurden meistens Trivialnamen wie PAMAM,⁶ Cauliflower Polymer⁵³ oder Arborol⁷ verwendet. Newkome entwickelte allerdings bereits 1993 eine spezielle Nomenklatur für Dendrimere.⁷¹ Hierbei wird das Dendrimer in drei Teile geteilt, den Kern, die Zweige und die Endgruppe. Das Ganze erhält dann die Form:



N_f ist die Anzahl der Endgruppen, „Kaskade“ klassifiziert die Art des Moleküls, ähnlich der Vorsilbe „Poly“ bei Polymeren. Die Anzahl der Zweige, die aus dem Kern wachsen, gibt „a“ an, „b“ die Position der Zweige am Kern, und „g“ steht weiterhin für die Anzahl der Generationen des Dendrimers. Für die Namen des Kerns, des Monomers sowie der Endgruppen werden die normalen IUPAC-Bezeichnungen verwendet. Hierdurch ergibt sich für unser oben dargestelltes Dendrimer **34a** folgender Name: 8-Kaskade:biphenyl[4-3,3',5,5']:[3',6'-diphenyl-1,1':2',1''-terphenyl-4,4',4''-triyl]:tri-*iso*-propylsilylethin. Auch bei Dendrimern mit verschiedenen Zweigen oder einem generationsweisen Wechsel von Monomeren kann diese Nomenklatur angewendet werden. Sie wird jedoch komplizierter.⁷² Ein Problem bleibt aber bei dieser Art der Benennung: Aus dem Namen der Verbindung geht nicht hervor, an welcher Stelle des Monomers die höheren Generationen anknüpfen, und wo es selbst mit den inneren Schalen verbunden ist. Im konkreten Fall von **34a** kann man nur aus dem Zusammenhang oder mit Hilfe einer schematischen Darstellung der Verbindung erkennen, dass der Kern an der 4'-Position zu finden ist.

Die in dieser Arbeit verwendete Benennung der einzelnen Moleküle ist eine Vereinfachung der Nomenklatur von Newkome. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit werden Abkürzungen für Kern, Verzweigungsbaustein sowie Endgruppen verwendet. So heißt **34a** Biph-G1-A₂B-TiPS₈, wobei Biph für den Biphenylkern steht, G1 für die Generation, hier die erste, und A₂B für den verwendeten A₂B-Baustein **33**. Es folgen die Substituenten und ihre Anzahl. Hier sind es Tri-*iso*-propylsilylgruppen, die im folgenden mit TiPS abgekürzt werden. Im Fall von **34a** sind hiervon 8 vorhanden. Bei unsubstituierten Dendrimern, die nur aus dem Polyphenylengerüst bestehen, steht die Bezeichnung „uns.“ am Ende des Namens.

1.5 Motivation und Zielsetzung

Bei der Vielzahl an Publikationen, die dendritische Systeme zum Inhalt haben, ist die Anzahl der bekannten Kohlenwasserstoffdendrimere verhältnismäßig gering. Der Grund hierfür liegt in der Problematik, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit einer Ausbeute von über 99 % zu knüpfen.⁷³ Dies gilt in besonderem Maße für Aryl-Aryl-Bindungen. So erklärt sich auch, warum die Systeme von Miller und Neenan¹²⁻¹⁴ bzw. Morgenroth^{15,74} bisher die einzigen Polyphenylen-Dendrimere sind. Mit den von F. Morgenroth erstmals hergestellten Polyphenylen-Dendrimern eröffnete sich der Weg zu einer neuen Gruppe von Dendrimern, bei denen es sich nicht lediglich um ein zweites, rein aromatisches Kohlenwasserstoffsystem handelt. Im Gegensatz zu den Makromolekülen von Miller und Neenan kommt es bei ihnen zu einem schnelleren Wachstum sowie einer höheren Dichte an Benzolringen innerhalb der Struktur.⁷⁴ Das hohe Interesse an solchen Strukturen rührt von der Erwartung her, dass sie die Eigenschaften von konventionellen, linearen Polyphenylenen mit denen der Dendrimere vereinen. Von Polyphenylen-Dendrimern wird daher erwartet, dass sie thermisch sowie chemisch stabil sind,⁷⁵ durch ihren hohen Verzweigungsgrad jedoch eine höhere Löslichkeit als die linearen Analoga besitzen. Außerdem verfügen Dendrimere über eine hohe Zahl von Endgruppen, die zur weiteren Funktionalisierung verwendet werden können.^{10,73,76}

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand unter anderem darin, die Wachstumsmöglichkeiten des von F. Morgenroth vorgestellten Dendrimer-Typs näher zu untersuchen. In Kapitel 1.3.1 wird dargelegt, dass das monodisperse Dendrimerwachstum begrenzt ist. Da es eine Vielzahl von Faktoren gibt, die das Wachstum beeinflussen können, ist die Berechnung der höchsten monodispers herstellbaren Generation schwierig. In dieser Arbeit wird daher versucht, die Grenze des monodispersen Wachstums auf experimentellem Wege zu finden. Dabei wird auch untersucht, welche Faktoren hierbei eine Rolle spielen.

Eine der grundlegenden Variationsmöglichkeiten bei der Synthese von Dendrimern ist die Verwendung verschiedener Kerne. In der Literatur werden zumeist jedoch Fälle beschrieben, bei denen ein Molekül mit einem Dendrimer umgeben wurde, um die Eigenschaften dieses Moleküls zu beeinflussen.^{10,76,77} Im Gegensatz hierzu gibt es nur wenige Beispiele, bei denen durch eine systematische Variation des Kerns die dreidimensionale Struktur des Systems verändert wurde. Im vorliegenden Fall wird daher

der Einfluss des Kerns auf die Form des gesamten Dendrimers untersucht. Hierfür werden insgesamt fünf verschiedene Kerne vorgestellt, durch die es zu verschiedenen geometrischen Anordnungen der Zweige kommt.

Eine zweite Möglichkeit, Einfluss auf die Form der Dendrimere zu nehmen, ist die Variation des Verzweigungsbausteins. In der bisherigen Literatur wurde bereits eine Vielzahl von Dendrimern beschrieben; allerdings ist die Anzahl der dabei verwendeten Verzweigungspunkte relativ gering. So handelt es sich oftmals um ein Stickstoffatom, wie im Fall des Ur-Dendrimers von Vögtle^{2,21} oder das PAMAM von Tomalia,⁶ die beide die Multiplizität zwei besitzen. Die gängigste Methode, einen A₃B-Baustein zu erlangen, ist die Verwendung von Kohlenstoff oder Silicium am Verzweigungspunkt. Als Paradebeispiel ist hier natürlich Micellanoische Säure zu nennen,³⁷⁻³⁹ aber auch Newkomes frühes Arborol⁷ oder van der Mades Polysilan.⁷⁸ Allerdings wurde selbst bei einem Benzolring als Verzweigungsstelle nie ein A₄B-Baustein verwendet. Der einzige unseres Wissens nach bis dato verwendete Baustein, der eine Multiplizität von fünf ermöglicht, ist der in der Einleitung bereits erwähnte Cyclotriphosphacen-Baustein.⁶¹ Im Fall des hier beschriebenen Dendrimers wird nun versucht, Verzweigungsbausteine mit einer stark erhöhten Multiplizität zu synthetisieren. Das Tetraphenylcyclopentadienonderivat, das bereits von F. Morgenroth beschrieben wurde, verfügt über zwei Benzolringe, die zwar zu einer höheren Dichte an Aromaten in der Struktur führen, von denen aus aber keine weiteren Zweige wachsen. Es wird nun versucht, auch diese Ringe mit Acetyleneinheiten zu substituieren, um so die Multiplizität des Verzweigungsbausteins auf vier zu erhöhen. Der nächste Schritt liegt in der Kombination der 1,3,5-substituierten Benzolringe, wie sie von Moore und Xu^{45,49,79} oder Miller und Neenan¹²⁻¹⁴ zur Verzweigung verwendet wurden, mit den Tetraphenylcyclopentadienonen. Durch Austausch von zwei der 4-ethinylsubstituierten Benzolringe durch 3,5-diethinylsubstituierte wird versucht, die Multiplizität auf sechs zu erhöhen.

Durch Molekularmechanik- und Dynamikrechnungen wird die dreidimensionale Form der Dendrimere und ihre Abhängigkeit von Kern und Verzweigungseinheit näher untersucht. Auch soll festgestellt werden, wie hoch die intramolekulare Beweglichkeit dieser Makromoleküle ist und ob die Berechnungen mit den zur Verfügung stehenden Messungen in Einklang zu bringen sind.

F. Morgenroth konnte bereits zeigen, dass sich einige der Dendrimere zu zweidimensionalen Graphitausschnitten einebnen lassen.⁸⁰ Bei der Synthese solcher polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) ist die Bereitstellung geeigneter

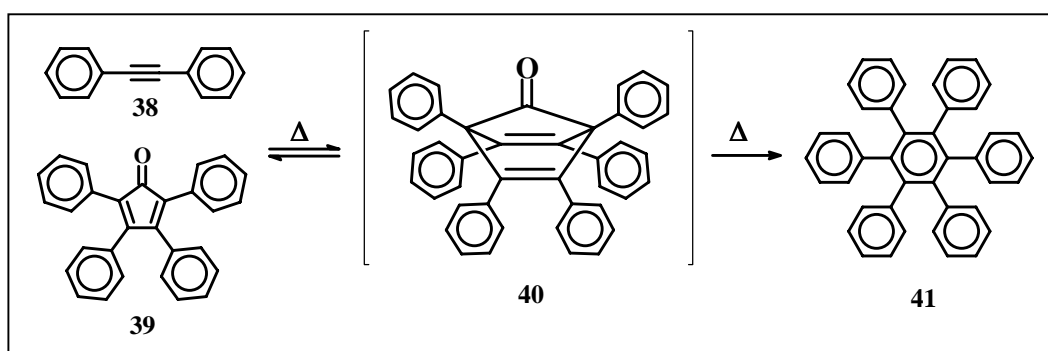
Oligophenylenvorläufer ein wichtiges Kriterium. Im letzten Kapitel dieser Arbeit wird daher gezeigt, inwiefern sich die hier beschriebenen Dendrimere als Edukte für die Synthese von großen zweidimensionalen Graphitausschnitten eignen. Anhand von zwei Fällen wird auf die Synthese zweier solcher Graphitausschnitte näher eingegangen.

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Untersuchung der Strukturvariabilität eines Polyphenylen-Dendrimers durch Verwendung von fünf verschiedenen Kernen und zwei Verzweigungsbausteinen.
- Ermittlung der konkreten Wachstumsgrenzen dieses Dendrimer-Typs.
- Nähere Untersuchungen zur Form und Beweglichkeit dieser Dendrimere durch Molekülmechanik- und Moleküldynamikrechnungen sowie ihr Vergleich mit experimentellen Daten.
- Möglichkeit der Umwandlung von zwei Dendrimeren zu großen PAKs.

2 Hauptteil

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wurde von unserem Arbeitskreis im Jahre 1997 ein völlig neuartiges Polyphenylen-Dendrimere vorgestellt.¹⁵ Die Synthese basiert auf einer Variante der Diels-Alder-Reaktion, die von Diltthey und Mitarbeitern bereits im Jahre 1933 vorgestellt wurde. Hierbei wird ein aromatisches Acetylen (z.B. **38**) mit Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) umgesetzt.^{81,82} Durch die eigentliche Diels-Alder-Reaktion des Acetylens mit dem Dien entstand zuerst ein Norbonadien-7-on (z.B. **40**), das durch *in situ*-Eliminierung von Kohlenmonoxid zu einem Phenylen (z.B. **41**) wurde. Im Gegensatz zu den meisten konventionellen Diels-Alder-Reaktionen ist die hier gezeigte Variante durch den Verlust des Kohlenmonoxids irreversibel.

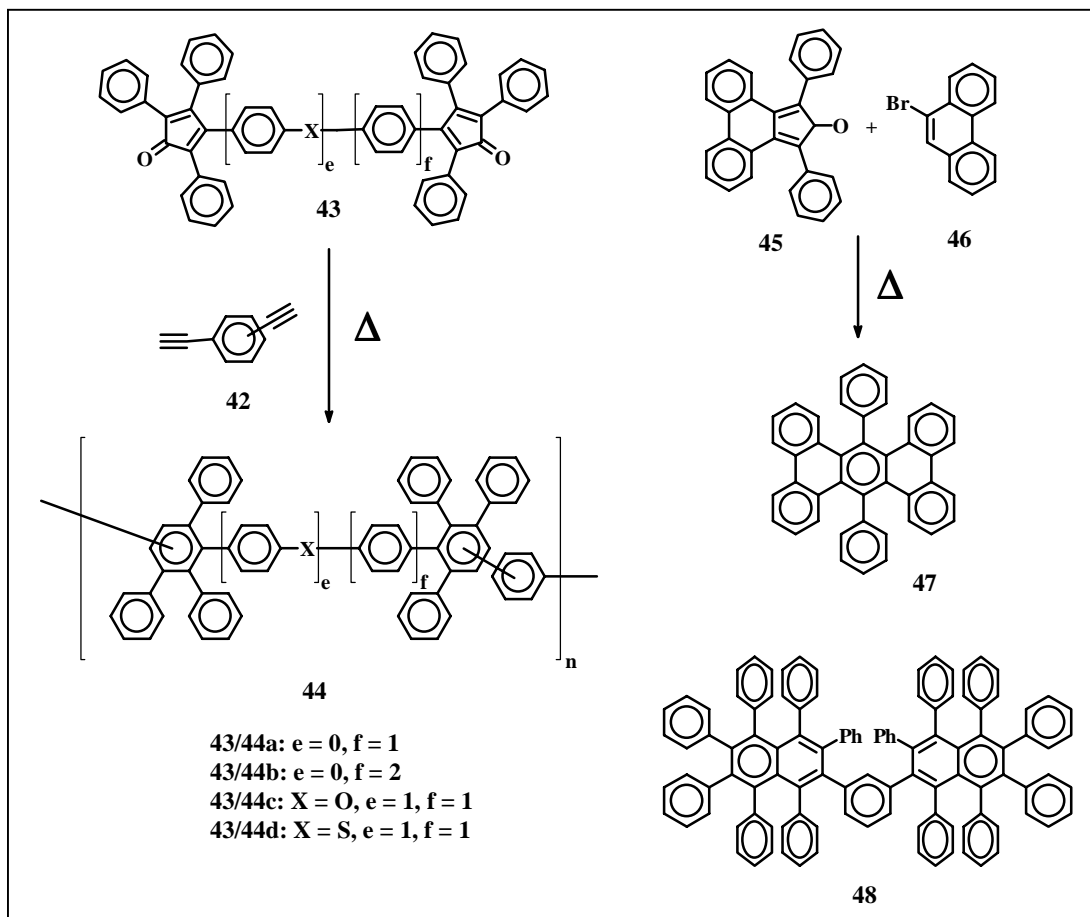


Schema 6: [2+4]-Cycloaddition eines Tolans (**38**) an Tetraphenylcyclopentadienon (**39**)⁸¹

Da sowohl die verwendbaren Acetylene als auch die Cyclopentadienone vielseitig funktionalisierbar sind, war es ein verhältnismäßig kurzer Schritt, diese Reaktion in der Synthese von Polyphenylenen zu verwenden. So wurde bereits in den sechziger Jahren von Stille *et al.* *meta*- und *para*-Diethinylbenzol (**42**) mit unterschiedlichen Bis(cyclopentadienonen) **43** umgesetzt.⁸³⁻⁸⁶ Hierbei entstanden Polymere mit Molekulargewichten von bis zu 100.000 g/mol. Man muss hinzufügen, dass jedoch lediglich 15 % des Produktes in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich waren und somit einer eingehenden Analyse zur Verfügung standen.⁸⁶ Die Vielfältigkeit dieser Diels-Alder-Reaktion zeigt sich außerdem darin, dass die Präsenz von Heteroatomen wie Sauerstoff oder Schwefel ohne weiteres toleriert wird.⁸⁶

Auch für die Synthese einiger definierter niedermolekularer Verbindungen wurde die [2+4]-Cycloaddition genutzt. Zu nennen sind hier vor allem die Arbeiten von Oligaruso⁸⁷⁻⁸⁹ bzw. Ried,⁹⁰⁻⁹³ die durch Verwendung geeigneter Ethinylsysteme unter anderem kleine polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe herstellten. Des Weiteren basieren sowohl die Synthese der Albatrossene von Pascal⁹⁴⁻⁹⁸ als auch die Vorläufer der großen

polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe von Müllen⁹⁹⁻¹⁰¹ auf dieser Methode. Dabei zeigte sich, dass die Diels-Alder-Reaktion eine gewisse Toleranz gegenüber sterisch anspruchsvollen Substituenten an beiden Edukten einhält. Unterstützt wird dies durch die Irreversibilität der Umsetzung.



Schema 7: **42 bis 44** zeigen die Synthese von Stilles Polymer,⁸⁶ **47** stellt Oligarusus PAH⁸⁸ dar und **48** ist Pascals Albatrossen.⁹⁷ Im Fall von **44** ist zu beachten, dass das Polymer verschiedene Verzweigungsstrukturen annehmen kann. Auch wenn *para*-Diethinylbenzol (**42a**) verwendet wird, kann es sowohl zu *meta*- als auch zu *para*-Verknüpfungen kommen, da das Acetylen das Cyclopentadienon in zwei verschiedenen Ausrichtungen angreifen kann.

Um den definierten Aufbau von Dendrimern zu ermöglichen, ist es notwendig, ein Monomer zu synthetisieren, das sowohl über ein Cyclopentadienon als auch über eine Acetyleneinheit verfügt. Außerdem muss eine dieser Gruppen jederzeit aktiviert oder deaktiviert werden können. Drittens muss für den Aufbau eines Dendrimers das Verhältnis der beiden Gruppen zueinander mindestens 2:1 sein.

Ein derartiges System stellt das mit zwei Acetylenen ausgestattete Tetraphenylcyclopentadienon **33** dar, welches von F. Morgenroth im Jahre 1997 eingeführt wurde.¹⁵ Durch eine Substitution der Acetylene mit einer Tri-*iso*-propylsilylgruppe gelang es, die

sterische Hinderung an dieser Stelle so sehr zu erhöhen, dass eine Reaktion mit einem Dien nicht mehr möglich war. Somit konnte die Cyclopentadienoneinheit von **33** an einer Diels-Alder-Reaktion teilnehmen, während die Acetylene von **33** erhalten blieben. Bei der Umsetzung dieses Monomers mit einem geeigneten Kern wurde die erste Generation eines neuartigen Dendrimers erhalten. Durch Behandlung dieser Verbindung mit Fluoridionen konnten die Silyle in einem anschließenden Schritt entfernt werden. Dadurch wurden die Acetylene für eine weitere Addition des Monomers aktiviert.

Die Synthese von **33** erfolgte über eine doppelte Knoevenagel-Reaktion aus einem substituierten Aceton und einem α -Diketon. Dieser Weg ist seit längerem bekannt.^{102,103} Es lag daher nahe, 4,4'-Dibrombenzil (**49**) unter den Reaktionsbedingungen von Heck,¹⁰⁴ Cassar,¹⁰⁵ Hagihara bzw. Sonogashira¹⁰⁶ mit Tri-*iso*-propylsilylethin zu 4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethinyl)benzil (**50**) umzusetzen und dies in der o.g. Kondensation zusammen mit 1,3-Diphenylacetone (**51**) zu verwenden.¹⁵ Es zeigte sich jedoch, dass die gängige Methode, bei der Kaliumhydroxid in Ethanol verwendet wird,¹⁰⁷⁻¹¹² mit 21 % nur unbefriedigende Ausbeuten des gewünschten Tetraphenylcyclopentadienons **33** lieferte.¹⁵ Wahrscheinlich ging eins der Zwischenprodukte dieser reversiblen Reaktion unter basischen Bedingungen mit Ethanol eine Nebenreaktion ein (Michaeladdition). Für die meisten Tetraphenylcyclopentadienone war das weniger von Bedeutung. Diese waren in Ethanol fast alle nur wenig löslich, wodurch die Konzentration des Zwischenproduktes ausreichend gering gehalten wurde. F. Morgenroth gelang es, durch den Einsatz von Tetrabutylammoniumhydroxid - einer weniger nucleophilen, aber immer noch starken Base - sowie *tert*-Butanol - einem Lösungsmittel, in dem sich das Produkt nur gering löste - **33** mit einer Ausbeute von 81 % zu erlangen.

Zur Synthese des ersten Dendrimers dieser Art wurde als Kern 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl (**32**) verwendet. Dieser wurde durch die Umsetzung des literaturbekannten 3,3',5,5'-Tetrabrombiphenyl (**52**)¹¹³ mit Trimethylsilylethin¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ und anschließender Entfernung der Silylsubstituenten durch Tetrabutylammoniumfluorid erhalten.¹⁵ Mit diesem Kern und dem A₂B-Bausteins **33** gelang es F. Morgenroth, die ersten drei Generationen dieses neuartigen Dendrimers herzustellen. Durch Verwendung eines weiteren Kerns, Tetra-(4-ethinylphenyl)methan (**54b**), konnte er zeigen, dass sich diese Art eines Polyphenylen-Dendrimers nicht nur auf einen Kern beschränkt.⁷⁴ Die Synthese dieses Kerns erfolgte ausgehend von Tetra-(4-iodphenyl)methan (**53**) über die palladiumkatalysierte Kupplung mit Trimethylsilylethin und anschließende Aktivierung durch Tetrabutylammoniumfluorid. Auch in diesem Fall ließen sich über das oben

beschriebene Additions / Aktivierungs-Protokoll die erste **55** und zweite Generation **56** dieses Dendrimers synthetisieren.⁷⁴

Unbeantwortet blieb jedoch die Frage, bis zu welcher Generation das Wachstum dieser Systeme fortgeführt werden konnte. Auch war bis dahin wenig darüber bekannt, durch welche weiteren Faktoren das Wachstum und die Struktur dieser Art von Dendrimern weiter beeinflusst werden können. Wie in Kapitel 1.3.2 erwähnt, übt die Multiplizität des Verzweigungsbausteins einen erheblichen Einfluss auf die Struktur des Dendrimers aus. In Kapitel 2.1 werden daher zwei Möglichkeiten aufgezeigt, die Multiplizität des Tetraphenylcyclopentadienons zu erhöhen.

2.1 Synthese der Verzweigungsbausteine und Kerne

2.1.1 Aufbau zweier Verzweigungsbausteine mit erhöhter Multiplizität

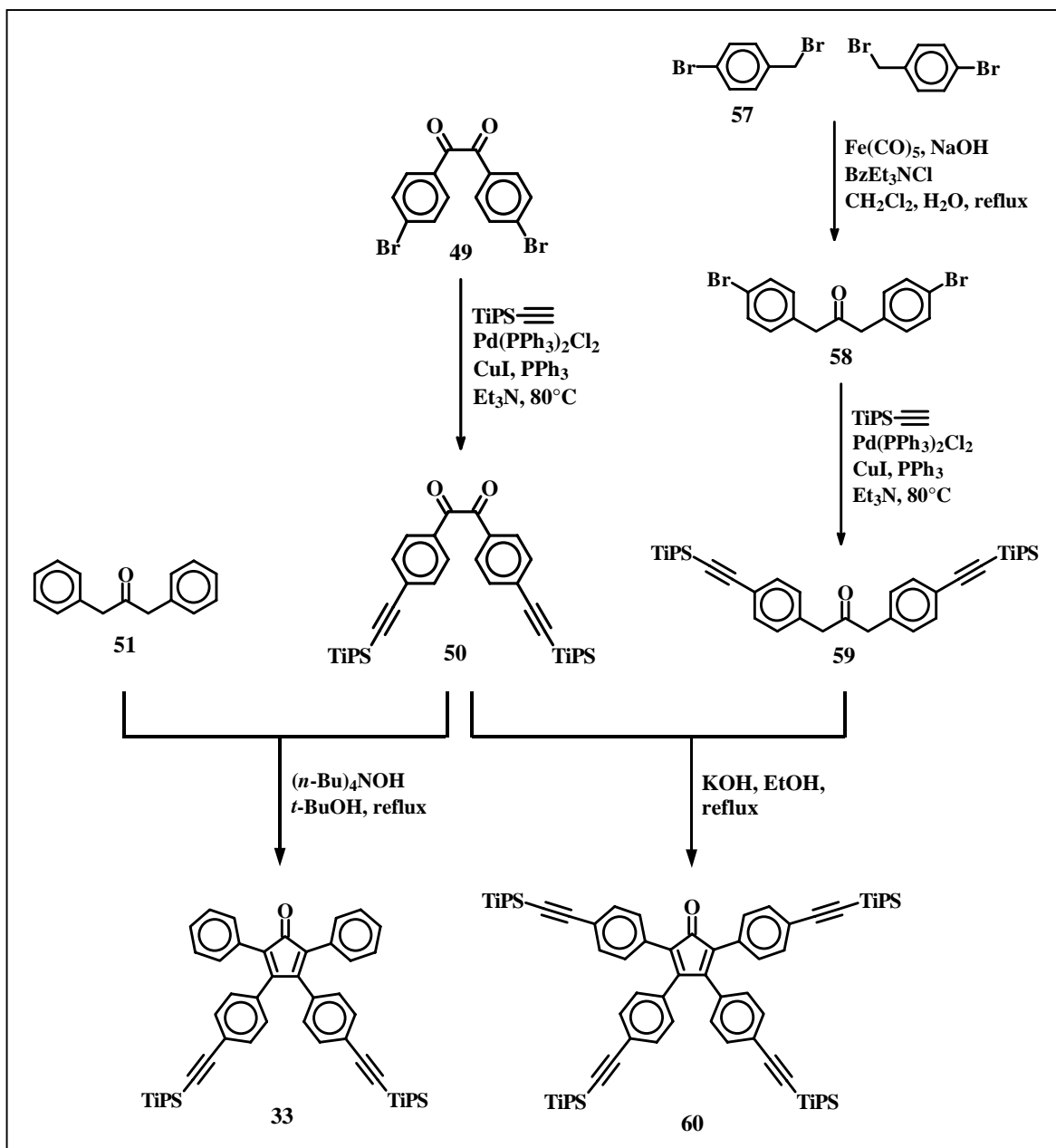
2.1.1.1 Der neue A₄B-Baustein in der Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren

Im Fall des von F. Morgenroth vorgestellten Dendrimerprinzips liegt natürlich die Idee nahe, die beiden unsubstituierten Phenylringe in den Positionen 2 und 5 des A₂B-Bausteins **33** auch zum Wachstum weiterer Unterzweige heranzuziehen. Will man bei der Synthese dieses neuen Verzweigungsbausteins auf die im Fall des Tetracyclons **33** verwendete Aldolkondensation zurückgreifen, muss neben dem substituierten Benzil ein Diphenylaceton verwendet werden, das ebenfalls zwei Tri-*iso*-propylsilylethinylen aufweist.

Die Synthese dieses Acetons gelang ausgehend von 4-Brombenzylbromid (**57**).¹¹⁴ Durch die Insertion eines Kohlenmonoxids mit Eisenpentacarbonyl ließ sich aus zwei Molekülen **57** 1,3-Di(4-bromphenyl)aceton (**58**) gewinnen.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Im nächsten Schritt wurden die verbliebenen Bromsubstituenten durch Tri-*iso*-propylsilylethynylgruppen ersetzt. Dies geschah, wie im Fall von **49**, durch die Sonogashira-Reaktion.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ Das gewünschte 1,3-Di(4-tri-*iso*-propylsilylethynylphenyl)aceton (**59**) wurde mit einer Ausbeute von 63 % erhalten. **57** bereits mit Tri-*iso*-propylsilylethin umzusetzen, war nicht möglich, da Eisenpentacarbonyl die Dreifachbindung angreifen würde.

Die Synthese des eigentlichen A₄B-Bausteins **60** erfolgte über die klassische Methode mit Kaliumhydroxid in Ethanol. Im Gegensatz zu **33** war **60** in Ethanol nur sehr gering löslich. Die verdoppelte Anzahl aliphatischer Reste wirkt sich einerseits löslichkeitsvermittelnd aus, andererseits scheinen sie das Molekül so unpolar zu machen, dass es sich in Ethanol kaum noch lösen lässt. Außerdem erschweren die sterisch anspruchsvollen Tri-*iso*-propylsilylgruppen den Zugang zum zentralen Fünfring. Hierdurch waren die Nebenreaktionen bei der Kondensation der beiden Komponenten **50** und **59** in Ethanol mit Kaliumhydroxid weit weniger ausgeprägt als bei **33**, und **60** konnte unter diesen Bedingungen mit einer Ausbeute von 83 % erhalten werden. Allerdings musste die Reaktion mit Dünnschichtchromatographie verfolgt werden, um die Menge an Nebenprodukten so gering wie möglich zu halten.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Verwendung eines Tetraphenylcyclopentadienons in der Synthese von Dendrimeren erstmalig die Möglichkeit bietet, einen A₄B-Baustein als Monomer herzustellen. Auf die Verwendung dieses Monomers wird in Kapitel 2.1.2 und 2.3 eingegangen.



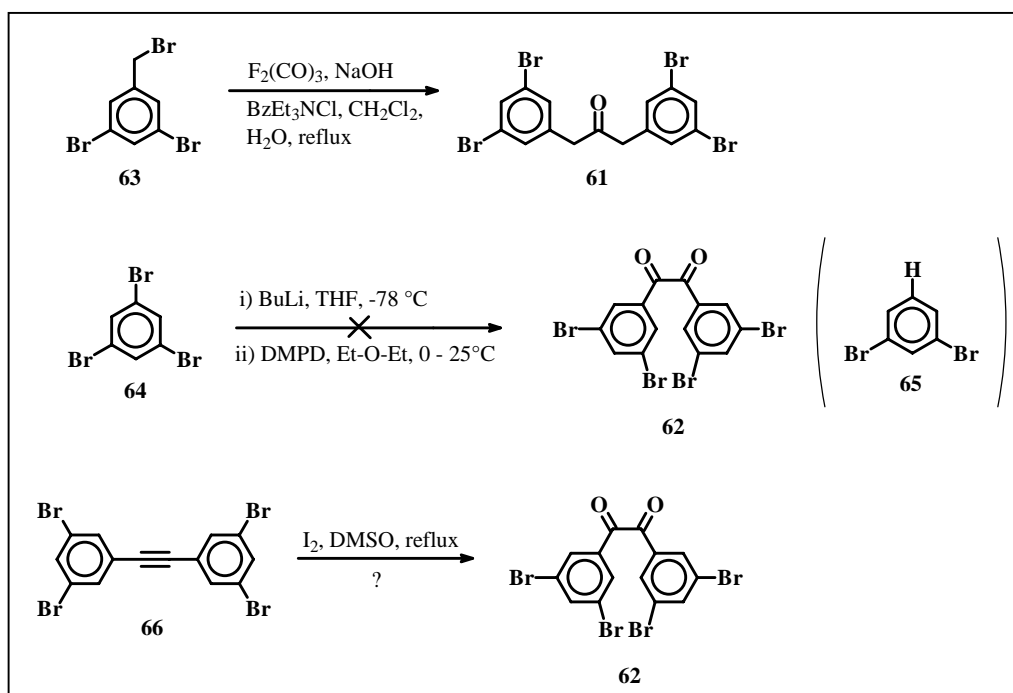
Schema 8: Synthese des A₂B-Bausteins **33** und des A₄B-Bausteins **60**. Im Fall von **33** war es bei der Knoevenagel-Reaktion nicht möglich, KOH in Ethanol zu verwenden, da es in diesem Fall zu einer Michaeladdition an eines der Zwischenprodukte kam. Bei **60** war dies auf Grund der geringeren Löslichkeit in Ethanol bzw. aus sterischen Gründen nicht der Fall.

2.1.1.2 Synthese eines Verzweigungsbausteins mit der Multiplizität „sechs“

Um den Verzweigungsgrad der Tetraphenylcyclopentadienonbausteine weiter zu erhöhen, wurde versucht, an zwei Benzolringen des Tetraphenylcyclopentadienons die Zahl der Substituenten zu erhöhen. Hierzu war es nötig, entweder 1,3-Bis(3,5-dibromphenyl)acetone (**61**) oder 3,3',5,5'-Tetrabrombenzil (**62**) herzustellen. **61** ließ sich aus 3,5-Dibrombenzylbromid (**63**) und Eisenpentacarbonyl gewinnen.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Die Ausbeute lag aber unter 10 %,

und auch die Variation der Reaktionsbedingungen führte zu keiner Steigerung der Ausbeute.

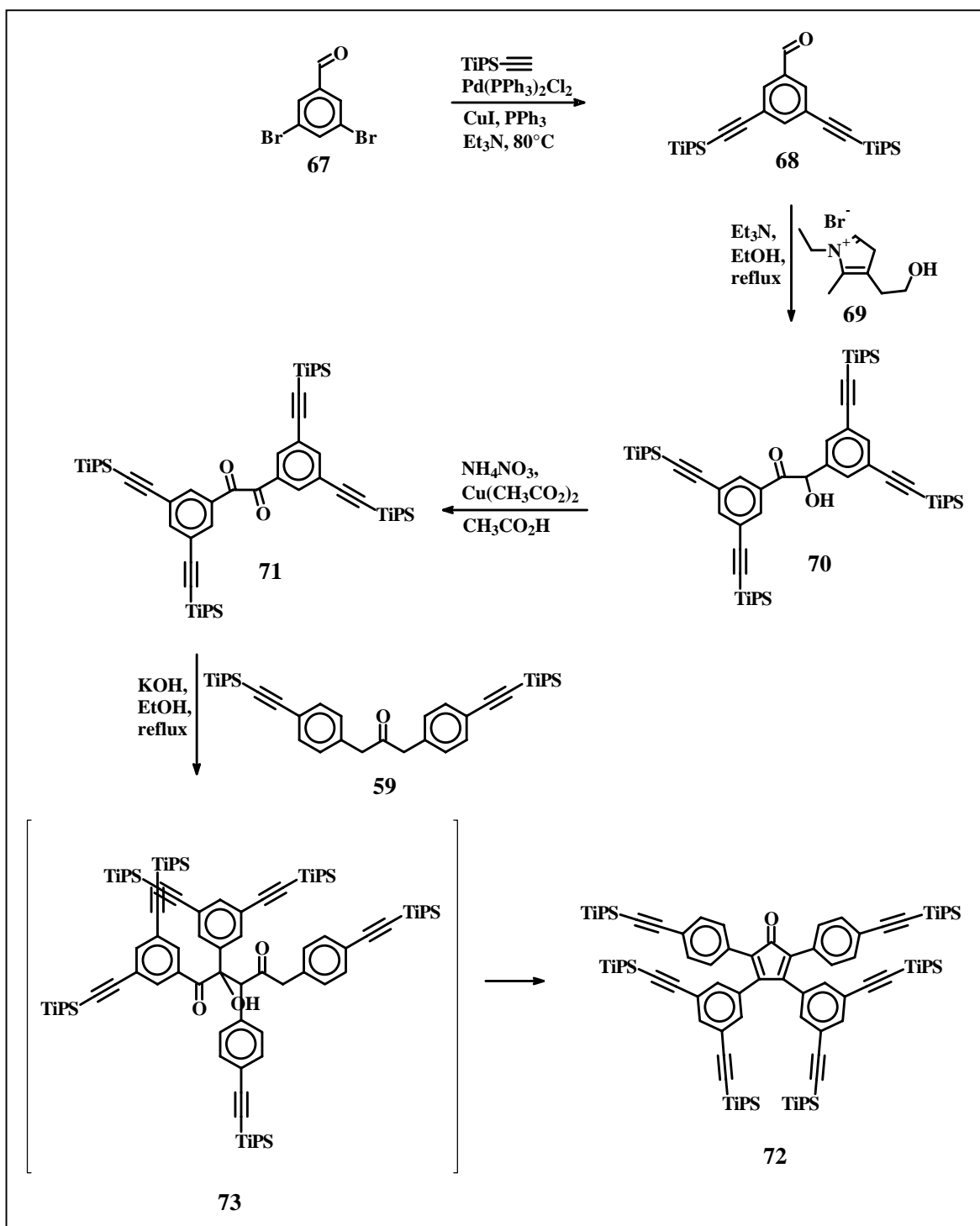
Aus diesem Grund wurde die Synthese von **62** in Betracht gezogen. In der Literatur werden hierzu mehrere Ansätze erwähnt. Eine Methode ist die nach Mueller-Westerhoff,¹¹⁸ bei der zuerst Brombenzol lithiiert und dann mit 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion (DMPD) in das Benzil überführt wird.



Schema 9: Im Text erwähnte Möglichkeiten, ein tetrasubstituiertes Aceton oder Diketon herzustellen.

Obwohl eine selektive Mono- und Di-litierung von 1,3,5-Tribrombenzol (**64**) in der Literatur bereits früh erwähnt wurde,^{119,120} gelang es nicht, **64** in der Mueller-Westerhoff-Synthese zu verwenden. 1-Lithium-,3,5-dibrombenzol fiel unter den Reaktionsbedingungen aus, und die Analyse zeigte lediglich die Präsenz von 1,3-Dibrombenzol (**65**). Eine weitere Methode zur Gewinnung von Benzilen ist durch die Oxidation eines Tolans, wie sie zum Beispiel von Heumann und Kolshorn¹²¹ oder Filimonov *et al.*¹²² beschrieben wurde. Allerdings wäre hierzu das 3,3',5,5'-Tetrabromtolan (**66**) notwendig; dieses lässt sich aber nur schwierig gewinnen, da die Synthese sehr aufwendig ist.

Eine dritte Methode ist die Verknüpfung zweier Benzaldehyde mit Kaliumcyanid^{123,124} oder einem Thiazoliumsalz.^{125,126} Hierbei entsteht zuerst das Benzoin, das leicht zum Diketon oxidiert werden kann.



Schema 10: Synthese des A_6B -Bausteins **72**. Bei **73** handelt es sich um ein Reaktionsintermediat. Durch die hohe Anzahl sterisch anspruchsvoller TiPS-Gruppen ist die Rotation in die zum Ringschluss notwendige Konfiguration sehr erschwert.

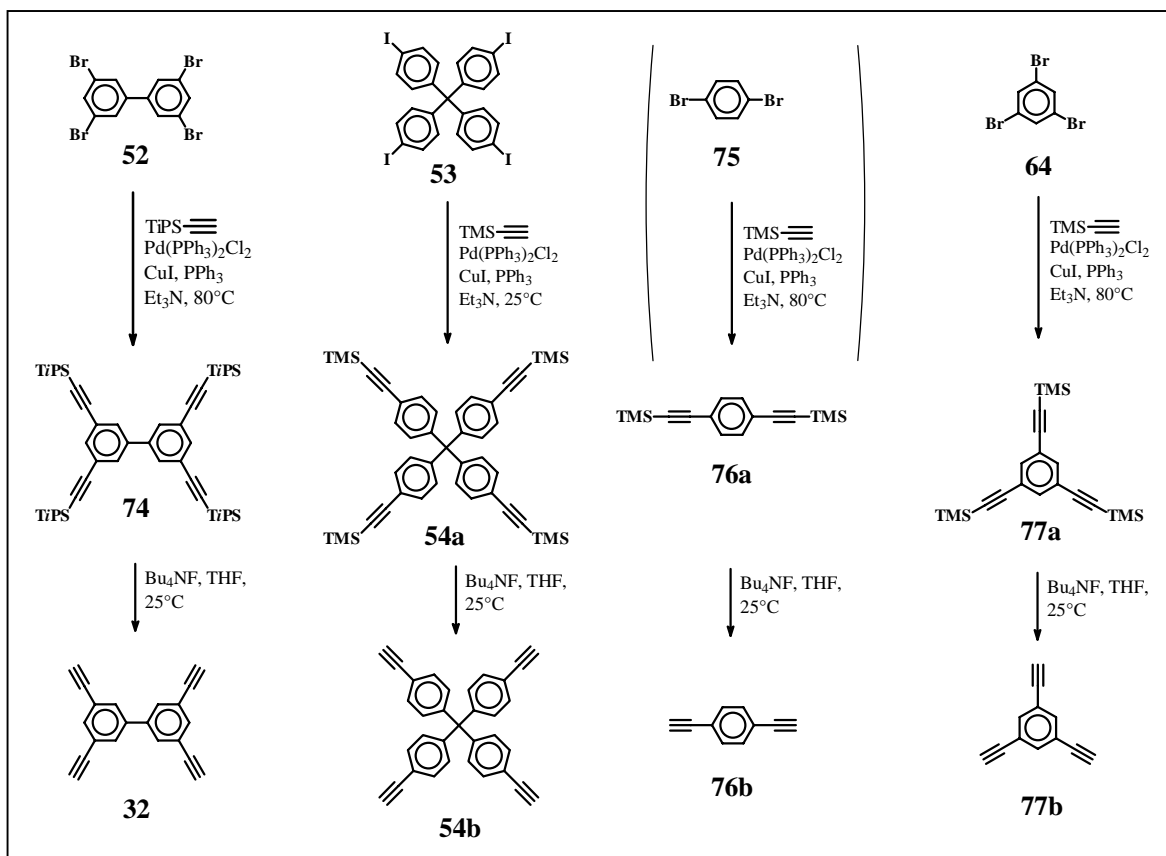
Das in diesem Fall benötigte Benzaldehyd war leicht zugänglich. Der erste Schritt in der Sequenz war die Ethinylierung von 3,5-Dibrombenzaldehyd (**67**) nach den o.g. Bedingungen von Sonogashira.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ Das entstandene Aldehyd **68** wurde dann mit Hilfe von 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazoliumbromid (**69**) in das entsprechende

Benzoin **70** überführt. Dieses konnte als Rohprodukt mit Ammoniumnitrat und Kupfer(II)acetat zum gewünschten 3,3',5,5'-Tetrakis(tri-*iso*-propylsilylethynyl)benzil (**71**) oxidiert werden. Die Ausbeute über diese beiden Schritte betrug 38 %. Die Einführung der Tri-*iso*-propylsilylethynylgruppen war am Anfang der Sequenz vorgenommen worden, da es sich herausgestellt hatte, dass die Sonogashira-Reaktion bei Verbindungen mit mehreren Bromsubstituenten zu Produktgemischen führen kann. Diese Gemische enthielten neben dem Hauptprodukt das unvollständig umgesetzte Edukt. Die Substitution des Broms wurde am Anfang der Sequenz vorgenommen, da die Tri-*iso*-propylsilylethynylgruppen weder mit dem Thiazoliumsalz noch mit den Oxidationsmitteln eine Reaktion eingehen sollten.

Die Synthese des Cyclopentadienons **72** verlief nur mit einer relativ geringen Ausbeute. Der Grund hierfür liegt darin, dass die beiden Hälften von **71** durch ihre Größe meistens gegeneinander gedreht vorliegen, wie in Schema 10 dargestellt. Im Fall des Intermediates **73** kommt es aus diesen sterischen Gründen zu einer für den Ringschluss ungünstigen Konformation. Die Bildung des Fünfrings ist zu langsam, so dass Nebenreaktionen überhand nehmen. Es konnte aber mit Kaliumhydroxid in siedendem Ethanol immerhin 3,4-Bis-[3,4-di(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phen-1-yl]-2,5-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-phen-1-yl]cyclopenta-2,4-dienon (**72**) mit einer Ausbeute von 25 % gewonnen werden.

2.1.2 Synthese der verschiedenen Kerne, die in der Synthese der Polyphenylen-Dendrimere verwendet wurden

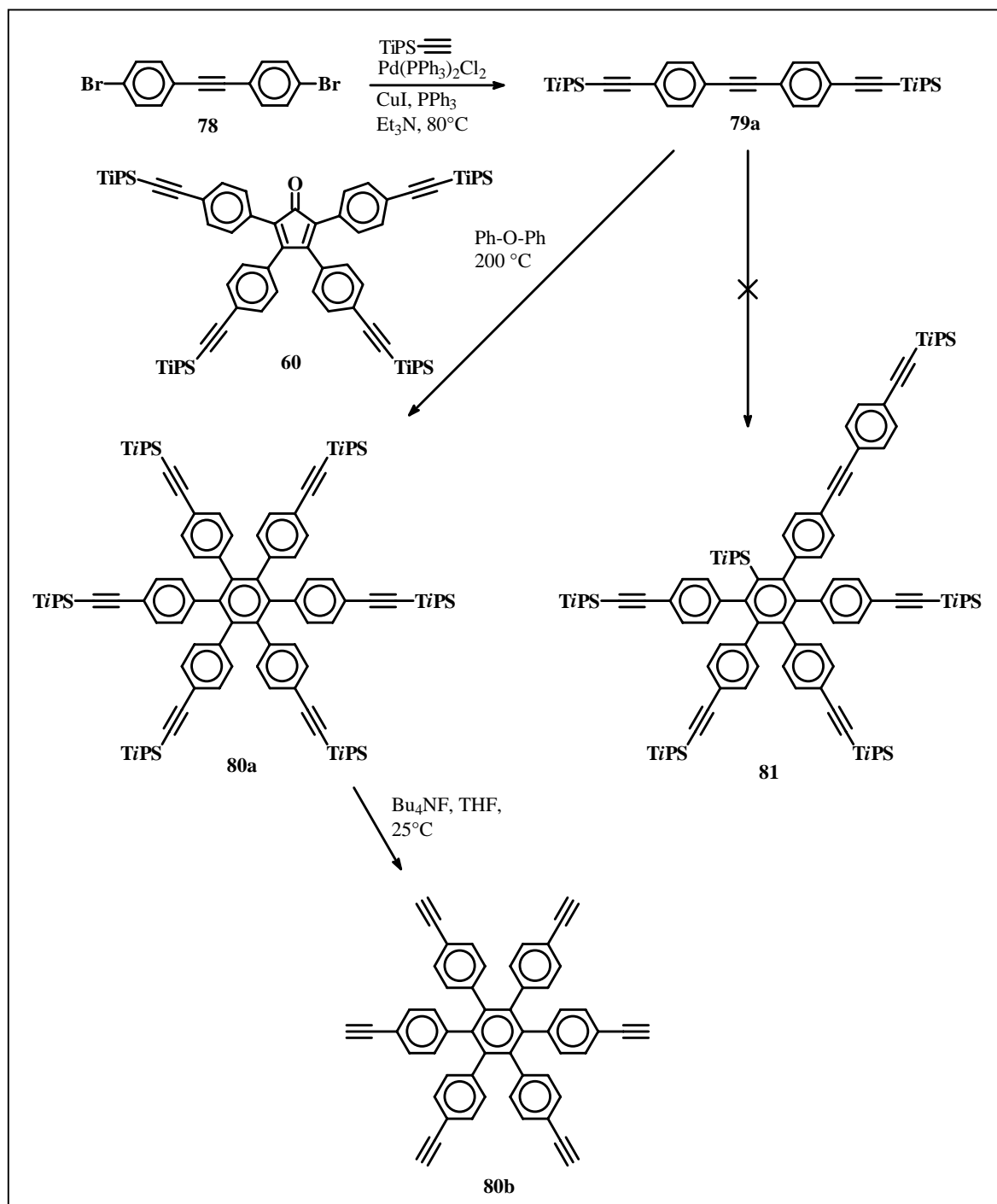
Von den fünf Kernen, die hier beschrieben werden, konnten bis auf einen alle aus den entsprechenden Halogeniden hergestellt werden (Schema 11). Im Fall von 1,4-Diethynylbenzol (**76b**) ist allerdings das Trimethylsilylderivat **76a** kommerziell erhältlich. 3,3',5,5'-Tetrakis(tri-*iso*-propylsilylethynyl)biphenyl (**73**) und Tetra-[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]methan (**54a**) wurden auf die bereits von F. Morgenroth verwendete Weise aus den Halogenderivaten 3,3',5,5'-Tetrabrombiphenyl (**52**) und Tetra-(4-iodphenyl)-methan (**53**) hergestellt und durch Behandlung mit Fluoridionen entschützt. Auch die Synthese von 1,3,5-Triethynylbenzol (**77b**) erfolgte ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol (**64**), das mit Trimethylsilylethin zu 1,3,5-Tri(trimethylsilylethynyl)benzol umgesetzt wurde.^{99,127}



Scheme 11: Synthese der in der Dendrimersynthese verwendeten Kerne. Die in diesem Schema gezeigten Kerne konnten alle über die Sonogashira-Reaktion aus dem entsprechenden Halogenaromaten hergestellt werden.

Bei dem fünften Kern handelt es sich um 1,2,3,4,5,6-Hexa-(4-ethynylphenyl)benzol (**80b**). Auch hier sollte es möglich sein, die Synthese beginnend mit 1,2,3,4,5,6-Hexa-(4-bromphenyl)benzol durchzuführen. Allerdings gestaltet sich in diesem Fall die Synthese dieses Halogenids als umständlich. Eine der gängigen Methoden zur Herstellung von Hexaphenylbenzolen ist die Cyclotrimerisierung eines Tolans nach Vollhardt.¹²⁸⁻¹³⁰ Die Umsetzung des benötigten 4,4'-dihalogenierten Tolans auf diese Weise war jedoch auf Grund der geringen Löslichkeit dieses Tolans nicht möglich. Eine weitere Methode ist die bereits erwähnte [2+4]-Cycloaddition, die erstmals von Dilthey *et al.* durchgeführt wurde.^{81,82} Um bei diesem Schritt direkt den geschützten Kern zu erhalten und so eine sechsfache Sonogashira-Reaktion zu umgehen, wurde der A₄B-Baustein **60** bei der Synthese verwendet. Das in diesem Fall benötigte Tolan **79a** konnte aus 4,4'-Dibromtolan (**78**) und Tri-*iso*-propylsilylethin hergestellt werden. Die [2+4]-Cycloaddition erfolgte in 200 °C heißem Diphenylether. Es wurde ein leichter Überschuss von **60** verwendet, und es dauerte 11 Tage, bis kein Umsatz mehr festzustellen war. Der geschützte Kern **80a** wurde

in einer Ausbeute von 72 % erhalten. Durch die Behandlung mit Tetrabutylammoniumfluorid konnte **80a** in den aktivierten Kern **80b** überführt werden.



Schema 12: Synthese von 1,2,3,4,5,6-Hexa-(4-ethinylphenyl)benzol (**80b**). In gewisser Weise kann dieser Kern durch seine Synthese mit dem A_4B -Baustein als erste Generation eines Dendrimers angesehen werden.

Durch den gezielten Einsatz von Tri-*iso*-propylsilylgruppen bei der Synthese von **79a** nahm nur das zentrale Acetylen dieser Verbindung an der Diels-Alder-Reaktion mit **60** teil. Eine mehrfache Addition des A_4B -Bausteins **60** führt zu Produkten mit weit höheren

Molekulargewichten, die bei der massenspektrometrischen Analyse sofort zu erkennen gewesen wären. Man konnte daher sagen, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um das Ergebnis einer einfachen Additionsreaktion handelte. Ob die Reaktion jedoch das symmetrische Produkt **80a** oder das unsymmetrische Produkt **81** geliefert hatte, konnte auf diese Weise nicht festgestellt werden. Der eindeutige Strukturbeweis, dass es sich tatsächlich bei dem Produkt nur um **80a** handelte, gelang mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, bei denen alle Signale den entsprechenden Atomen zugeordnet werden konnten. Das ^1H -Spektrum zeigte, wie zu erwarten war, lediglich die beiden Dubletts der aromatischen Protonen sowie das Signal der Tri-*iso*-propylsilylgruppen.

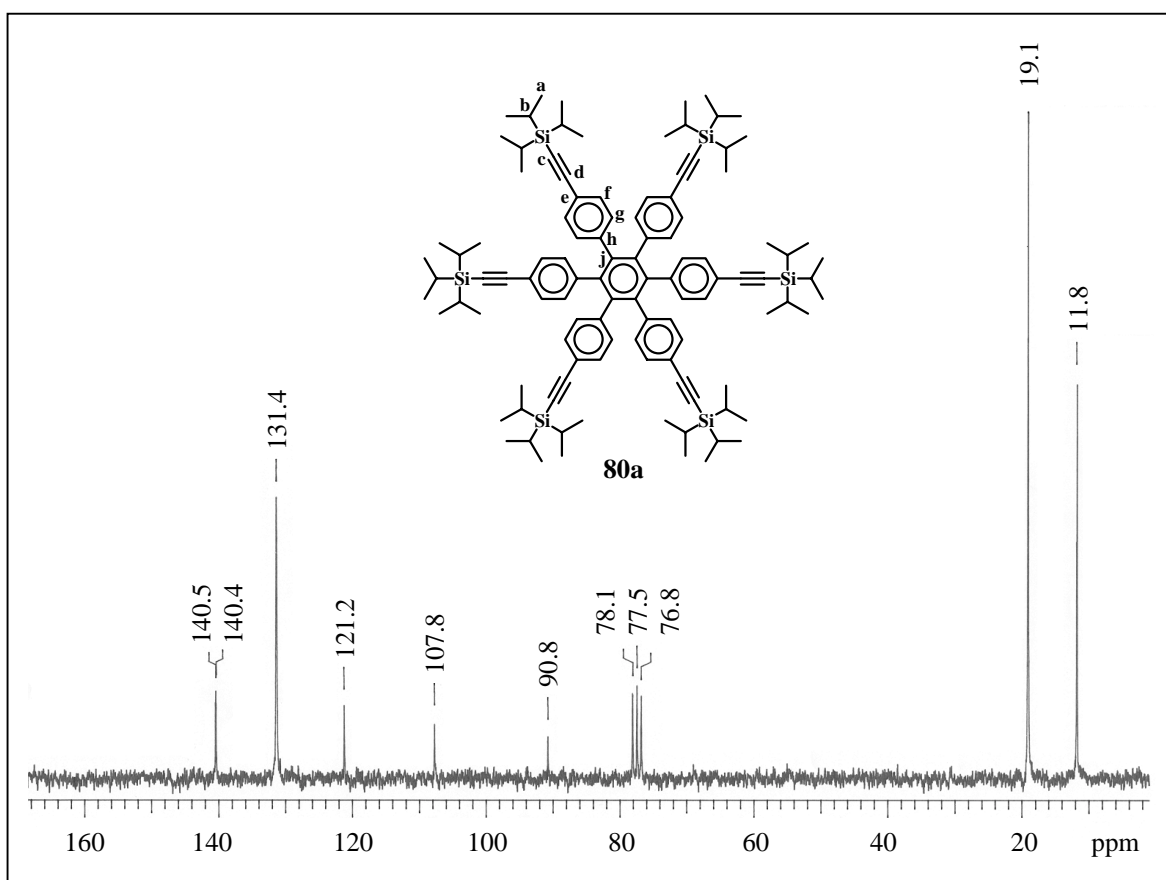


Abbildung 5: ^{13}C -NMR-Spektrum von **80a**. Auf Grund der hohen Symmetrie des Moleküls kommt es zu verhältnismäßig wenigen Signalen, die alle den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 5) sind neben den beiden Signalen der Silylgruppe bei $\delta = 19.1$ und 11.8 sechs weitere Linien im tiefen Feld, unterhalb des Lösungsmittels (CDCl_3 , $\delta = 77.5$), zu erkennen. Die Verschiebungen bei $\delta = 90.8$ und 107.2 können jeweils den beiden acetylenischen Kohlenstoffatomen C_c und C_d zugeordnet werden. Der Wert von $\delta = 121.2$ ist typisch für das Signal eines phenylenischen Kohlenstoffs in α -Stellung zu einem Ethin (C_e). Die Linien der beiden primären Kohlenstoffe C_f und C_g

fallen zusammen und liegen bei $\delta = 131.4$. Die Signale bei $\delta = 140.4$ und 140.5 können somit C_h und C_j zugeordnet werden.

Bei Verbindung **81** wäre auf Grund der niedrigeren Symmetrie ein Spektrum mit einer deutlich höheren Zahl von Signalen zu erwarten gewesen. Man kann somit feststellen, dass es sich bei dem Produkt der Addition von **60** zu **79a** ausschließlich um den geschützten Kern 1,2,3,4,5,6-Hexa-[4-(tri-*iso*-propylsilylethinal)phenyl]benzol (**80a**) handelt. Diesen Befund bestätigten die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des entschützten Kerns **80b**, mit denen der Strukturbeweis ebenfalls möglich war.

2.2 Synthese neuartiger Dendrimere mit der Multiplizität „zwei“ in den Verzweigungsbausteinen

2.2.1 Synthese der vierten Generation des auf dem 3,3',5,5'-Biphenylkern 32 basierenden Dendrimers

Wie bereits beschrieben, erfolgte die Synthese von Polyphenylen-Dendrimeren unter Verwendung der Diels-Alder-Reaktion erstmals am Kern 3,3',5,5'-Tetraethynylbiphenyl (**32**).¹⁵ Hierbei gelang es, die ersten drei Generationen dieses Moleküls zu synthetisieren.¹³¹ Die Frage, bis zu welcher Generation das Wachstum dieses Dendrimers fortgeführt werden konnte, blieb jedoch unbeantwortet. Die erneute Synthese dieses Dendrimers erfolgte in einer leichten Abwandlung der von F. Morgenroth beschriebenen Methode. Er verwendete einen Überschuss des A₂B-Bausteins **33**, den er in Tetraethylenglycol bzw. Diphenylether gelöst auf 195 °C erhitzte. Dieser Lösung wurden über längere Zeit das entschützte Dendrimere bzw. der Kern in α -Methylnaphthalin zugetropft. Dies war nötig, da ein einfaches Mischen der Edukte in heißem Diphenylether zu Produktgemischen führte, bei dem einige Acetylene nicht umgesetzt worden waren.¹⁵ Höhere Reaktionstemperaturen waren nicht möglich gewesen, da sonst die Tri-*iso*-propylsilylgruppen abgespalten worden wären.⁷⁴ Wie sich jedoch herausstellte, lag die unvollständige Umsetzung nicht an zu niedrigen Temperaturen, sondern daran, dass das Lösungsmittel nicht siedete. Bei der Verwendung von *ortho*-Xylol konnte die Reaktion unter Rückfluss durchgeführt werden (145 °C). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dieser Reaktion war nicht die eigentliche Diels-Alder-Reaktion, sondern die Eliminierung des Kohlenmonoxids. Durch das Sieden des Lösungsmittels wurde die Extrusion dieser Gruppe gefördert.

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen der Reaktionsgemische mit Hilfe des Feld-Desorptions-Massenspektrometers (FD-MS) konnten teilweise Nebenprodukte festgestellt werden, die genau 28 Da über den gewünschten Polyphenylenprodukten lagen. Dieser Unterschied entspricht genau einem Kohlenmonoxid-Molekül. Das Signal verschwand jedoch bei längeren Reaktionszeiten, was wiederum die Annahme unterstützt, dass es sich bei dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt um die Eliminierung handelt. Auch gibt es in der Literatur einige Beispiele, bei denen sich Cyclopentadienon-Derivate mit Acetylenen und Olefinen bei Temperaturen unter 100 °C zu den entsprechenden Norbonenon-Derivaten umsetzen ließen.¹³²⁻¹³⁶ Selbst Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) ging in Toluol bei 70 °C bis 80 °C mit geeigneten Acetylenen eine Diels-Alder-Reaktion

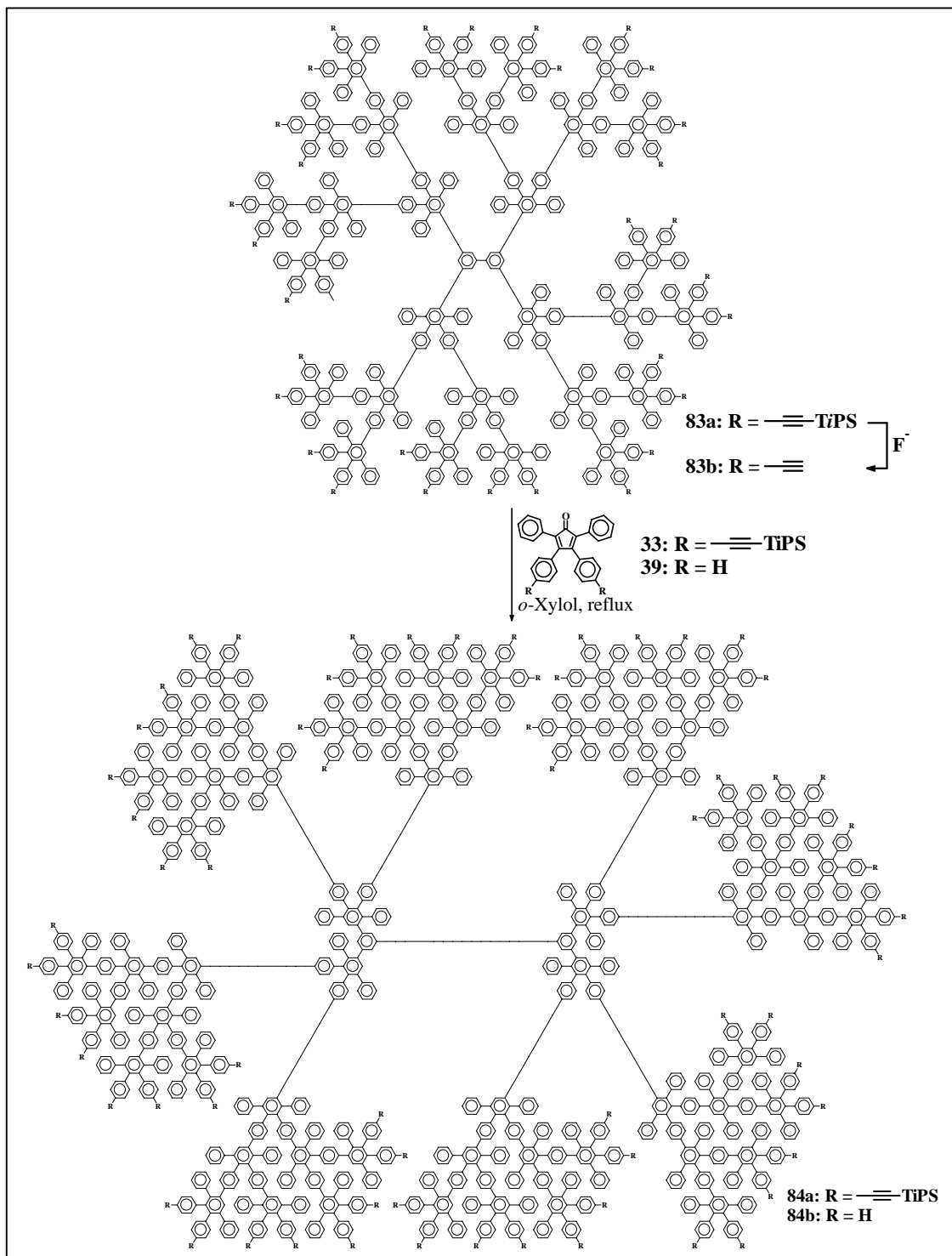
ein, ohne dass die Eliminierung von Kohlenmonoxid eintrat.¹³² Es zeigte sich generell, dass die hergestellten Norbonenon-Verbindungen relativ stabil waren und erst durch drastischere Reaktionsbedingungen weiterreagierten.

Ausgehend von 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl (**32**) wurde mit einem 1,5-fachen Überschuss an **33** pro Ethinylgruppe des Kerns die erste Generation dieses Dendrimers erneut synthetisiert. Diesmal wurden beide Edukte in *ortho*-Xylol gelöst und mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Nebenprodukte, die aus einer unvollständigen Umsetzung des Biphenylkerns **32** stammen, konnten dabei nicht beobachtet werden. Neben dem im Überschuss zugegebenen Tetraphenylcyclopentadienon konnte nach Beendigung der Reaktion nur die erste Generation des Dendrimers Biph-G1-A₂B-TiPS₈ (**34a**) detektiert werden. Die Abspaltung der TiPS-Gruppen erfolgte mit Hilfe von Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran. Die so entstandene entschützte erste Generation **34b** konnte ebenfalls mit einem 1,5-fachen Überschuss **33** in siedendem *ortho*-Xylol zur zweiten Generation Biph-G2-A₂B-TiPS₁₆ (**82a**) umgesetzt werden. Da **82a** im Gegensatz zu **34a** in heißem Ethanol unlöslich ist, erfolgte die Aufarbeitung des Rohproduktes mit Soxhlet-Extraktion. Nach der erneuten Entschützung konnte sogar Biph-G2-A₂B-Ethinyl₁₆ (**82b**) 16-mal mit dem Tetraphenylcyclopentadienon **33** in *ortho*-Xylol bei 145 °C binnen 12 h zu Biph-G3-A₂B-TiPS₃₂ (**83a**) umgesetzt werden.

Durch Behandlung der geschützten dritten Generation **83a** mit Tetrabutylammoniumfluorid wurde nun erstmals das entschützte Dendrimer **83b** mit über 90 % Ausbeute hergestellt. Diese Verbindung wurde nun analog zu den kleineren Generationen mit **33** behandelt. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Synthese der 64-fach substituierten vierten Generation auf diese Weise nicht mehr möglich war. Bei der Beobachtung des Reaktionsverlaufs mittels Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Time-of-Flight-Massenspektrometrie (MALDI-ToF-MS) zeigten sich - neben den Signalen des noch nicht vollständig umgesetzten Dendrimers bei ca. 33939 Da und des erwünschten Produktes **34a** bei 34640 Da - weitere Signale im Abstand von ca. 560 Da oberhalb von G4. Hierbei handelte es sich um ein Phänomen, das bisher noch nicht beobachtet worden war. In den bekannten Fällen waren allenfalls leichtere Nebenprodukte beobachtet worden, die aus unvollständigen Umsetzungen oder Fragmentierungen herrührten.

Bedenkt man die Größenordnung, in die dieses Dendrimer fällt, ist ein Unterschied von 560 Da relativ gering. Es ist daher zu vermuten, dass es sich um ein Produkt handelt, das aus einer Überreaktion des Dendrimers stammt. Der wahrscheinlichste Fall ist dabei eine Diels-Alder-Reaktion an einem der 64 äußeren Tri-*iso*-propylsilacetylene. Eine solche

Reaktion würde einen Zuwachs von ca. 717 Da bewirken. Der Unterschied zu den gefundenen 560 Da beträgt also ca. 157 Da, wobei dies das Gewicht einer Tri-*iso*-propylsilylgruppe ist. Hieraus lässt sich schließen, dass während der Reaktion eine Schutzgruppe abgespalten wird, wodurch es sofort zu einer Reaktion der nun freien Ethinylgruppe mit dem im Überschuss vorhandenen Tetraphenylcyclopentadienon **33** kommt.



Schema 13: Synthese der vierten Generation **84** des auf dem Biphenylkern **32** basierenden Dendrimers.

Eine *in situ*-Abspaltung einzelner Schutzgruppen war bis dato lediglich dann vorgekommen, wenn Reste des bei der Entschützung verwendeten Fluorids nicht entfernt worden waren. Die Präsenz von Fluoridresten konnte allerdings ausgeschlossen werden. Das Gegenion des verwendeten Fluorids, Tetrabutylammoniumfluorid, führt im FD-Massenspektrometer zu einem überdurchschnittlich intensiven Signal bei 242 Da. Da ein solches Signal jedoch nicht beobachtet wurde, konnte die Anwesenheit von Resten dieser Verbindung ausgeschlossen werden. Außerdem hätte in diesem Fall eine Reaktion des Monomers **33** mit sich selber beobachtet werden müssen. Produkte aus dieser Reaktion waren jedoch nicht festzustellen. Daraus konnte man schließen, dass die Entschützung eine andere Ursache hatte.

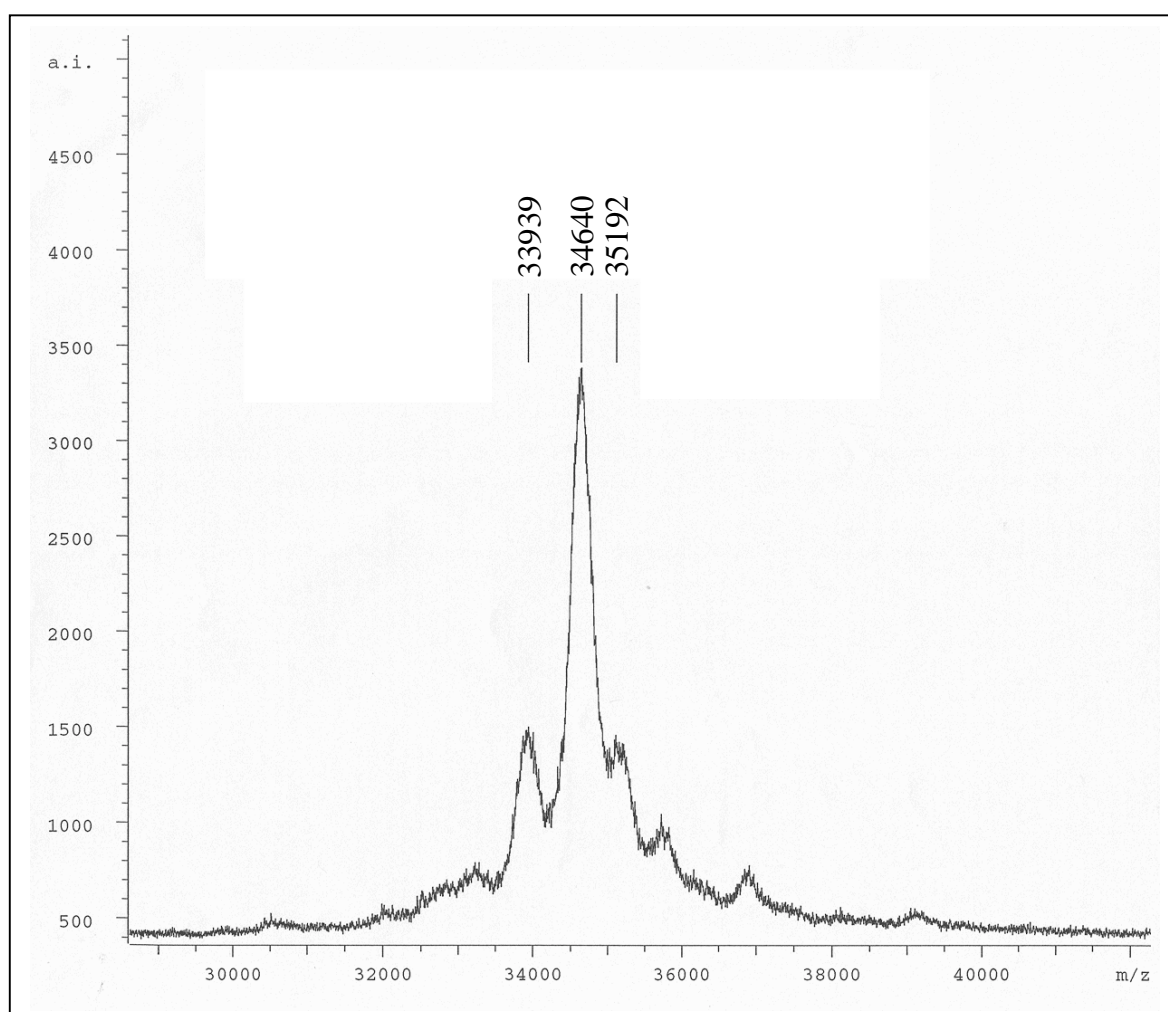


Abbildung 6: MALDI-ToF-Massenspektrum des Produktes der Reaktion von Biph-G3-A₂B-Ethynyl₃₂ (**83b**) und **33**. Das Signal bei 34640 Da rührt von der vierten Generation **84a** her, das bei 33939 Da von der 31-fachen Addition. Die Anwesenheit einer Verbindung mit einem Gewicht von 35192 Da erklärt sich durch eine Überreaktion. Es kommt zu einem *in situ*-Verlust einer TiPS-Gruppe an **84a** und der daher hervorgerufenen erneuten Addition von **33**. Durch die Breite der Signale und den hohen Massenbereich stimmen die Werte nicht genau mit den errechneten Molekularmassen überein. Ihre Distanzen zueinander sind jedoch charakteristisch.

Wie in der Einleitung ausgeführt, ist bei der Synthese von Dendrimern das Wachstum durch die stetige Zunahme der Dichte limitiert. Im hier beschriebenen Fall ist die Schale des Dendrimers in der vierten Generation so dicht, dass die sterisch anspruchsvollen TiPS-Gruppen nicht mehr oder nur sehr schwer untergebracht werden können. Bei den hohen Reaktionstemperaturen kommt es dann zu einer Abspaltung, welche die Ethinylgruppe einem erneuten Angriff durch das Monomer aussetzt.

Wie das Verhältnis zwischen Haupt- und Nebenprodukt jedoch zeigt, scheint nur sehr wenig Platz zu fehlen, um G4 monodispers zu synthetisieren. Es wurde daher versucht, **83b** mit dem unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) umzusetzen. In diesem Fall war die Reaktion binnen 12 h beendet, und es konnten neben dem Hauptprodukt Biph-G4-A₂B-uns. (**84b**; uns. = unsubstituiert) keine weiteren Nebenprodukte festgestellt werden.

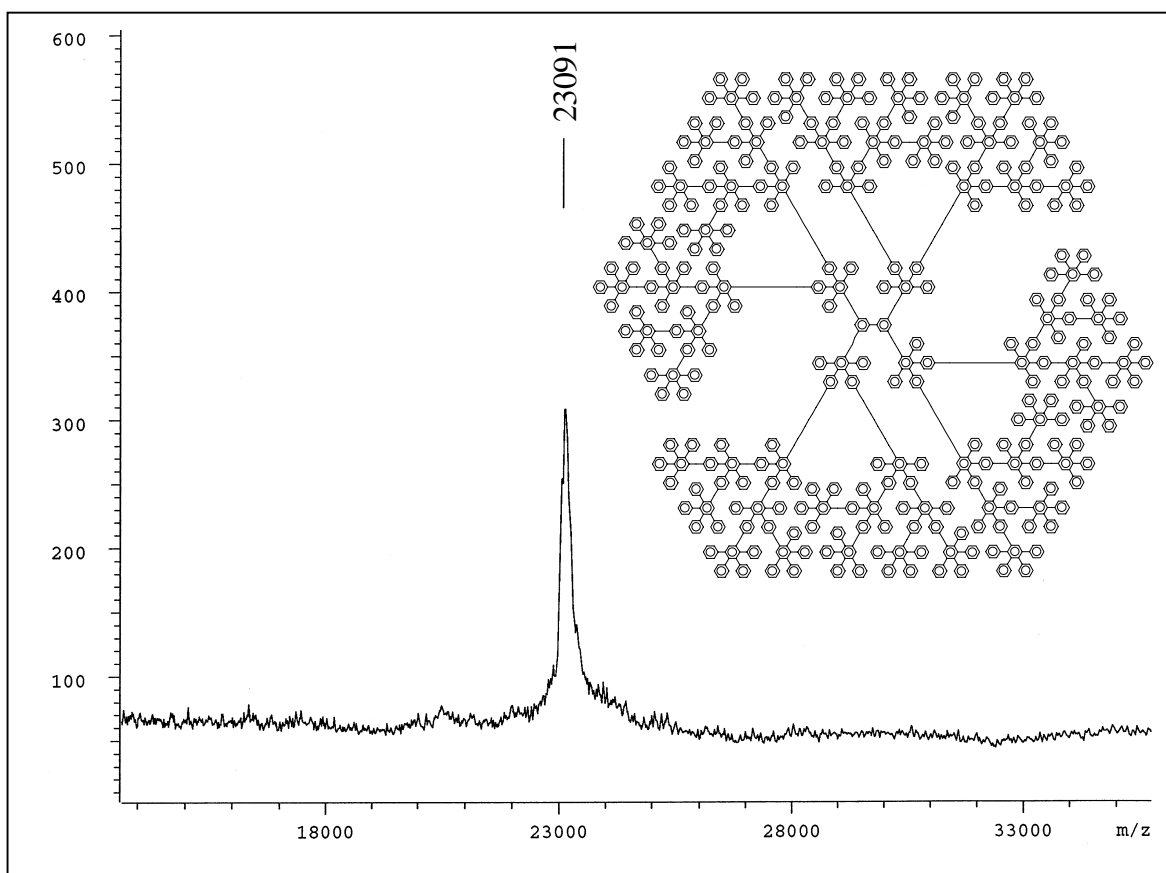
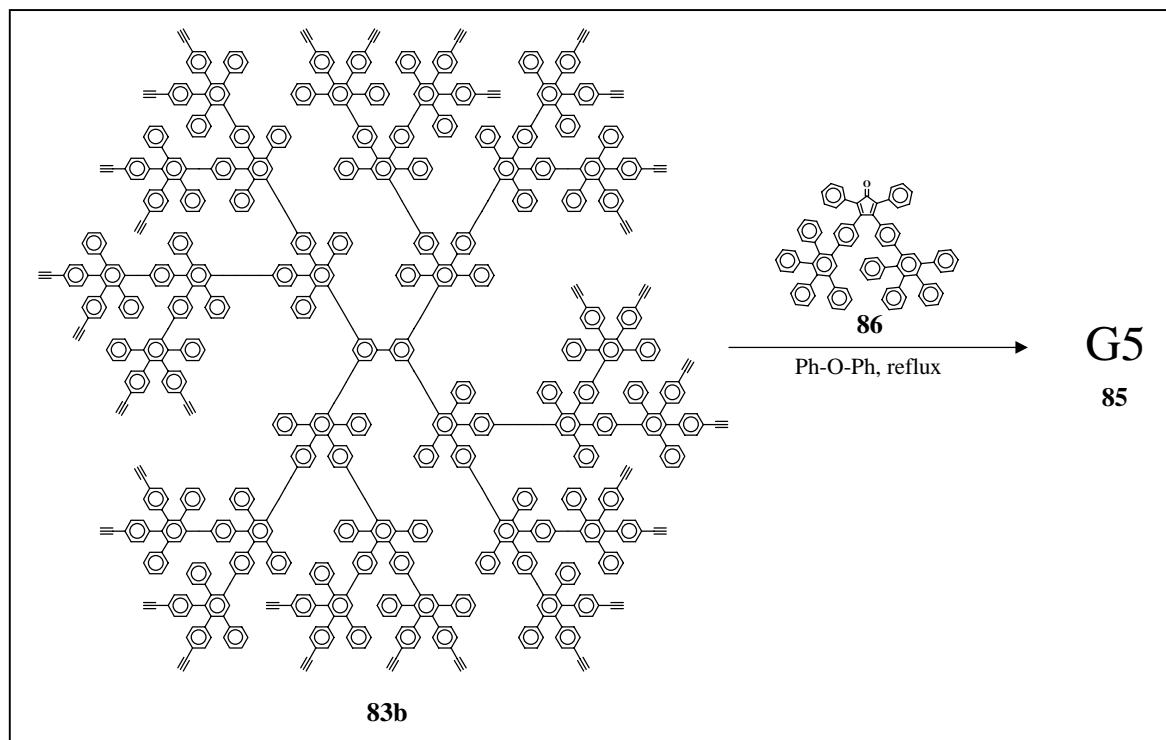


Abbildung 7: MALDI-ToF-Massenspektren von Biph-G4-A₂B-uns. (**84b**) mit Ag⁺. In diesem Fall sind keine Nebenprodukte erkennbar.

Es stellte sich hier die Frage, ob das Dendrimerwachstum auf die fünfte Generation **85** erweitert werden kann oder ob es durch das Problem mit den TiPS-Gruppen lediglich zu einer sterisch überfüllten Zwischenstufe kam. Um eine unsubstituierte, rein polyphenylenische fünfte Generation **85** herzustellen, war es nötig einen Weg zu finden, der die

Synthese von **84a** umgeht. Die Möglichkeit, die kleinere Trimethylsilylgruppe zum Schutz des Acetylens zu verwenden, schien wenig sinnvoll, da sich gezeigt hatte, dass sie eine Diels-Alder-Addition an die Ethinylgruppe erschweren, aber nicht verhindern kann.¹⁰⁰ Außerdem ist diese Silylgruppe thermisch weniger stabil als eine Tri-*iso*-propylsilylgruppe.



Schema 14: Addition des konvergent hergestellten Cyclopentadienon-G2-A₂B-uns. (86) an die entschützte dritte Generation Biph-G3-A₂B-Ethinyl₃₂. (Auf die Abbildung der fünften Generation Biph-G5-A₂B-uns. (85) wurde verzichtet, da sich dieses Molekül mit den gängigen Programmen nicht mehr zeichnen lässt.)

Eine weitere Möglichkeit ist die von Miller und Neenan verwendete Methode, die konvergente zusammen mit der divergenten Synthese zu verwenden.¹⁴ In diesem Fall wurde die entschützte dritte Generation **83b** mit dem von U.-M. Wiesler synthetisierten und im Rahmen seiner Dissertation näher beschriebenen Cyclopentadienon-G2-A₂B-uns. (**86**) umgesetzt.¹³⁷ Bei **86** handelt es sich um ein Molekül, das als aktiviertes, unsubstituiertes Dendron der zweiten Generation bezeichnet werden kann. So sollte nach einer 32-fachen Addition von **86** an **83b** die unsubstituierte fünfte Generation **85** des Dendrimers zugänglich sein.

Bei der Reaktionsführung in siedendem *o*-Xylol zeigte sich aber, dass zwar das Hauptprodukt die erwünschte fünfte Generation ist, allerdings waren selbst nach Reaktionszeiten von bis zu vier Wochen auch erhebliche Mengen an unterreagierten Nebenprodukten zu beobachten. Da bei dieser Reaktion keine TiPS-Gruppen vorhanden

waren, wurde versucht, die Reaktion in refluxierendem Diphenylether bei 260 °C durchzuführen. Aber auch hier war **83b** nach drei Wochen noch immer nicht vollständig umgesetzt.

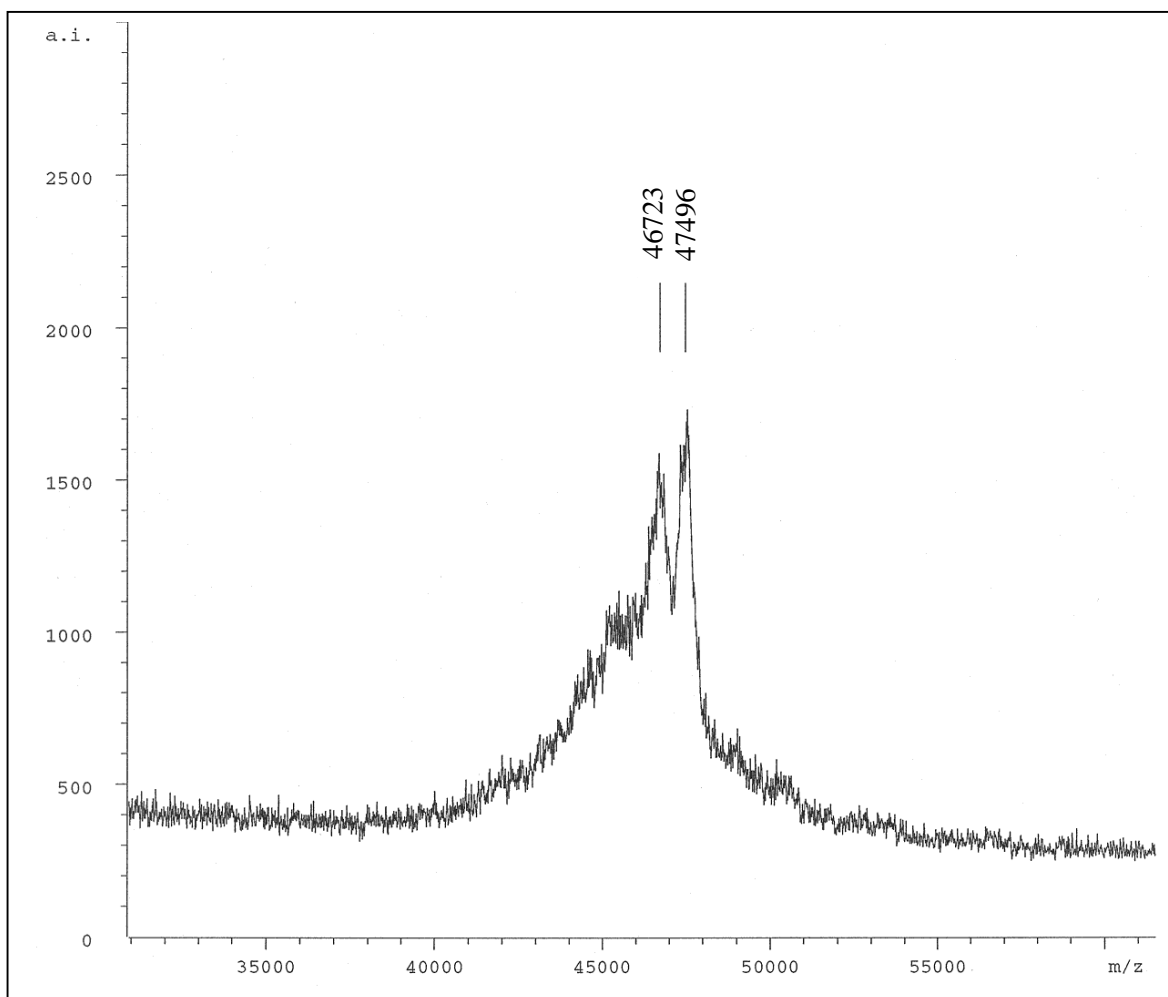


Abbildung 8: MALDI-ToF-Massenspektrum der Addition des G2 Dendrons **86** an Biph-G3-A₂B-Ethynyl₃₂ (**83b**). Unterhalb der fünften Generation **85** sind noch die Signale des 28- bis 31-fachem Additionsproduktes erkennbar. Auf Grund der Breite der Signale sowie des Fehlerbereiches des Massenspektrometers stimmen die angezeigten Werte nicht exakt mit den errechneten überein. Die charakteristischen Abstände der Signale sind jedoch deutlich erkennbar.

Wie sich gezeigt hat, kann G5 generell hergestellt werden. Daher lässt sich das Produktgemisch auf eine schlechte Zugänglichkeit der Ethynylgruppen zurückführen. Durch eine ungünstige Reihenfolge der Additionen kann es zu Zwischenprodukten kommen, bei denen einige der noch nicht umgesetzten Ethinyle von den bereits hinzuaddierten G2-Cyclopentadienonen **86** vollständig umgeben sind. Dadurch befinden sich diese Ethinyle nicht mehr an der Oberfläche, sondern innerhalb der Struktur. So werden sie für weitere Monomerbausteine unerreichbar. Dies zeigte sich auch darin, dass

selbst eine Nachbehandlung mit einfachem Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) keine Veränderung mehr bewirkte.

Dies bedeutet, dass der Zustand einer dicht gepackten Schale in diesem Fall bereits in der fünften Generation **85** erreicht ist. Eine der Fragen, die sich aus diesem Ergebnis stellt, ist, ob das Wachstum auf Grund sterischer Probleme innerhalb der Zweige bei der vierten Generation endet oder ob die gesamte Oberfläche des Dendrimers bereits dicht gepackt ist; das heißt, können Dendrimere, die mit Hilfe des A₂B-Bausteins **33** synthetisiert werden, nur bis zur vierten bzw. fünften Generation wachsen? Um dies zu beantworten, ist in Kapitel 2.2.2 ein neues System beschrieben, bei dem 1,4-Diethinylbenzol (**76b**) als Kern verwendet wurde. Hier wachsen die beiden Zweige in entgegengesetzte Richtungen, wodurch es weniger wahrscheinlich wird, dass sie miteinander in Wechselwirkung stehen.

2.2.1.1 Anmerkungen zur Charakterisierung von **83** und **84**

Wie bereits erwähnt ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Charakterisierung der Dendrimere die Massenspektrometrie.⁷⁹ Im Fall der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen bewirkten die Addition eines Tetraphenylcyclopentadienon **33** und die Eliminierung einer Kohlenmonoxidgruppe eine Gewichtszunahme von ca. 717 Da. Im Fall des unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons (**39**) sind es 356 Da. Diese Unterschiede lassen sich wie oben demonstriert selbst bei Molekulargewichten oberhalb 30.000 Da noch feststellen. Fehler dieser Art lassen sich mit anderen das Molekulargewicht bestimmenden Methoden zumeist nicht mehr nachweisen. Die GPC-Analyse bestätigte zwar die Monodispersität der Produkte, auf Grund fehlender Standards war eine Bestimmung der absoluten Masse jedoch äußerst ungenau.⁷⁴

Die NMR-Spektroskopie ist im Fall dieser Dendrimere wenig hilfreich. Da es sich bei dem Dendrimergestüt um eine rein aromatische Verbindung handelt, sind alle Signale sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum in einem relativ kleinen Bereich zu finden. Vor allem bei den größeren Strukturen bedeutet dies das Auftreten vieler verbreiteter Bereiche, in denen einzelne Signale nicht mehr ausgemacht werden können. Zwar kann im Fall der Addition von **33** über das Integrationsverhältnis der aliphatischen zu den aromatischen Signalen eine Aussage über die Anzahl der erfolgten Additionen gemacht werden, allerdings ist die Genauigkeit dieser Methode zu gering, um Spuren von Nebenprodukten festzustellen.

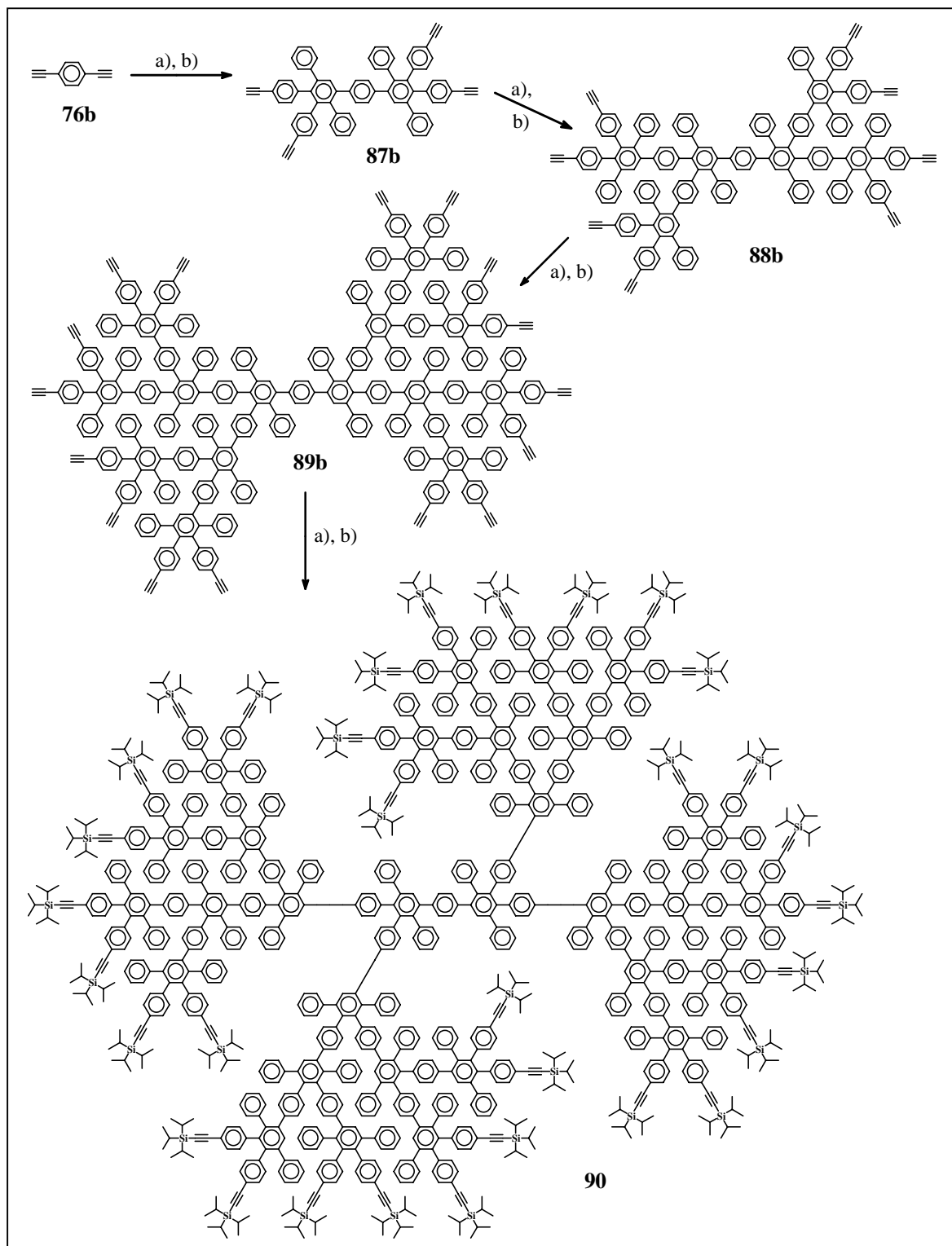
Ein erwähnenswertes Phänomen in den ¹H-NMR-Spektren der Dendrimere ist eine Gruppe von tieffeldverschobenen aromatischen Signalen. F. Morgenroth konnte sie erstmals im

Fall seines auf Tetraphenylmethan beruhenden Dendrimers beobachten und zuordnen.⁷⁴ Bei diesem Signal handelte es sich um ein Singulett. Das einzige Proton, das bei dieser Struktur zu einem Singulett führen konnte, war das einzelne Proton des zentralen Benzolrings der Tetraphenylbenzolwiederholungseinheit. Die Positionierung dieses Signals im tiefen Feld rührt daher, dass die Ringströme der benachbarten Phenylringe zu einer zusätzlichen Entschirmung des Protons führen. Die zweite Generation dieses Dendrimers zeigte bereits drei solcher Singulett, die sowohl auf das Proton der ersten Generation als auch auf die beiden Protonen dieser Art in jedem Zweig der zweiten Generation zurückgeführt werden konnten. Bemerkenswert war dabei, dass die Protonen der zweiten Generation zwei verschiedene Signale zeigten. Dies ließ sich anhand der chemischen Struktur dieser Verbindung erklären. In der zweiten Generation waren die beiden Unterverzweigungen nicht äquivalent. Im Bezug auf den Kern befand sich eine Tetraphenylbenzoleinheit - im übertragenen Sinne - in der *para*-Position die andere in der *meta*-Position. Auch im Fall der auf 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl (**32**) basierenden Dendrimere waren diese Signale zu beobachten, allerdings erst ab der zweiten Generation. Auch sie zeigten die Aufteilung in zwei Gruppen, je nach Unterverzweigung, zu der die Protonen gehörten. Die dritte Generation weist erneut eine höhere Anzahl dieser Signale auf. Zu erwarten wären insgesamt sechs (ohne Proton der ersten Generation). Durch die Ballung im Bereich von $\delta = 7.5$ bis 7.3 ließen sie sich jedoch nicht mehr einzeln unterscheiden, und ihre relative Intensität konnte im Einzelnen nicht festgestellt werden. Auch die vierte Generation zeigte eine erneute Vermehrung der Signale. Aus denselben Gründen wie bei G3 konnte aber auch hier keine Zuweisung mehr stattfinden. Bei einem Vergleich der Spektren der beiden Dendrimere mit dem Biphenylkern bzw. dem Tetraphenylmethankern zeigt sich, dass der Kern einen großen Einfluss auf die chemische Umgebung hat, in der sich die Tetraphenylbenzoleinheit der ersten Generation befindet. Dieser Einfluss lässt jedoch rapide nach und ist bei der zweiten Generation nicht mehr erkennbar. Man kann somit feststellen, dass sich sowohl das dendritische Wachstum als auch die Wahl des Kerns in den ¹H-NMR-Spektren dieses Dendrimer-Typs widerspiegeln.

2.2.2 Die Synthese eines Dendrimers das 1,4-Diethinylbenzol (**76b**) zum Kern hat

Obwohl sich 1,4-Diethinylbenzol (**76b**) bei Raumtemperatur an der Luft zersetzt, war es möglich, die erste Generation Di-G1-A₂B-TiPS₄ (**87a**) mit zwei Äquivalenten des Monomers **33** herzustellen. Das entschützte Dendrimer **87b**, das zwar auf konventionelle

Art und Weise hergestellt werden konnte, war im Gegensatz zu den entschützten Derivaten des Biphenyldendrimers selbst in Tetrahydrofuran oder Dichlormethan nur gering löslich.



Schema 15: Synthese des auf 1,4-Diethynylbenzol (**76b**) basierenden Dendrimers. a): **33**, *o*-Xylol, Rückfluss. b): Bu_4NF , THF, Raumtemperatur

Es stellte sich jedoch heraus, dass dies bei der weiteren Synthese keine Rolle spielte. Trotz der geringen Löslichkeit wurde **87b** bei 145 °C mit dem A_2B -Baustein viermal umgesetzt,

da bereits bei der ersten Addition ein löslicheres Zwischenprodukt entstand. Die zweite und dritte Generation, **88** und **89**, dieses Dendrimers waren beide sowohl geschützt als auch entschützt gut löslich und konnten über die in Kapitel 2.2.1 bereits beschriebene Route hergestellt werden. Da die Zahl der Unterverzweigungen mit jeder Generation steigt, steigt auch die Anzahl der Freiheitsgrade der Bewegung, was wiederum die Löslichkeit erhöht.⁷⁴

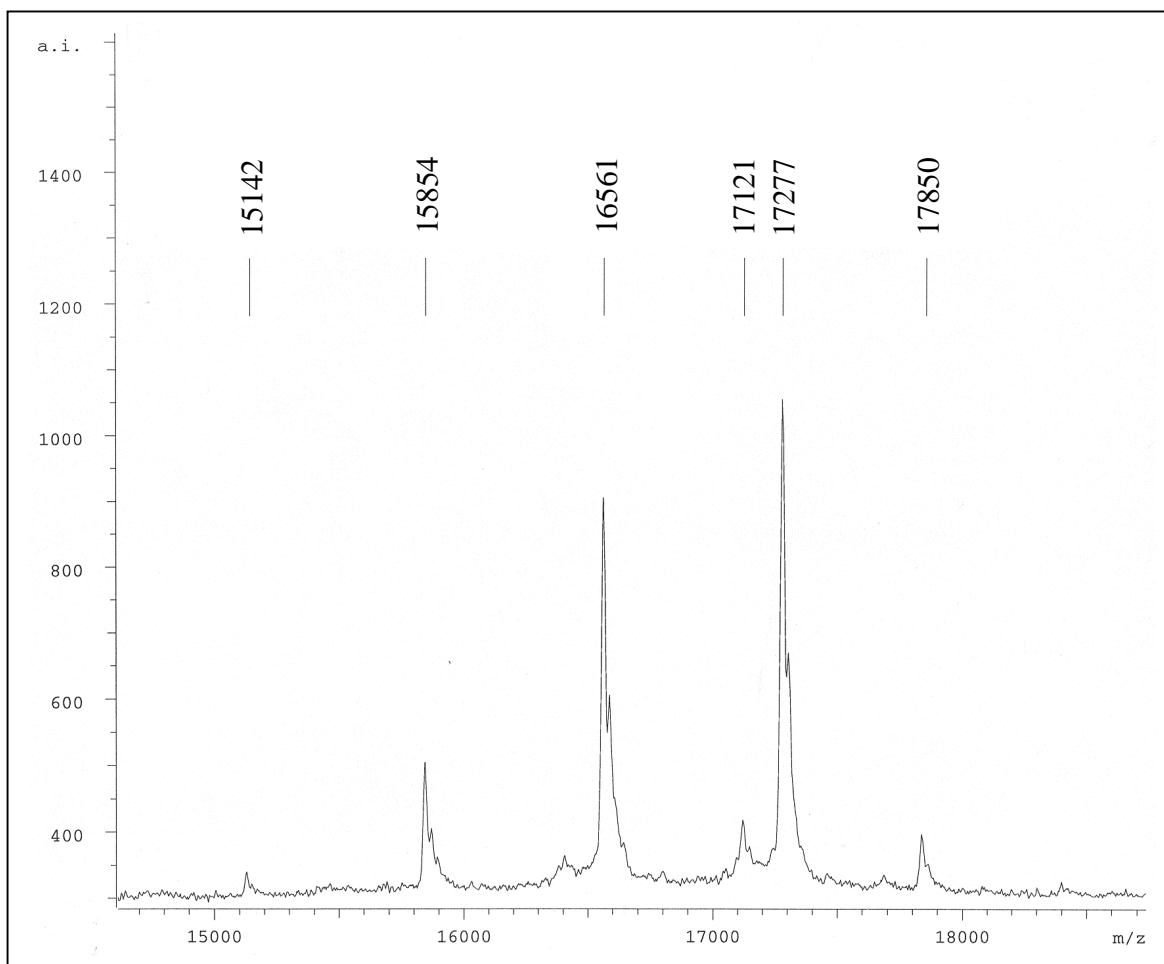


Abbildung 9: Massenspektrum des Reaktionsgemisches der Addition von **33** an **89b**. Das Signal bei 17277 Da zeigt die Präsenz der vierten Generation **90**. Allerdings sind auch bereits Spuren des durch Überreaktion entstandenen Nebenproduktes bei 17850 Da sichtbar.

Um festzustellen, ob das Wachstum bei dieser Serie weitergeführt werden kann als im Fall des Biphenylkerns **32**, wurde die entschützte dritte Generation Di-G3-A₂B-Ethynyl₁₆ (**89b**) mit dem A₂B-Baustein **33** umgesetzt. Aus dem Massenspektrum in Abbildung 9 geht hervor, dass es auch hier zu einer *in situ*-Entschützung des Dendrimers und zu der daraus resultierenden Überreaktion kam. In diesem Spektrum kann neben dem Signal der eigentlichen vierten Generation **90** bei 17277 Da auch ein weiteres Signal 156 Da darunter ausgemacht werden, was den Verlust einer TIPS-Gruppe verdeutlicht, die genau dieses

Gewicht besitzt. Auch das Signal des überreagierten Dendrimers ist bereits zu sehen, obwohl die Umsetzung zu G4 noch nicht beendet ist, wie die Signale bei 15142 Da, 15845 Da und 16561 Da zeigen.

Hieraus lässt sich schließen, dass auch in diesem Fall die vierte Generation nicht mehr monodispers hergestellt werden kann. Bedingt durch den Kern ist in diesem Fall die Wechselwirkung zwischen den beiden Zweigen dieses Dendrimers allenfalls sehr gering. Somit muss die Begründung des Wachstumsstopps in der Zunahme der Dichte innerhalb der Zweige liegen. Man kann daher feststellen: Die Beschaffenheit des Monomers lässt bei diesem Dendrimer-Typ ein reguläres Wachstum über die vierte Generation hinaus nicht zu, unabhängig vom Kern der beim Aufbau verwendet wurde.

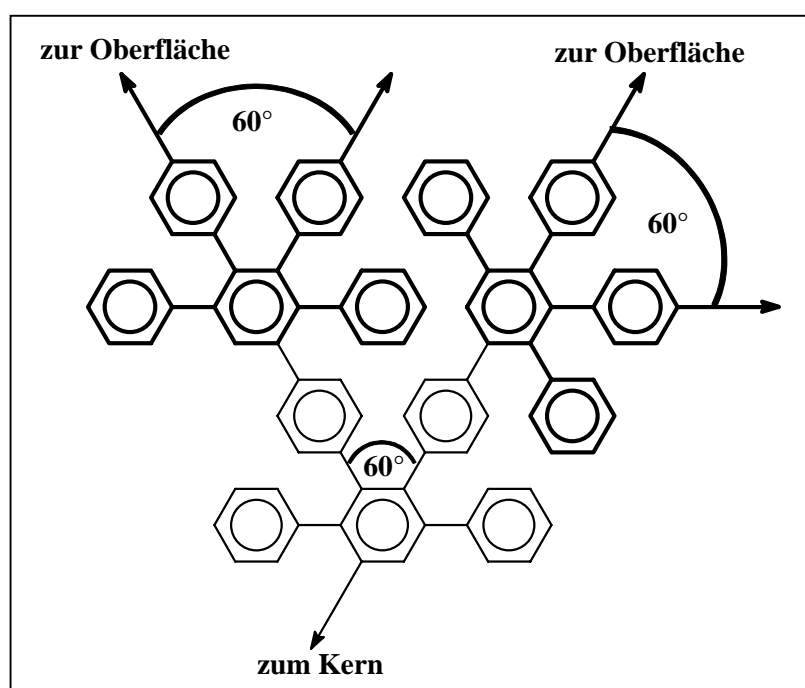


Abbildung 10: Ausschnitt eines Dendrimerzweiges. Bedingt durch die Struktur des Monomers 33 sind die funktionalisierten Phenylringe der Tetraphenylbenzoleinheit ortho zueinander angeordnet, wodurch es zu einem Winkel von 60° zwischen den einzelnen Unterzweigen kommt.

Bei einer Betrachtung der Struktur des Zweiges lässt sich dieser Umstand nachvollziehen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, besteht das Dendrimer aus einer Aneinanderreihung von Tetraphenylbenzoleinheiten. Die Verknüpfung zu den unteren Generationen befindet sich dabei am zentralen Benzolring. Die höheren Generationen bzw. die zum weiteren Wachstum benötigten Acetylene sind in der *para*-Position an den mittleren beiden der vier den zentralen Benzolring umgebenden Phenylringe angeknüpft (siehe Schema 15). Dadurch stehen die Substituenten im übertragenen Sinne *ortho* zueinander und bilden auf diese Weise einen Winkel von 60° (Abbildung 10). So lässt sich erklären, dass das

Wachstum innerhalb eines Zweiges auf relativ engem Raum geschieht. Folglich kommt es innerhalb des Dendrimers stellenweise zu einer relativ hohen Dichte, was wiederum das monodisperse Wachstum der Struktur behindert.

2.2.2.1 Anmerkung zur Charakterisierung von 87-89

Die Charakterisierung dieser Dendrimere erfolgte ebenfalls größtenteils mit der Massenspektrometrie sowie der NMR-Spektroskopie. Abbildung 11 zeigt das Massenspektrum von Di-G3-A₂B-Ethynyl₁₆ (**89b**), das in Gegenwart von Silberionen aufgenommen wurde. Das Spektrum hat ein Signal bei 5895 Da. Dies entspricht der Masse von **89b** (5789 Da) und einem Silberion (108 Da). Der Unterschied von 2 Da liegt bei dieser Größenordnung innerhalb des Messfehlers. Dem Spektrum lässt sich somit nicht nur entnehmen, dass **89a** vollständig entschützt wurde, sondern auch, dass es bei keinem der drei Wachstumsschritte zu Nebenprodukten gekommen war.

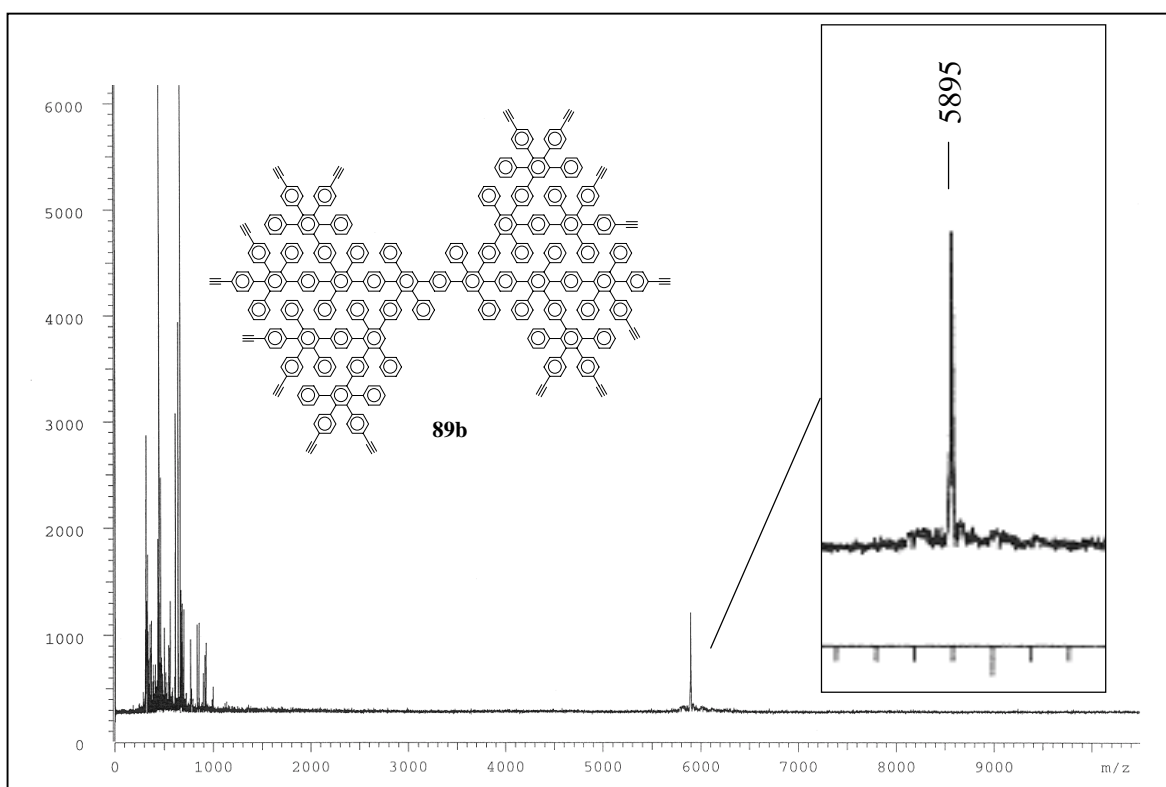


Abbildung 11: MALDI-ToF-Massenspektrum der entschützten dritten Generation Di-G3-A₂B-Ethynyl₁₆ (**89b**). Der Ausschnitt zeigt den Bereich von 5600 Da bis 6300 Da. Die Signale unterhalb von 1000 Da rühren von der Matrix her.

Bei den auf 1,4-Diethynylbenzol (**76b**) basierenden Dendrimere spiegelt sich der schalenartige Aufbau der Moleküle erneut in den ¹H-NMR-Spektren wieder.

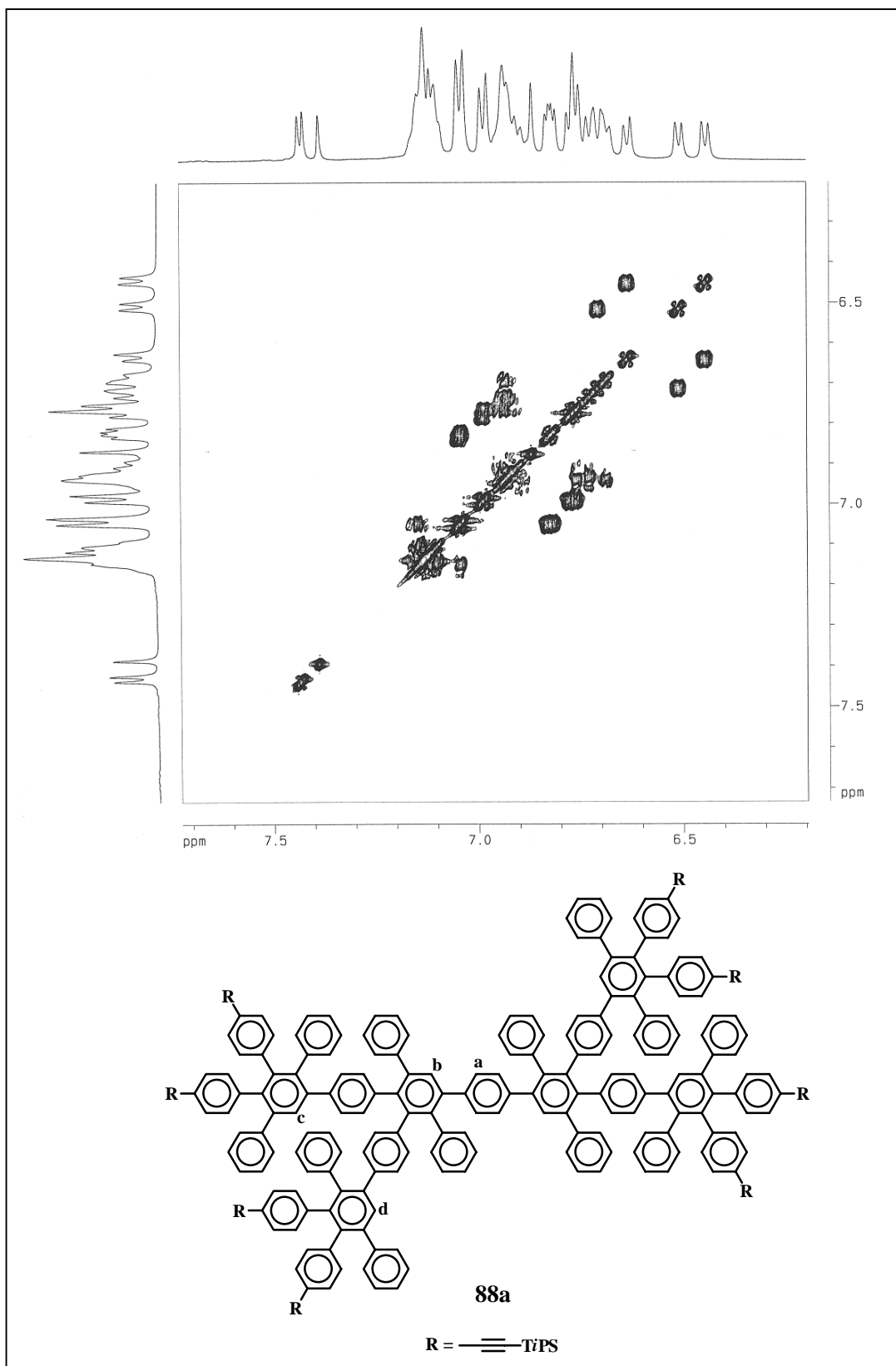


Abbildung 12: $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ -Spektrum von **88a**. Das Spektrum wurde in Tetrahydrofuran bei 303 K auf einem 500 MHz NMR-Spektroskop aufgenommen.

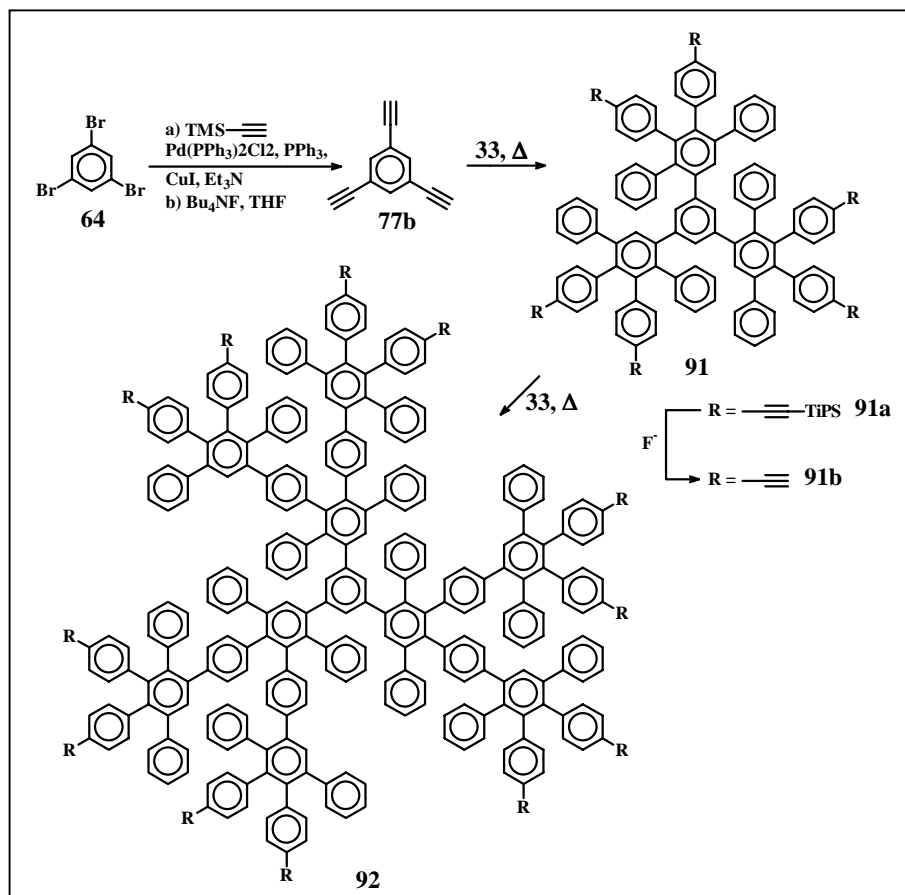
Die bereits bei Biph-G2-A₂B (**82**) beobachteten Signale im tiefen Feld sind auch bei Di-G2-A₂B (**88**) zu sehen, nur sind es jetzt drei. Wie das $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ -Spektrum von **88a** in

Abbildung 12 zeigt, handelt es sich dabei um Singulett. Darüber hinaus lässt sich in diesem Fall ein weiteres Singulett innerhalb des mittleren verbreiterten Bereichs ausmachen.

Die relativen Intensitäten dieser Signale zeigen, dass es sich bei $\delta = 7.43, 7.42$ und 7.38 jeweils um zwei Protonen handelt, bei $\delta = 6.86$ um vier Protonen. Daher kann man die ersten drei Signale den Protonen der Tetraphenylbenzoleinheiten der Zweige zuordnen und das vierte dem Kern. Dass in diesem Fall auch die erste Generation vertreten ist, beweist erneut die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung dieses Signals von der Geometrie des Kerns. Besonders zu erwähnen ist auch, dass bei der dritten Generation Di-G3-A₂B (**89**) alle sieben zu erwartenden Signale aufzufinden sind. Zwei von ihnen liegen zwar so nah beieinander, dass man ihre relative Intensität nicht einzeln bestimmen kann. Dennoch ist zu erkennen, dass es sich dabei um zwei Signale handelt. Durch die Ballung der Signale im aromatischen Bereich war eine nähere Zuordnung nicht möglich. Im Fall der zweiten Generation **88a** konnten allerdings einige Dubletts anhand des ¹H-¹H-COSY-Spektrums ihren Gegenparts zugewiesen werden. Die Assoziation mit den entsprechenden Protonen gelang jedoch auch hier nicht.

2.2.3 Die Synthese eines Dendrimers, basierend auf 1,3,5-Triethinylbenzol (77b) als Kern

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist ein Faktor, der die Gestalt des Dendrimers bestimmt, die Beschaffenheit des Kerns. Im Fall der Polyphenylen-Dendrimere lag deshalb die Synthese eines 1,3,5-trisubstituierten Benzols nahe. Durch die Verwendung von 1,3,5-Triethinylbenzol (**77b**) war ein direkter Vergleich dieses Systems mit dem von Miller und Neenan möglich.¹²⁻¹⁴ Die Synthese des Kerns ist in Kapitel 2.1.2 beschrieben.



Schema 16: Synthese eines Dendrimers mit 1,3,5-substituierten Benzol als Kern analog dem System von Miller und Neenan,¹²⁻¹⁴ dessen Aufbau aber mit dem A₂B-Baustein **33** erfolgte.

Auch in diesem Fall ließen sich die drei Acetylene des Kerns mit dem des A₂B-Bausteins **33** umsetzen. Die so entstandene erste Generation Tr-G1-A₂B-Tips₁₂ (**91a**) wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran entschützt und durch erneute Addition des Monomers **33** in die zweite Generation Tr-G2-A₂B-TiPS₂₄ (**92**) überführt.

Bei einem Vergleich dieses Dendrimers mit dem System von Miller und Neenan¹²⁻¹⁴ wird sofort der Unterschied in Größe und Dichte offensichtlich. Während die erste und zweite Generation des Dendrimers von Miller und Neenan lediglich über 4 bzw. 10 Benzolringe verfügt, beinhalten die entsprechenden über die Diels-Alder-Route hergestellten

Makromoleküle, **91** und **92**, 16 bzw. 46 Phenyleneinheiten. Diese Anzahl wird bei einer Synthese über die wiederholte Suzuki-Kupplung erst in der vierten Generation **31** erreicht. Ein Vergleich von **31** und **92** in Abbildung 13 zeigt, dass **92** über eine größere maximale Ausdehnung verfügt. Da jedoch in beiden Fällen die gleiche Anzahl von Benzolringen vorhanden ist, kommt es dazu, dass **92** über Bereiche verfügt, in welche die Zweige scheinbar nicht hineinwachsen.

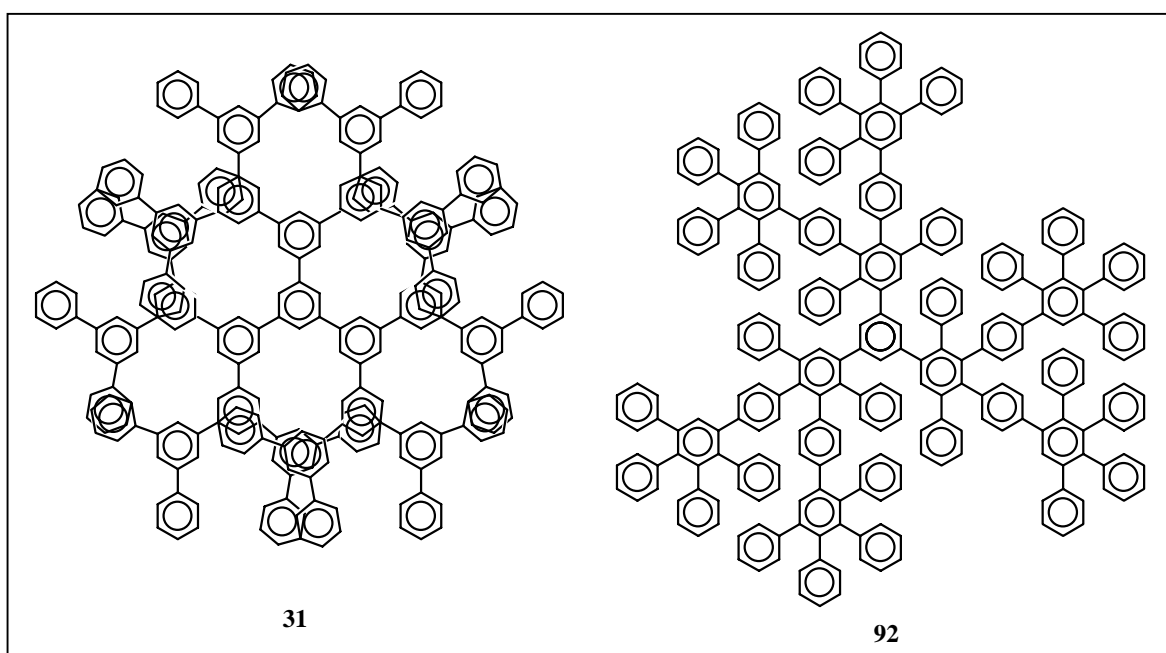


Abbildung 13: Vergleich der vierten Generation **31** des Dendrimers von Miller und Neenan¹²⁻¹⁴ sowie die zweite Generation **92** des neuen über die Diels-Alder-Route hergestellten Systems. Die zweidimensionale Repräsentation führt bei **31** zu Überlappungen. Diese sind in der Zeichnung hervorgehoben.

2.2.3.1 Anmerkungen zur Charakterisierung von **91** und **92**

Im Fall von Tr-G1-A₂B-TiPS₆ (**91a**) konnte die chemische Struktur weitgehend mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Durch die Symmetrie des Moleküls waren relativ wenige Signale zu erwarten. Wie Abbildung 14 zeigt, sollten H_a und H_b jeweils ein Singulett, H_c, H_f, H_g, H_h, H_j und H_k ein Dublett und H_e und H_m ein Triplett hervorrufen. Bei H_d und H_l war ein Dublett von Dubletts zu erwarten. Fünf der sechs Dubletts sind im Spektrum von **91a** auch direkt erkennbar, genau wie eines der Singulett bei $\delta = 6.86$. Eine Zuordnung der Dubletts mit Hilfe der Kopplungskonstanten war nicht möglich, da sich diese in allen Fällen zu ähnlich waren. Es war jedoch möglich, mit Hilfe des in Abbildung 14 gezeigten ¹H-¹H-COSY-Spektrums sowie der Integrale einzelne Signale näher zuzuordnen. So stellen das Dublett und das breite Signal zwischen $\delta = 7.0$

und 7.2 ein zusammenhängendes System dar. Die relativen Intensitäten der Signale zeigen, dass es sich dabei um insgesamt fünfzehn Protonen handelt bzw. auf Grund der Symmetrie des Moleküls um fünf Protonen pro Zweig.

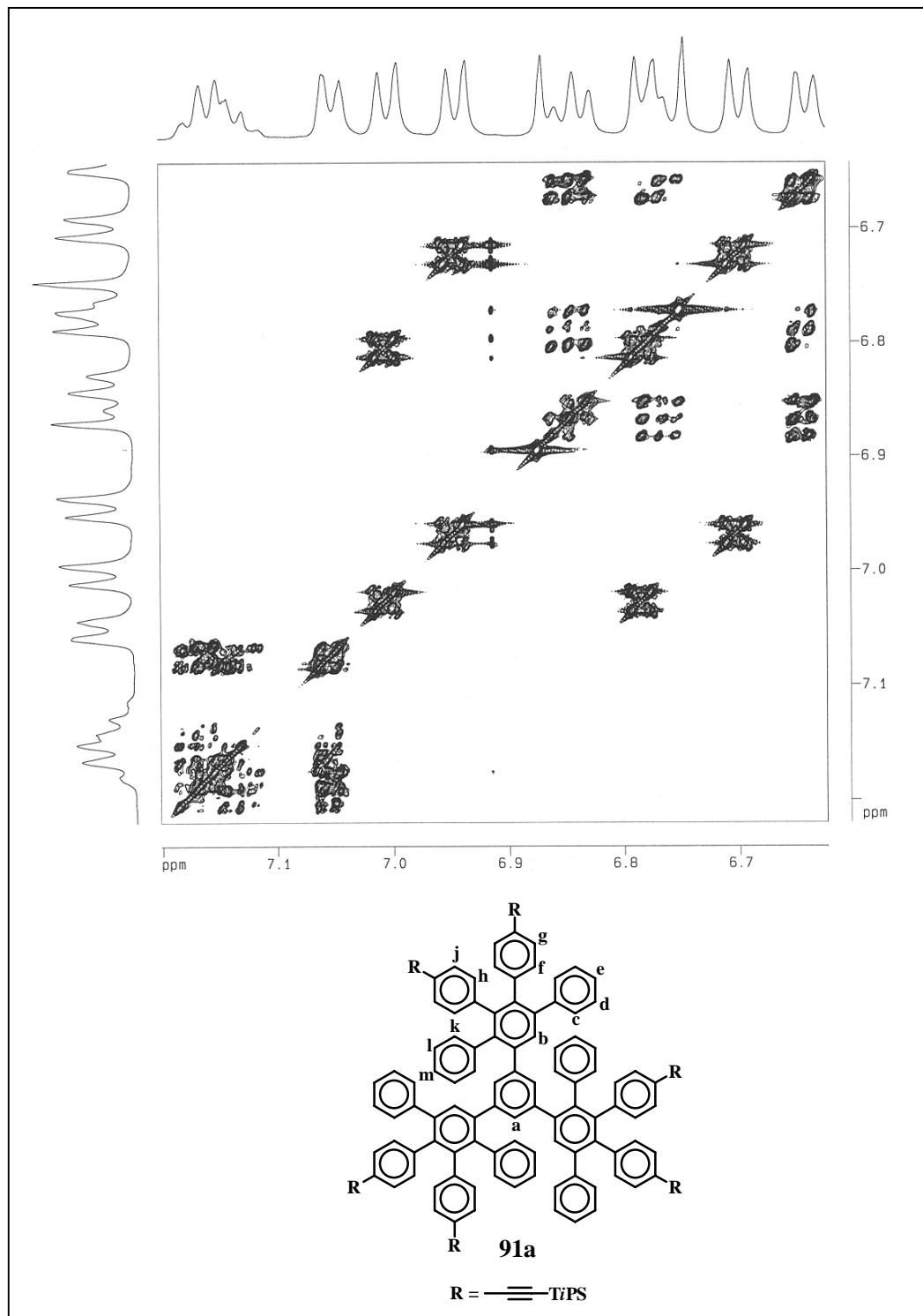


Abbildung 14: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum von **91a**. Das Spektrum wurde in Tetrahydrofuran bei 333 K auf einem 500 MHz NMR-Spektroskop aufgenommen.

Die Signale werden somit entweder von H_c , H_d und H_e oder von H_k , H_l und H_m hervorgerufen. Dem Spektrum lässt sich weiterhin entnehmen, dass es sich bei dem

Dublett bei $\delta = 7.00$ und einem Teil des verbreiterten Signals von $\delta = 6.78$ bis 6.75 sowie den Dubletts bei $\delta = 6.94$ und 6.69 um die beiden AA'BB'-Systeme der ethinylsubstituierten Benzolringe handelt. Die beiden Singulets liegen bei $\delta = 6.87$ und 6.74 . Dadurch ergibt sich für das verbleibende Dublett bei $\delta = 6.64$ sowie für die restlichen Multipletts unter den verbreiterten Signalen die Zuordnung zu dem zweiten Ring der beiden unsubstituierten Phenyle.

Bei der Betrachtung des gesamten Spektrums fällt erneut der bereits erwähnte isolierte Bereich im tiefen Feld auf. Hieraus lässt sich schließen, dass sich der dazugehörige Benzolring in einer anderen Umgebung befindet als die anderen drei äußeren Ringe. Auffallend an der chemischen Struktur ist, dass der Ring - zu dem die Protonen H_c, H_d und H_e gehören - als einziger nicht von zwei Benzolringen umgeben ist. Daher kommt es zu einem geringeren Einfluss durch π -Elektronen von benachbarten Ringen. Es ist daher anzunehmen, dass es sich bei den Signalen im tiefen Feld um die Signale eben jenes Ringes handelt.

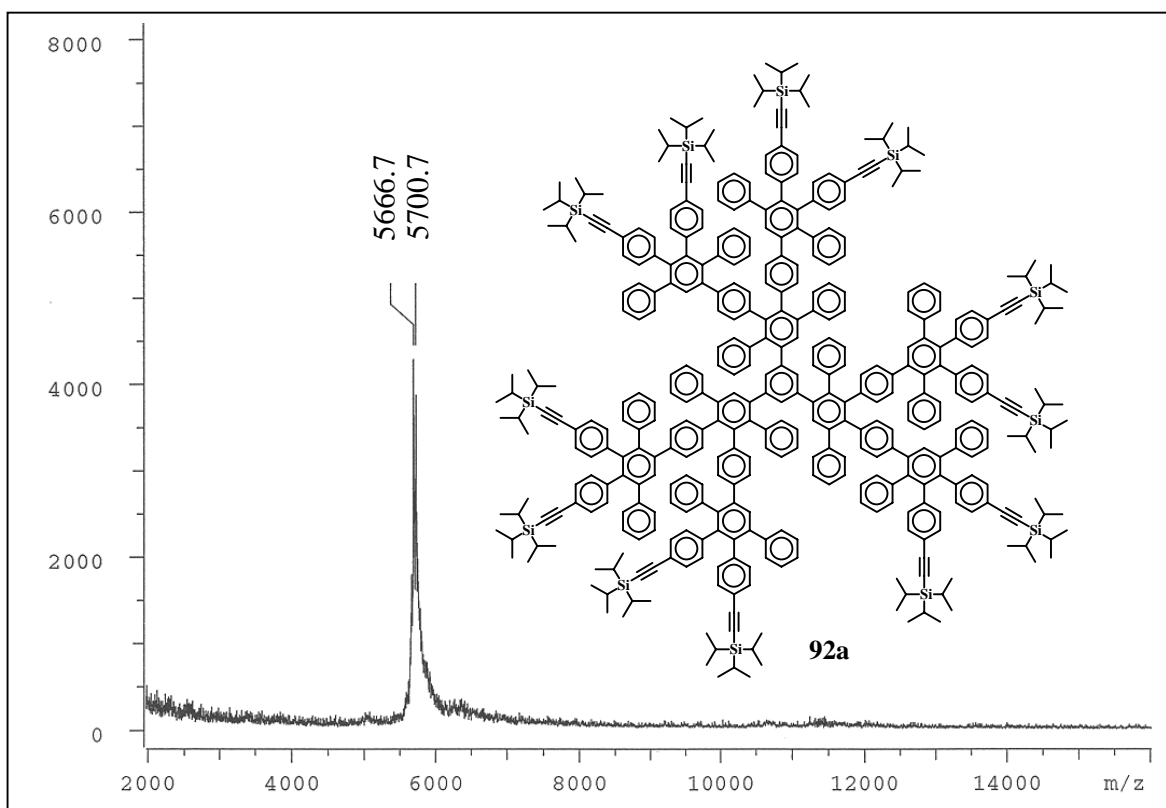


Abbildung 15: MALDI-ToF-Massenspektrum von Tr-G2-A₂B-TiPS₂₄ (**92a**). Neben dem Signal der Verbindung bei 5666,7 Da ist das Signal des [M,Na]⁺-Komplexes bei 5700,7 Da erkennbar.

Die zweite Generation dieses Dendrimers weist ebenfalls zwei tieffeldverschobene Signale im ¹H-NMR-Spektrum auf. Dies bedeutet, dass wie beim Biphenyldendrimer auch hier die

Resonanz des Protons der zentralen Tetraphenylbenzoleinheit erst ab der zweiten Generation ins tiefe Feld verschoben ist. Vergleicht man die verschiedenen Kerne miteinander, so zeigt sich, dass in allen Fällen, bei denen sich die Ethinyle an einem Benzolring befinden und *meta* zueinander stehen (3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl (**32**) und 1,3,5-Triethinylbenzol (**77b**)), das Singulett der Tetraphenylbenzoleinheit der ersten Generation nicht tieffeldverschoben ist. Offensichtlich bringt diese Geometrie die Tetraphenylbenzoleinheiten so nah aneinander, dass die chemische Umgebung des Protons stark verändert ist. Dadurch kommt es zu einer Hochfeldverschiebung des Signals. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass sich dieses Signal in allen anderen Fällen - auch bei der Stammverbindung Pentaphenylbenzol¹³⁸ - im tiefen Feld befindet.

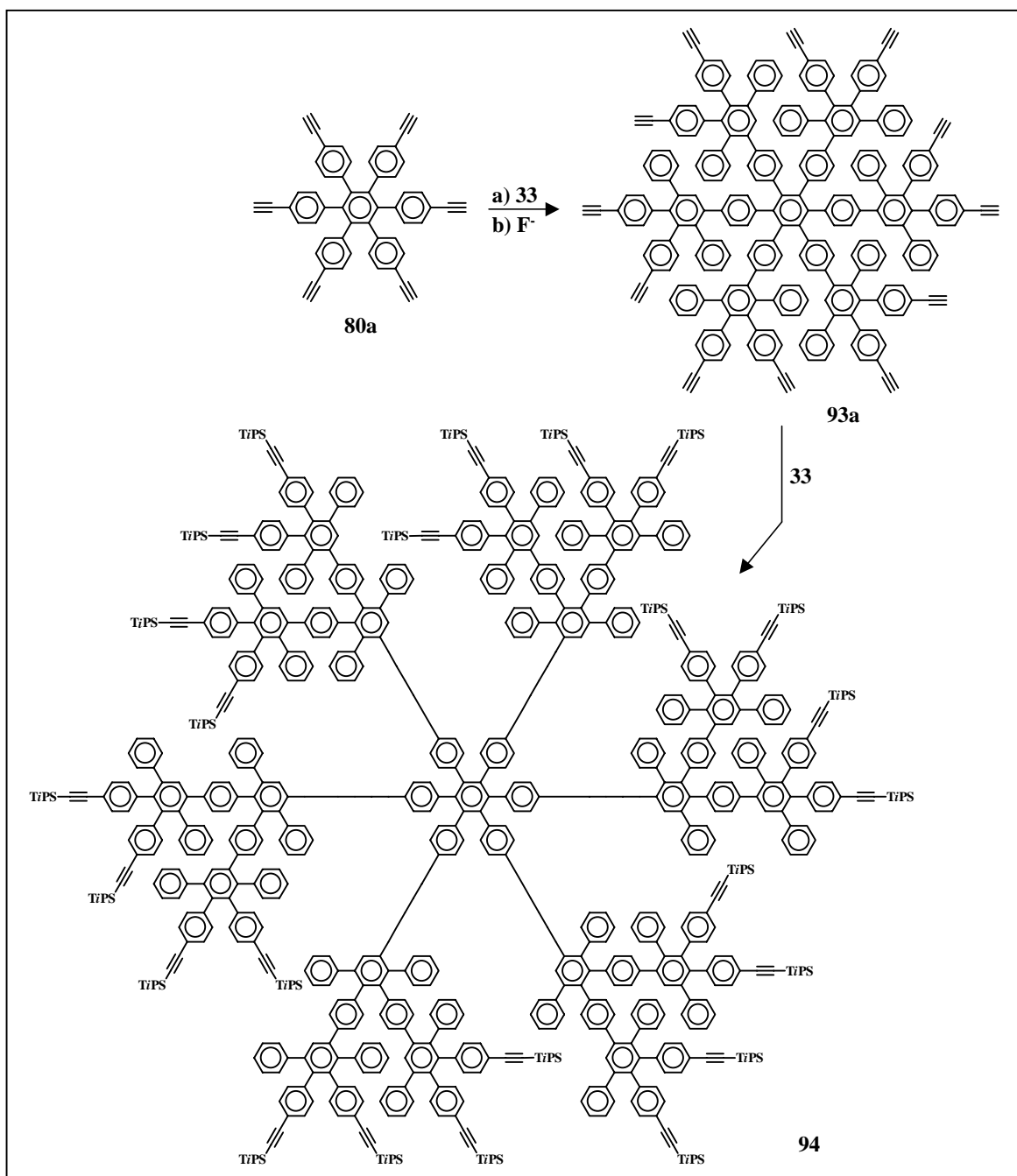
Auch im Fall dieser Dendrimere konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden, dass es zu keinem Fehlwachstum während der Synthese gekommen war. Das Spektrum von Tr-G2-A₂B-TiPS₁₂ (**92a**) in Abbildung 15 zeigt neben dem Hauptprodukt keinerlei Nebenprodukte. Da das Spektrum in der Gegenwart von Natriumionen aufgenommen wurde, ist neben dem Signal von **92a** bei 5666,7 Da lediglich das Signal des [M,Na]⁺-Komplexes sichtbar.

2.2.4 Synthese eines Dendrimers, das auf 1,2,3,4,5,6-Hexa-(4-ethinylphenyl)benzol (**80b**) als Kern beruht

Für dieses Dendrimer wurde als Kern 1,2,3,4,5,6-Hexa-(4-ethinylphenyl)benzol (**80b**) verwendet, da aus sterischen Gründen ein sechsfacher Umsatz im Fall von 1,2,3,4,5,6-Hexaethinylbenzol mit **33** aus rein sterischen Gründen nicht möglich sein dürfte. Die Herstellung von 1,2,3,4,5,6-Hexa-(4-ethinylphenyl)benzol (**80b**) mit Hilfe des A₄B-Bausteins **60** legt nahe, diese Verbindung formal als erste Generation eines Dendrimers anzusehen, bei dem der Kern aus einem Tolan besteht. Hiergegen spricht jedoch, dass das verwendete Tolan **79a** über zwei weitere Acetylene verfügt, die nicht mit dem A₄B-Baustein umgesetzt wurden. Bei der Bildung einer ersten Generation sollten jedoch alle „A“-Gruppen an der Reaktion teilnehmen. Somit kann **80b** auch als Kern eines neuen Dendrimers bezeichnet werden.

Bei der Entwicklung der Polyphenylen-Dendrimere handelt es sich hier erstmals um einen Kern, der das Wachstum von sechs Zweigen ermöglicht. Bedingt durch die chemische Struktur des Moleküls, liegen alle sechs Acetylene in der Ebene des zentralen Benzolrings. Dies hat zur Folge, dass sich die Zweige bevorzugt in der Ebene des Kerns ausdehnen.

Wegen der Unterverzweigungen handelt es sich hierbei nicht um ein zweidimensionales Molekül. Die sechs Achsen, entlang der die einzelnen Zweige wachsen, liegen jedoch in der Ebene des Hexaphenylbenzols im Zentrum der Struktur.

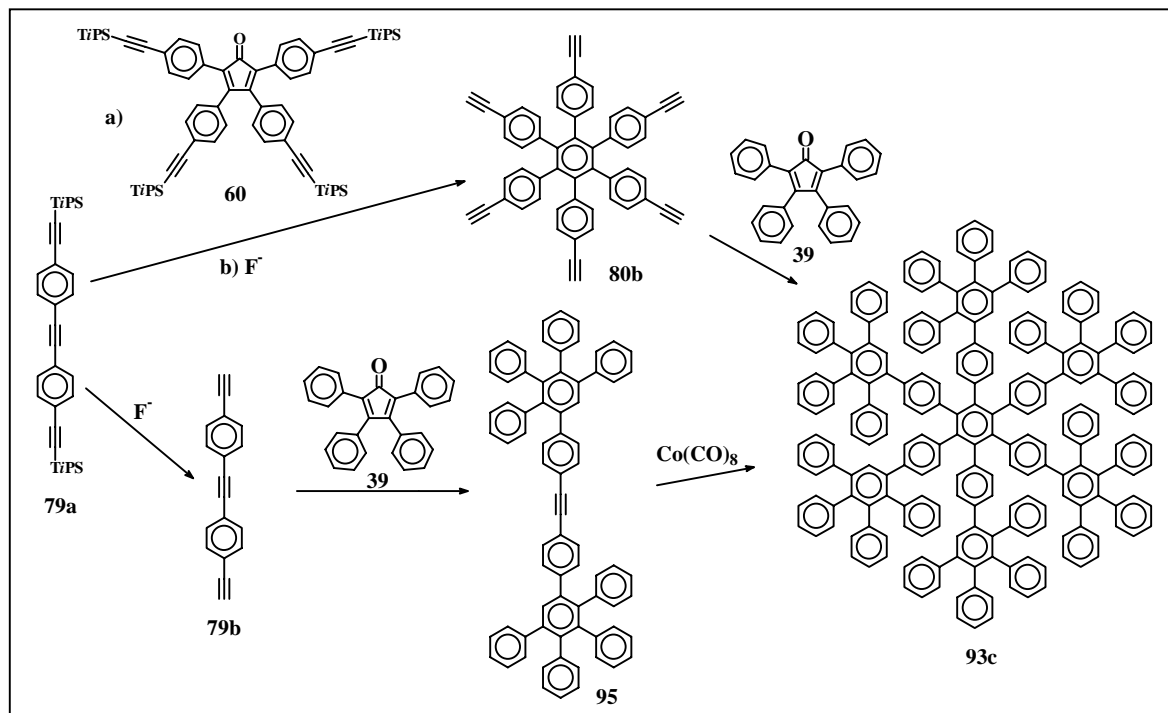


Schema 17: Synthese der ersten beiden Generationen **93** und **94** des auf **80b** basierenden Dendrimers.

Der entschützte Kern **80b** wurde in α -Methylnaphthalin gelöst und langsam einer Lösung aus **33** in 190 °C heißem Diphenylether zugetropft. Alle sechs Ethinylgruppen des Kerns wurden dabei umgesetzt, und es entstand die erste Generation **93a** eines neuen Dendrimers. Erwartungsgemäß konnten auch hier alle 12 Schutzgruppen entfernt werden, und **93b**

wurde analog dem Kern durch Zutropfen zu einer heißen Lösung von **33** in Diphenylether zur entsprechenden zweiten Generation **94** umgesetzt. Natürlich war es auch möglich, das unsubstituierte reine Polyphenylen **87b** zu erhalten, indem statt **33** in der Synthese der zweiten Generation **39** verwendet wurde.

Erwähnenswert ist bei diesem Dendrimer, dass es sich bei der unsubstituierten ersten Generation **93c**, die sich ebenfalls durch Substitution von **33** durch **39** aus dem Kern **80b** herstellen ließ, um dasselbe Molekül handelt, das bereits J. D. Brand als Vorläufer seines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs $C_{222}H_{42}$ diente (siehe Kapitel 2.5.1);^{99,139} allerdings wurde es auf einem anderen Weg erhalten. In diesem Fall wurde die entschützte Form des Tolans **79** verwendet, das über zwei unsubstituierte Acetylene verfügt. Bei der Behandlung mit Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) reagierten die beiden äußeren Acetylene viel schneller als das mittlere, so dass Verbindung **95** als einziges Produkt isoliert werden konnte. Durch Cyclotrimerisierung mit Dikobaltoktacobonyl gelang dann die Synthese des Polyphenylens **93c**. Diese doppelte Möglichkeit **93c** darzustellen, verdeutlicht sehr anschaulich das große Potential der Tri-*iso*-propylsilylgruppen, eine Selektivität bei der Diels-Alder-Reaktion mit einem Tetraphenylcyclopentadienon herbeizuführen.



Schema 18: Die beiden Synthesewege zu Polyphenylen **93c**. Ihre Existenz zeigt die Effektivität der TIPS-Gruppen als Schutzgruppen und den hohen Einfluss der sterisch anspruchsvollen Substituenten auf die [2+4]-Cycloadditions-Reaktion

Bei einem Vergleich der beiden Synthesewege zeigen sich die jeweiligen Vor- und Nachteile. Ein wichtiger Aspekt ist die Gesamtausbeute. Diese ist im Fall der ersten Route (über die zwei Diels-Alder-Additionen) mit 57 % - für alle drei Schritte – am besten. Bei der zweiten Route betrug sie nur 44 %. Der Aufwand scheint in beiden Fällen derselbe zu sein. Beide Wege beinhalten drei Schritte. Man muss allerdings bedenken, dass **80b** ursprünglich als Kern für die Synthese neuer Dendrimere hergestellt wurde. Davon ausgehend ist es bis **93c** nur noch ein Schritt. Im Gegensatz hierzu wurden weder **79b** noch **95** in weiteren Synthesen verwendet.

2.2.4.1 Anmerkungen zur Charakterisierung von **93** und **94**

Auch im Fall dieses Dendrimers finden sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die tieffeldverschobenen Signale ab der ersten Generation. Zwar fallen zwei von ihnen in der zweiten Generation bereits fast zusammen und sind nur schwer als zwei Signale zu erkennen, jedoch ist es auffallend, dass die Beschaffenheit des Kerns einen solch großen Unterschied in den Spektren hervorruft. Das Massenspektrum von **94a** in Abbildung 16 zeigt jedoch deutlich, dass diese Verbindung ohne Nebenprodukte hergestellt werden konnte.

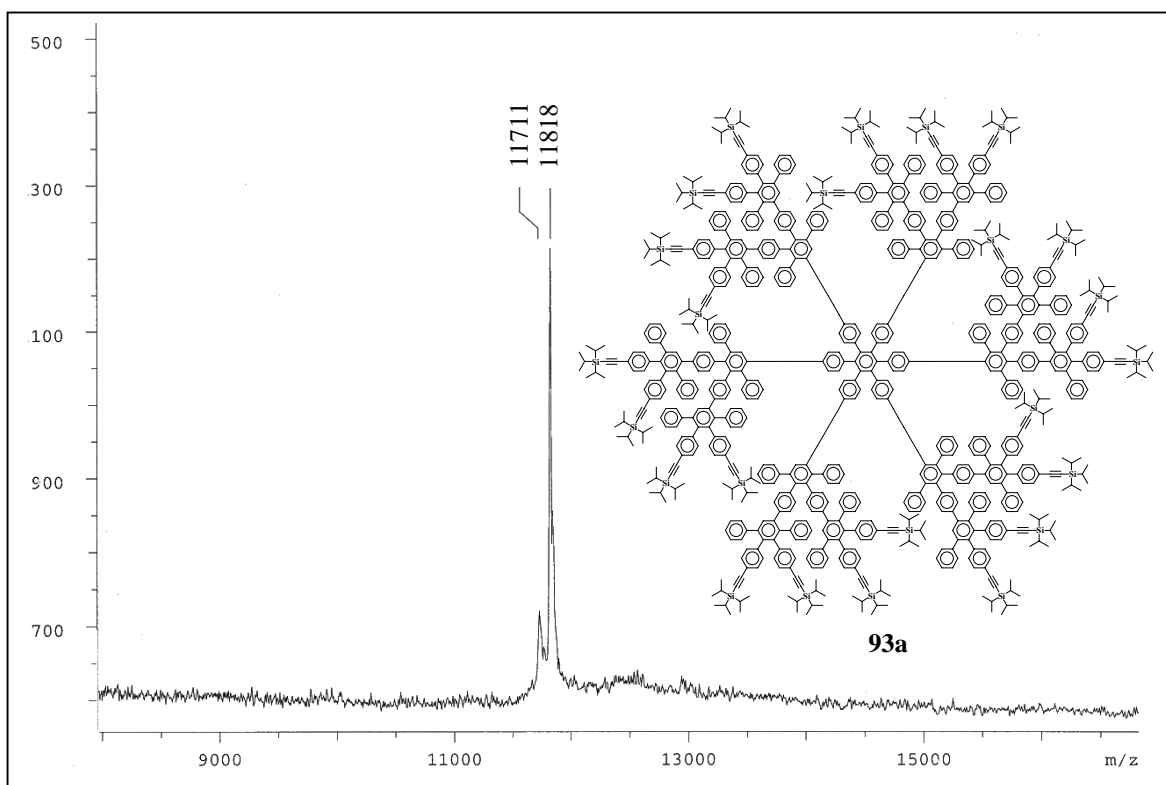


Abbildung 16: MALDI-ToF-Massenspektrum von HPB-G2-TiPS₂₄ (**94a**), das in Gegenwart von Silberionen aufgenommen wurde. Sowohl das Signal der eigentlichen Substanz bei 11711 Da als auch das des $[M,Ag]^+$ -Komplexes bei 11818 Da sind deutlich zu erkennen.

Nach der Beschreibung der Dendrimere, die mit dem A_2B -Monomer hergestellt wurden, widmet sich das nächste Kapitel der Erhöhung der Multiplizität in den Verzweigungseinheiten, indem bei der Synthese der A_4B -Baustein **60** verwendet wird.

2.3 Synthese verschiedener Dendrimere mit der Multiplizität „vier“

2.3.1 Synthese der dritten Generation eines Dendrimers, dessen Verzweigungsbausteine die Multiplizität „vier“ besitzen

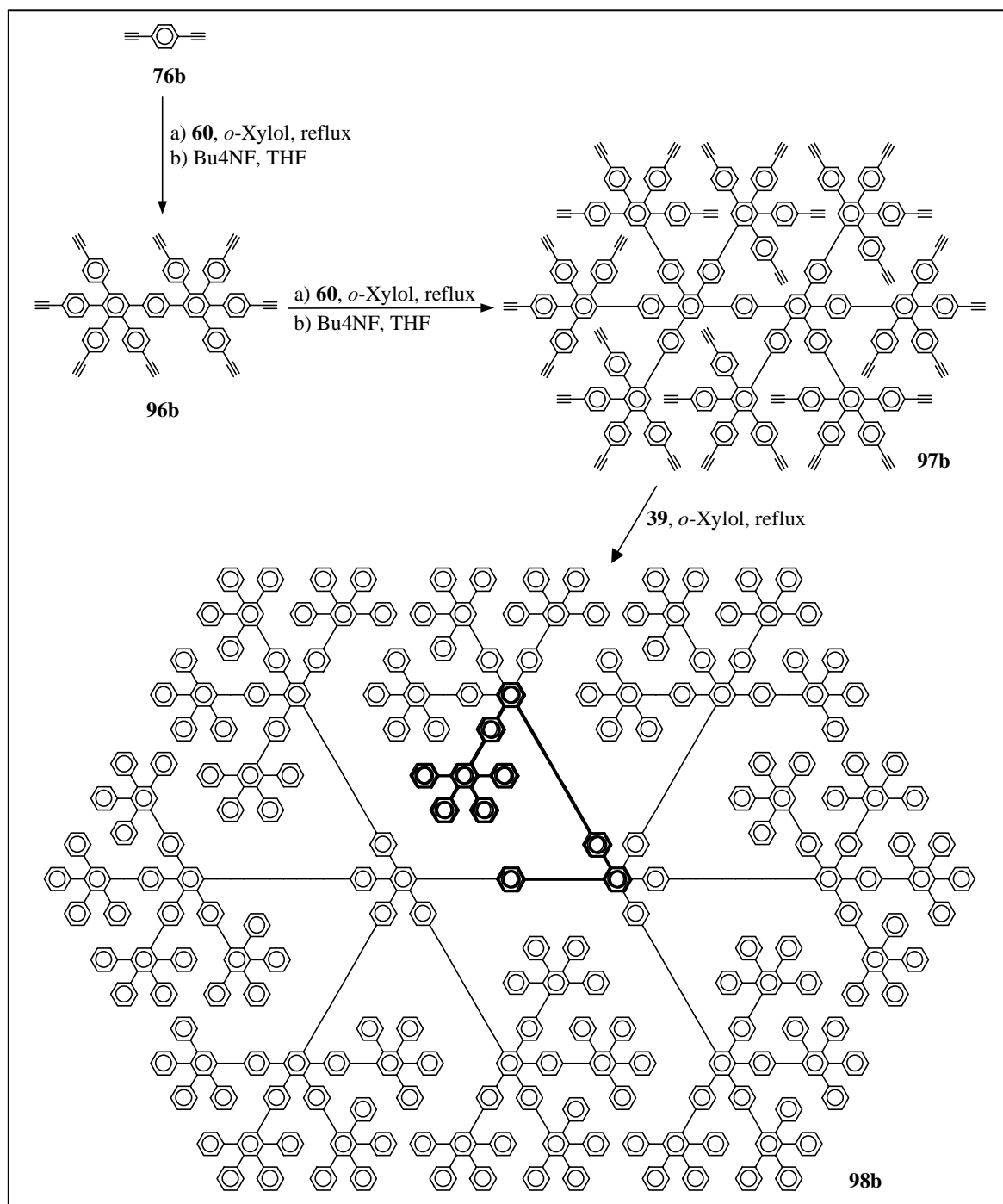
In diesem Kapitel wird zum ersten Mal die Verwendung eines A₄B-Bausteins **60** in der Dendrimersynthese beschrieben. Das erste hier beschriebene Dendrimer wurde ausgehend von 1,4-Diethinylbenzol (**76b**) aufgebaut. Durch die Verwendung von 1,4-Diethinylbenzol wachsen die beiden Zweige, genau wie im Fall des Dendrimers **87** bis **90**, zunächst in entgegengesetzte Richtungen. Auch hier wurde dadurch erhofft, eine Wechselwirkung zwischen den Zweigen so gering wie möglich zu halten.

Bei der Synthese der ersten Generation **96a** wurde erneut versucht, die Reaktion in siedendem *ortho*-Xylol durchzuführen. Es stellte sich heraus, dass auch der A₄B-Baustein unter diesen Bedingungen an den Kern addiert werden konnte. Bei der Entschützung zeigte sich jedoch, dass **96b** genau wie **87b** nur schwer löslich ist. Die Löslichkeit von **96b** in siedendem *ortho*-Xylol war jedoch hoch genug, um es achtmal mit dem A₄B-Baustein **60** umzusetzen. So entstand die zweite Generation Di-G₂-A₄B-TiPS₃₂ (**97a**) als monodisperses Oligophenylen, das bereits über zweiunddreißig Tri-*iso*-propylsilylethynylsubstituenten verfügt. Auch war es möglich, **96b** mit unsubstituiertem Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) achtmal umzusetzen. Das so entstandene Di-G₂-A₄B-uns. (**97c**) diente als Oligophenylenvorläufer in der Synthese eines neuen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs (siehe Kapitel 2.5.2).

Die substituierte zweite Generation Di-G₂-A₄B-TiPS₃₂ (**97a**) wurde in einem Entschützungsschritt aktiviert, um erneut mit **60** umgesetzt zu werden. Hier zeigte sich jedoch, dass der A₄B-Baustein generell das Wachstum früher stoppte als der A₂B-Baustein. Wie aus dem Massenspektrum in Abbildung 17a hervorgeht, konnte **97b** maximal mit 27 A₄B-Monomeren reagieren. Dadurch entstand ein Produkt mit einer Masse von 23167 Da, das heißt, dass fünf der 32 Acetylen-substituenten an Di-G₂-A₄B-Ethinyl₃₂ (**97b**) nicht umgesetzt werden konnten.

Es war jedoch möglich, durch Verwendung des unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons (**39**) an Stelle von **60** die dritte Generation in ihrer unsubstituierten Form **98b** herzustellen. Betrachtet man die Struktur dieses Moleküls, wie in Schema 19 gezeigt, ist dies allerdings erstaunlich. Durch die mehrfache *ortho*-Verknüpfung einiger Oligophenylketten (in Schema 19 hervorgehoben) müssen diese Ketten in unmittelbarer Nähe des

Kern enden. Hierdurch kommt es zu einer erheblichen Dichte nicht nur an der Oberfläche des Dendrimers, sondern innerhalb der gesamten Struktur.



Schema 19: Synthese der dritten Generation **97b** aus dem 1,4-Diethynylbenzol (**76b**) und dem A_4B -Baustein **60**. Die hervorgehobene Oligophenylkette zeigt die Ausdehnung der Zweige zurück zum Kern und die damit verbundene gleichmäßige Verteilung der Dichte.

Der Vergleich mit den A_2B -Dendrimern zeigt diese Erhöhung der Dichte an Phenylringen. In beiden Fällen verfügen sowohl die zweite als auch die dritte Generation über dieselbe maximale Ausdehnung, da die Oligo-*para*-phenylenachsen, welche die Moleküle durchziehen, die gleiche Anzahl von Phenylringen besitzen. Während **88** jedoch

aus insgesamt 31 Ringen besteht, sind es bei **97** bereits 51; dass heißt es fand eine Erhöhung um 65 % statt. Noch eindrucksvoller ist der Vergleich der dritten Generationen **89** und **98**, wo der Unterschied bereits 140 Benzole bzw. fast 200 % beträgt.

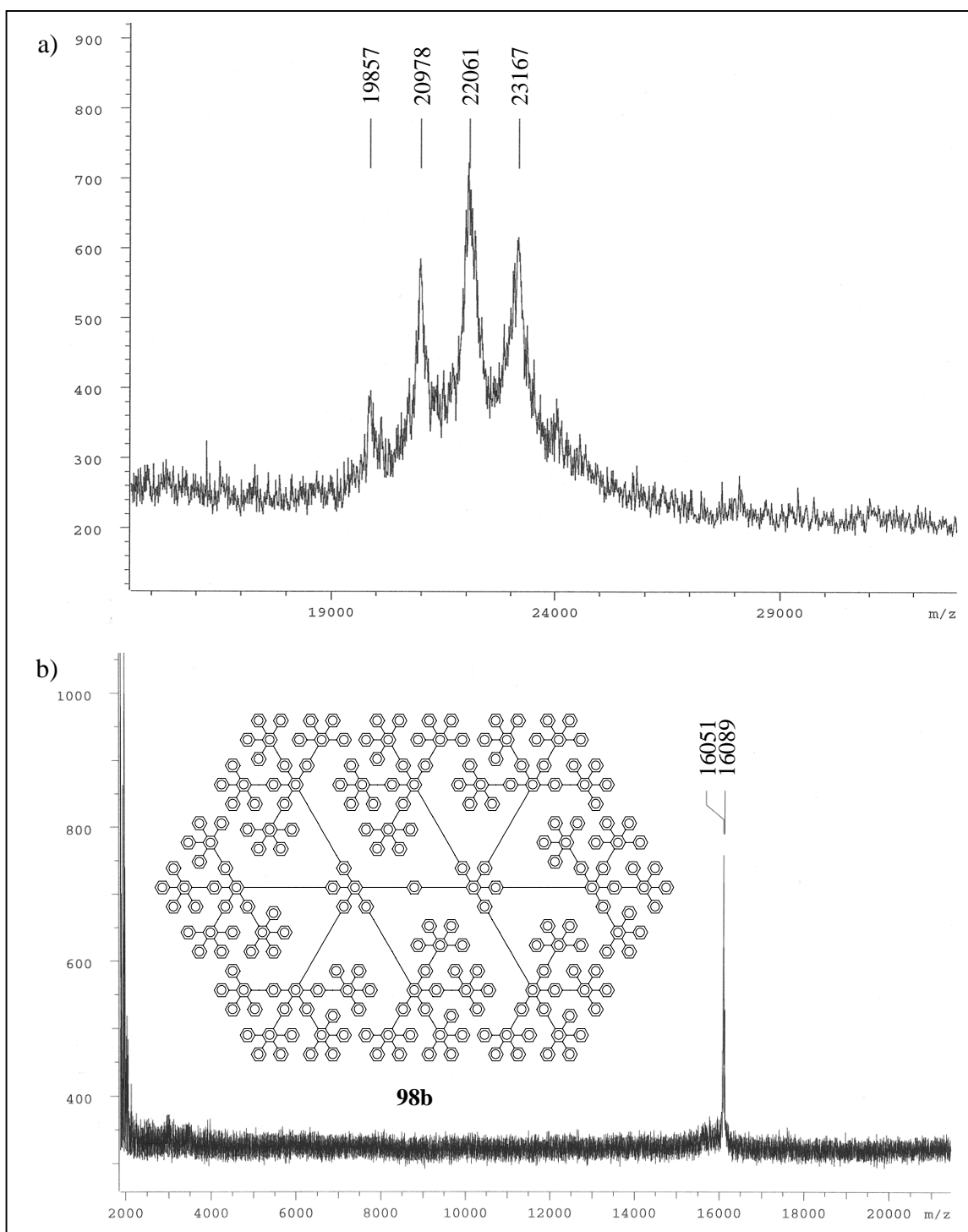
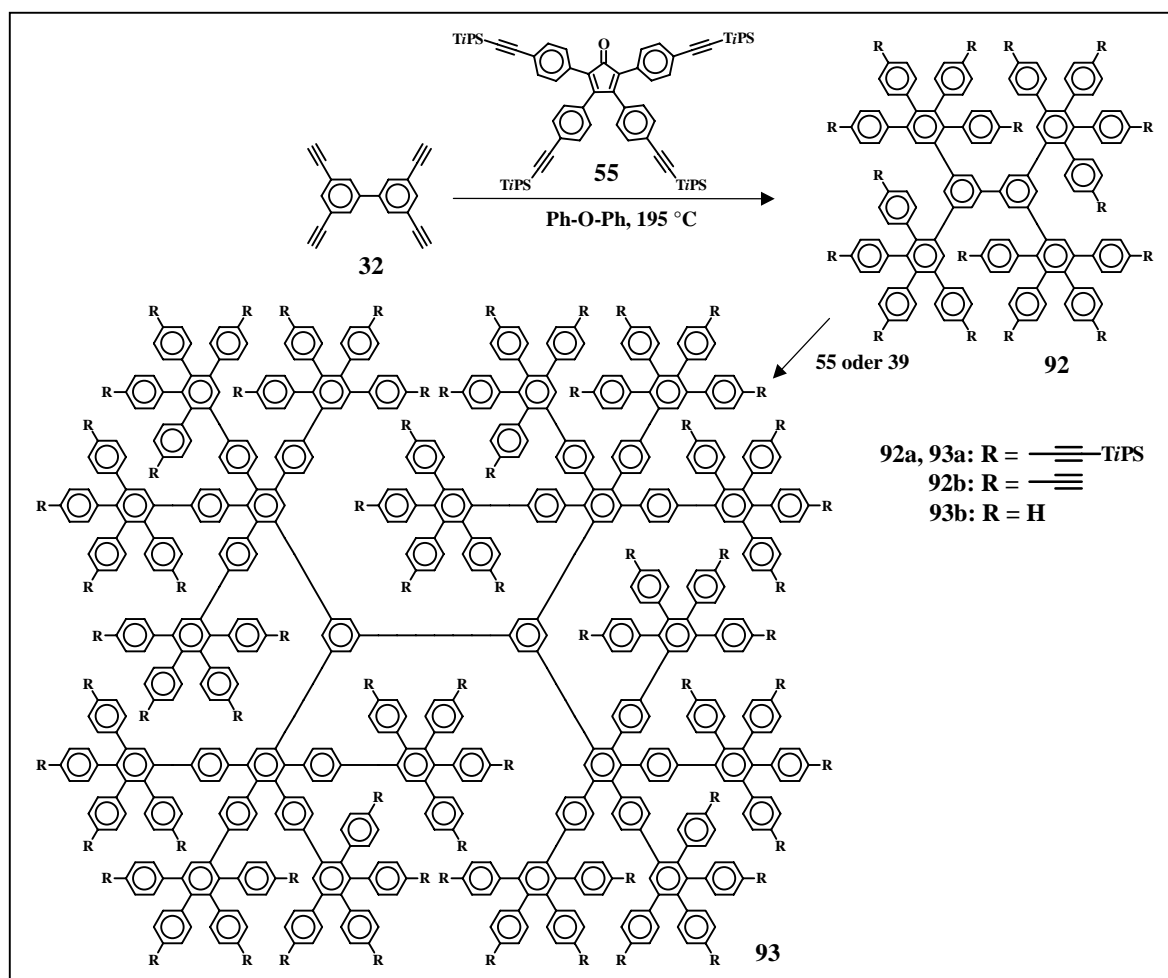


Abbildung 17: MALDI-ToF-Massenspektren a) der Addition von **60** an **97b**. Das Signal bei 23167 Da entspricht dem 27-fachen Additionsprodukt, das bei 19857 dem 24-fachen. b) der unsubstituierten dritten Generation Di-G3-A₄B-uns. (**98b**). Das Spektrum wurde in der Gegenwart von Kaliumionen aufgenommen. 16051 Da entsprechen der unkomplexierten Verbindung, 16089 Da dem Kaliumkomplex.

2.3.2 Synthese zweier Dendrimere in denen sowohl die Kerne als auch der Verzweigungsbaustein eine Multiplizität von „vier“ besitzen

Um das Verhalten eines Kerns mit einer höheren Multiplizität als zwei bei der Synthese dicht gepackter Dendrimere zu testen, bot sich die Verwendung von 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl (**32**) sowie Tetra-(4-ethinylphenyl)methan (**54b**) an. In beiden Fällen konnten die ersten Generationen **99** und **101** sowohl geschützt als auch entschützt hergestellt werden. Die Umsetzung von **99b** mit **60** zeigte jedoch den Einfluss des höher substituierten Kerns. In diesem Fall entstand bereits bei der Synthese der zweiten Generation ein Produktgemisch. Es enthielt hauptsächlich das vierzehnfache Additionsprodukt mit einem Molekulargewicht von 17247 Da und eine gewisse Menge des fünfzehnfachen Produktes mit einem Gewicht von 18332 Da sowie Spuren einer Substanz, die der erwünschten zweiten Generation **100a** entsprachen (sechzehnfache Addition, 19379 Da).



Schema 20: Synthese der zweiten Generation **100** basierend auf dem Biphenylkern **32** und dem A_4B -Baustein **60**. Bei dem Versuch der Synthese von **100a** wurde **60** in Diphenylether vorgelegt und **99b** langsam zugetropft. Bei der Synthese von **100b** wurde **60** durch **39** ersetzt.

Das Produktgemisch wurde daraufhin isoliert und erneut einer heißen Lösung aus dem A₄B-Baustein **60** in Diphenylether zugetropft. Wie Abbildung 18 zeigt, nahm hierbei die Menge des fünfzehnfachen Produktes im Verhältnis zum vierzehnfachen zu. Es entstanden auch weitere Mengen der Substanz mit einer Masse von ca. 19379 Da, allerdings deutet das Signal bei 20439 Da erneut auf das Phänomen der Überreaktion hin. Ob es sich bei dem Signal bei 19379 Da tatsächlich um die zweite Generation handelt oder um ein Nebenprodukt, das durch *in situ*-Entschützung entstanden ist, lässt sich auf Grund der Breite des Signals nicht sagen. Es steht jedoch fest, dass die zweite Generation substituiert mit 64 Tri-*iso*-propylsilylgruppen nicht hergestellt werden kann. Somit ist ein monodisperses Wachstum dieses Dendrimers darüber hinaus nicht mehr möglich. Der sechzehnfache Umsatz von **99b** mit Tetraphenylcyclopentadienon **39** lieferte die unsubstituierte zweite Generation **100b** als monodisperses Produkt in 83 %iger Ausbeute.

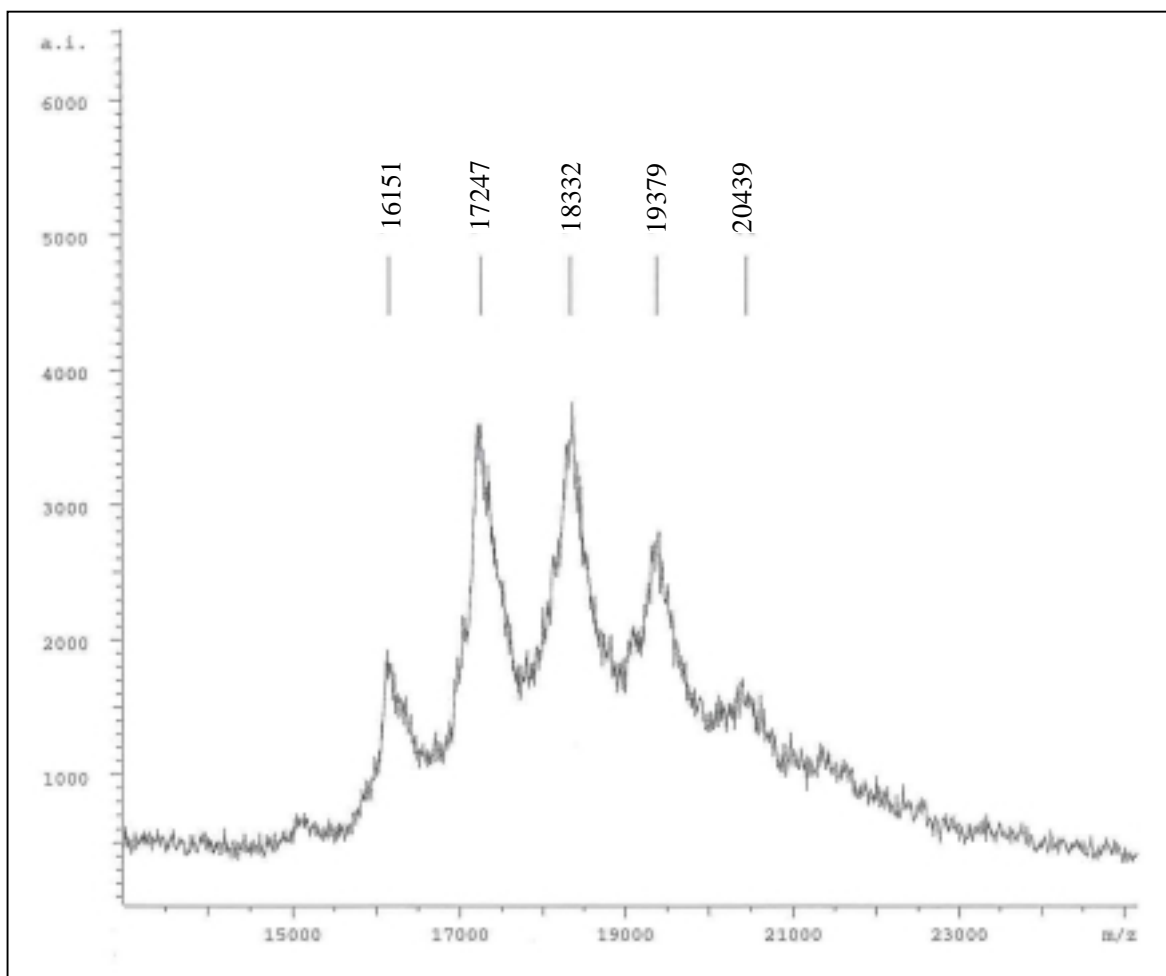
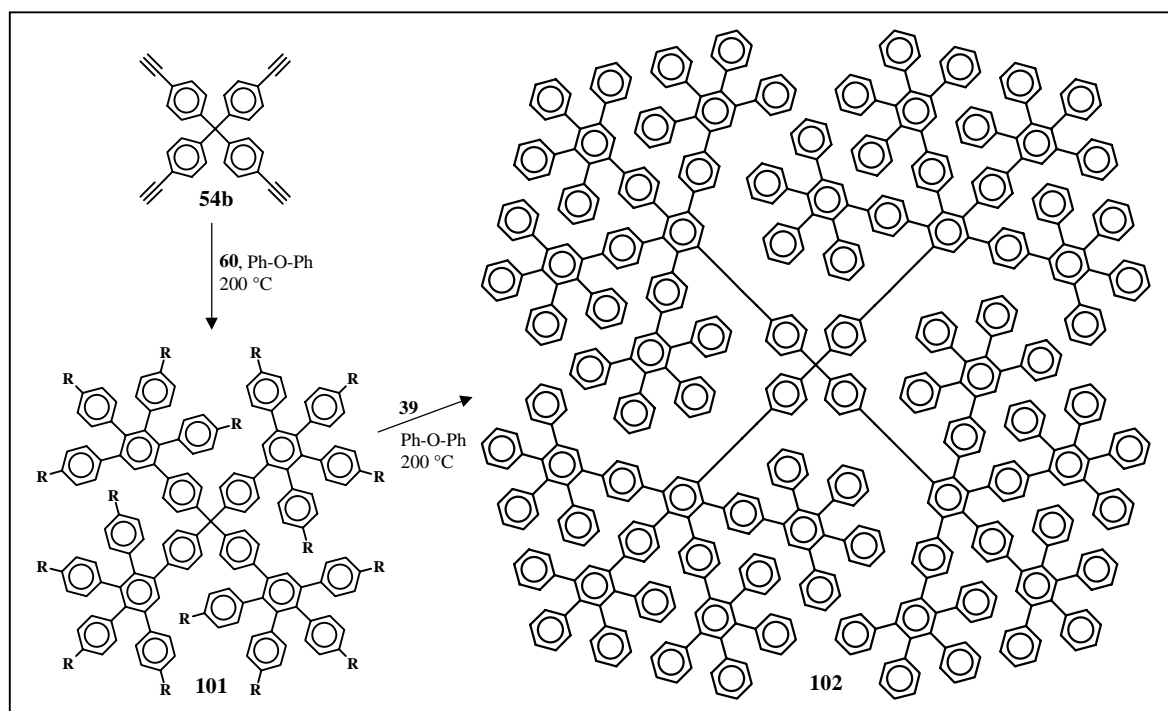


Abbildung 18: Massenspektrum der Cycloaddition von **60** an **99b**. Die Signale bei 16151 Da, 17247 Da und 18332 Da entsprechen dem dreizehn- bis fünfzehnfachen Additionsprodukt. Das Signal bei 20439 Da zeigt die Präsenz eines Nebenproduktes aus einer Überreaktion.

Analog hierzu konnte auch die erste Generation des tetraedrischen Dendrimers **101b** mittels **39** in die unsubstituierte zweite Generation überführt werden. Auch in diesem Fall demonstriert der Vergleich mit den entsprechenden A₂B-Dendrimeren den Unterschied in der Dichte innerhalb der Moleküle. Wie auch bereits im Fall von **88** und **97** haben **100** und **102** ca. 60 % mehr Masse als **82** und **56**⁷⁴, obwohl auch hier alle vier Verbindungen ungefähr dieselbe maximale dreidimensionale Ausdehnung besitzen.



Schema 21: Synthese des tetraedrischen Dendrimers Td-G₂-A₄B-uns. (**102**) aus Kern **54b** und dem A₄B-Baustein **60**.

Vergleicht man die Ergebnisse dieses Kapitels mit denen in 2.3.1, erkennt man, dass im Fall des A₄B-Dendrimers auch der verwendete Kern einen Einfluss auf das Wachstum der Dendrimere hat.

2.3.2.1 Anmerkungen zur Charakterisierung von **99-102**

Die ¹H-NMR-Spektren von **99a** spiegeln die chemische Struktur dieses Moleküls sehr anschaulich wider. Bei $\delta = 7.33$ befindet sich das Singulett der Tetraphenylbenzoleinheit, das bei **82**, dem A₂B-Analog, an dieser Stelle nicht gefunden werden konnte. Im übrigen besteht das ganze Spektrum auf den ersten Blick lediglich aus sieben Dubletts. Bei der Betrachtung der chemischen Struktur von **99b** erkennt man vier AB-Systeme und drei Gruppen von isolierten Protonen; d.h. man erwartet acht Dubletts und drei Singulets. Vergleicht man die Integrale dieser Signale, lässt sich jedoch erkennen, dass das Dublett

bei $\delta = 7.06$ zwei AB-Systemen zuzurechnen ist und obendrein auch noch die Protonen H_a des Kerns enthält. Dies steht im Einklang mit dem 1H - 1H -COSY-Spektrum.

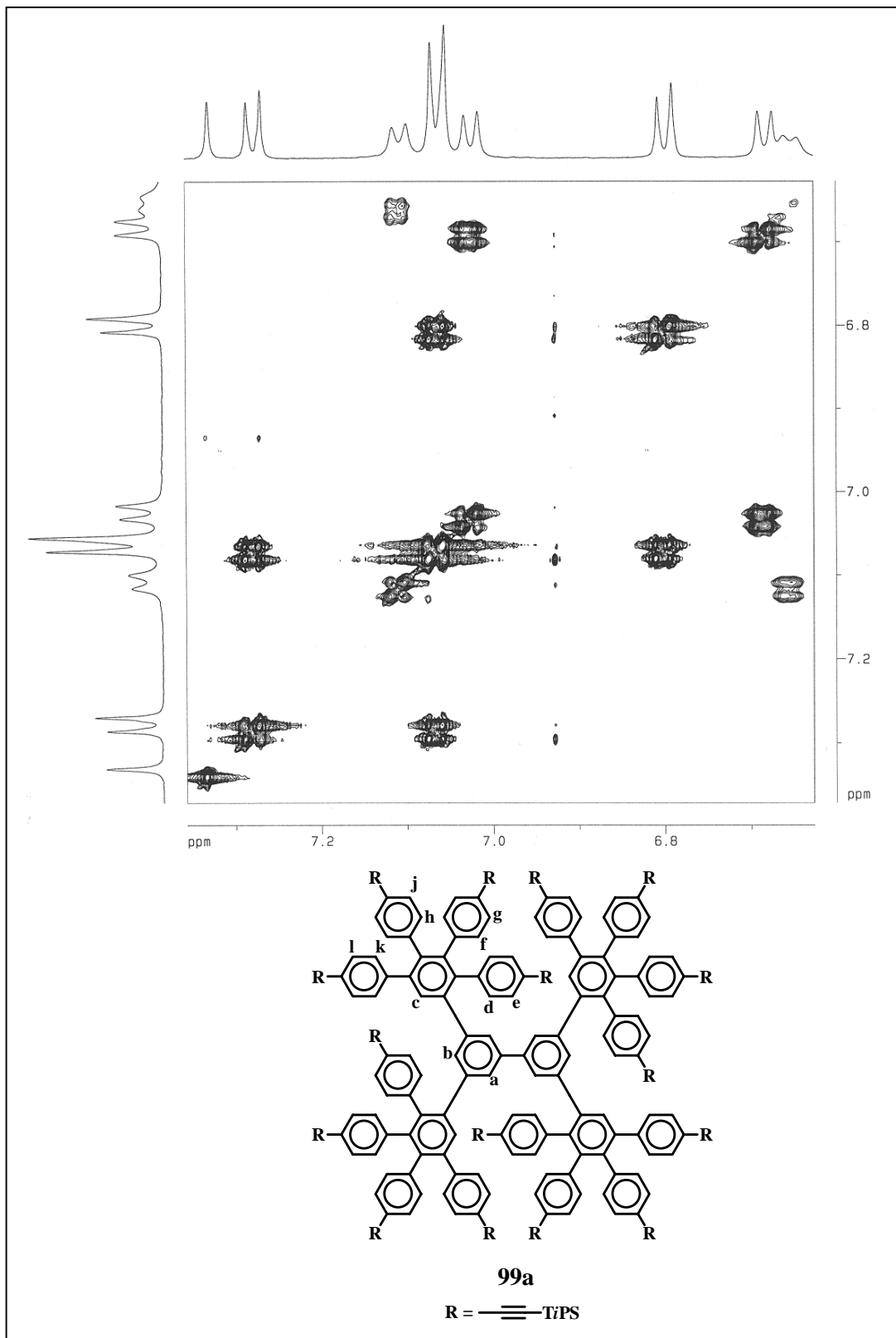


Abbildung 19: 1H - 1H -COSY-Spektrum von **99a**. Das Spektrum wurde in Tetrahydrofuran bei 338 K auf einem 500 MHz NMR-Spektroskop aufgenommen.

Wie die Integrale außerdem zeigen, liegt das dritte Singulett unter dem rechten Signal des Dubletts bei $\delta = 6.79$. Da dieses Singulett von zwei Protonen hervorgerufen wird, handelt es sich hierbei um H_b . Betrachtet man das gesamte Spektrum, fällt erneut die Verteilung der aromatischen Signale auf. Sie lassen sich in drei Bereiche einteilen: einen tieffeldverschobenen, einen mittleren und einen hochfeldverschobenen. Alle vier AB-Systeme besitzen ein Dublett im mittleren Bereich. Der tieffeldverschobene Bereich zeigt allerdings nur ein Dublett, die restlichen drei befinden sich zwischen $\delta = 6.8$ und 6.6 . Das bedeutet, dass auch hier ein Phenylring des Tetraphenylbenzolsystems in einer anderen elektronischen Umgebung ist als die anderen drei, ähnlich wie im Fall von Tr-G1-A₂B-TiPS₆ (**91a**). Auch hier liegt daher die Vermutung nahe, dass es sich um den Ring handelt, der als einziger keine zwei benachbarten Ringe hat. Die Dubletts der anderen AB-Systeme liegen genau in zwei Bereichen. Bei einem kann es sich um die Protonen in α -Stellung, bei den anderen drei Dubletts um die Protonen in β -Stellung zum jeweiligen Acetylen handeln. Es hat sich gezeigt, dass Tri-*iso*-propylsilylethynylsubstituenten im Vergleich zu Phenylsubstituenten eine Hochfeldverschiebung hervorrufen.¹³⁹ Man könnte die Dubletts bei $\delta = 6.79$, 6.68 und 6.65 daher den Protonen H_g , H_j und H_i zuordnen.

Bei der zweiten Generation Biph-G2-A₄B-uns. (**100b**) ist die Dichte der Signale bereits so groß, dass nur noch zwei breite Signale im aromatischen Teil des Spektrums unterschieden werden können. Bei einem handelt es sich um die zwanzig tieffeldverschobenen Protonen des zentralen Rings der Tetraphenylbenzoleinheit, der andere Bereich beinhaltet die restlichen 390 Protonen dieser Verbindung.

Auch das tetraedrische Dendrimer Td-G1-A₄B-TiPS₁₆ (**101a**) zeigt eine Aufteilung in drei Bereiche mit dem einzigen Singulett am Tieffeldrand des Spektrums. Der Unterschied zum Spektrum von **99a** besteht jedoch im Fehlen der beiden Singuletts des Kerns und deren Substitution durch ein weiteres AB-System. Im Spektrum der zweiten Generation **102** dieses Dendrimers können zwar meistens nur verschieden breite Signale beobachtet werden, allerdings sind die fünf zu erwartenden Singuletts deutlich zu erkennen. Bemerkenswert ist außerdem, dass sogar bei **102** das zentrale Kohlenstoffatom des Kerns im ¹³C-NMR-Spektrum deutlich erkennbar ist, obwohl das Molekül insgesamt 625 Kohlenstoffatome enthält.

Die Massenspektren der beiden zweiten Generationen Biph-G2-A₄B-uns. (**100b**) und Td-G2-A₄B-TiPS₁₆ (**102**) zeigen, dass sich diese Moleküle ohne Nebenprodukte herstellen lassen. Das Spektrum von **102** weist jedoch ein Signal bei 5952 Da auf. Dies entspricht ca. $\frac{3}{4}$ der eigentlichen Masse von 7929 Da.

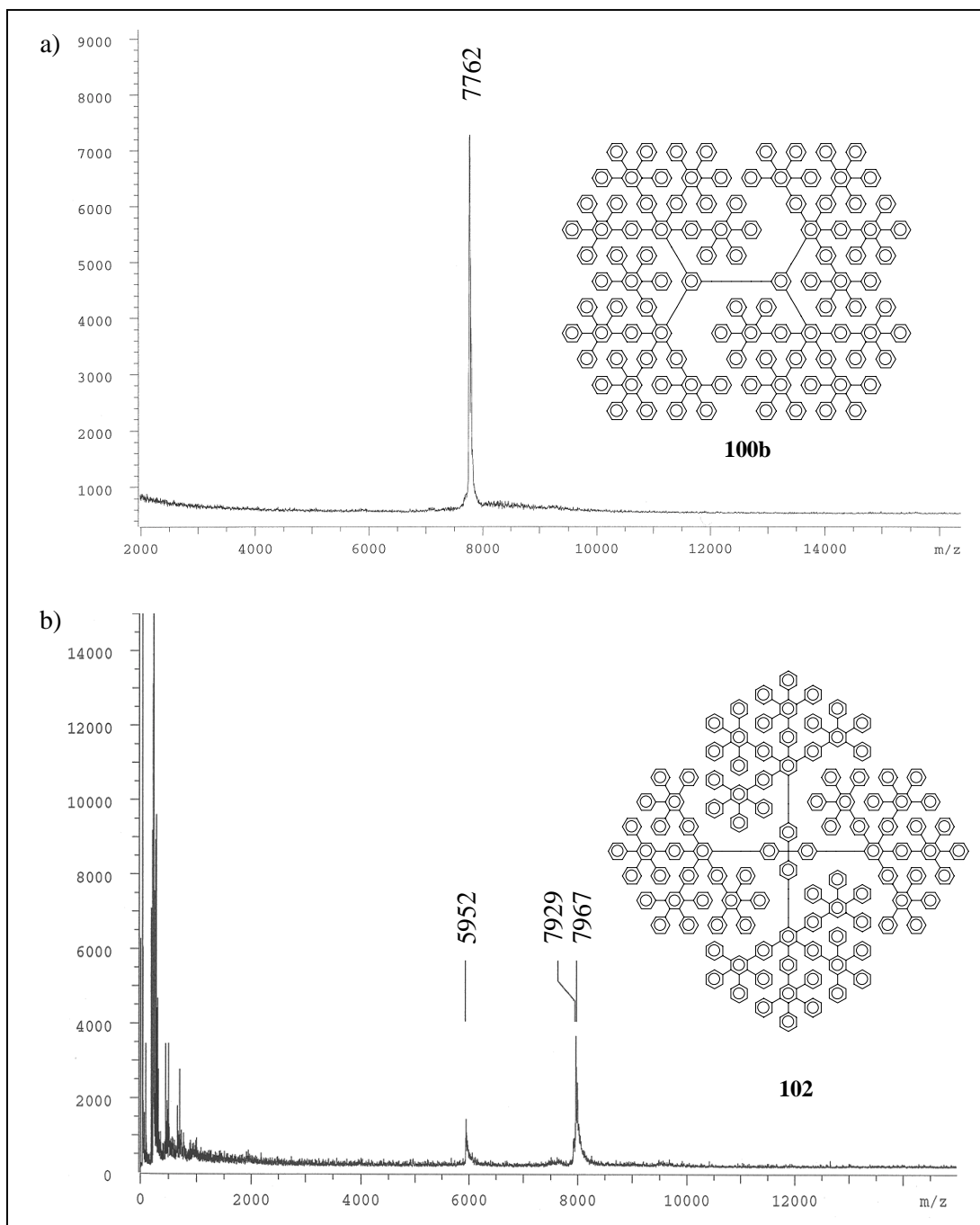


Abbildung 20: MALDI-ToF-Massenspektren von a) Biph-G2-A₄B-uns. (**100**) und b) Td-G2-A₄B-uns. (**102**). Das Signal bei 7929 Da entspricht **102**, das bei 7967 Da dem $[M,NA]^+$ -Komplex. Das Signal bei 5952 Da entspricht $\frac{3}{4}$ des Molekulargewichts, was dem Verlust von einem der vier Zweige entspricht. K. Martin und U.-M. Wiesler konnten zeigen, dass es sich hierbei um eine Fragmentierung handelt, die erst im Massenspektrometer auftritt und für Dendrimere, die den tetraedrischen Kern zur Grundlage haben, typisch ist.^{140,141}

Hierbei handelt es sich um einen Effekt, der bei Dendrimern, die den Tetraphenylmethankern zur Grundlage haben, oftmals zu beobachten ist. K. Martin und U.-M. Wiesler konnten zeigen, dass dies auf eine Fragmentierung der Verbindungen im Spektrometer zurückzuführen ist.^{140,141} Bei Tetraphenylmethan-Derivaten kann es zum

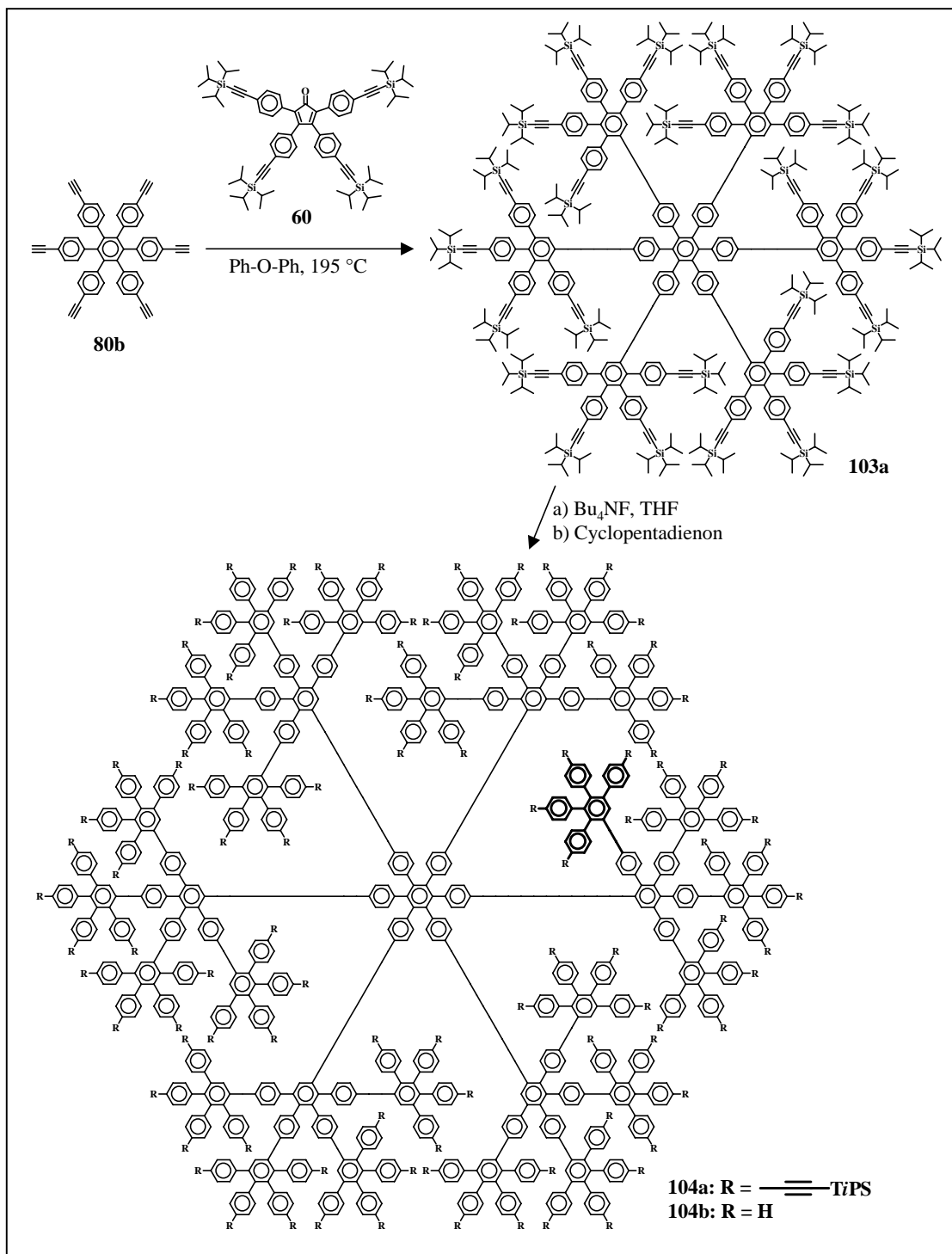
Verlust eines Benzolrings (mit seinen Substituenten) unter Bildung des stabilen Triphenylmethyl-Kations kommen. Bei **102** bedeutet dies den Verlust eines der vier Zweige, was das Auftreten des zusätzlichen Signals erklärt. Der genaue Vergleich der beiden Massen zeigt, dass es sich bei 5952 Da nicht um exakt $\frac{3}{4}$ von 7929 Da handelt, sondern um $\frac{3}{4}$ der Masse der vier Zweige ($\frac{3}{4} \times 7918 \text{ Da} = 5939 \text{ Da}$) plus einem Kohlenstoff (12 Da + 5939 Da = 5951 Da. Ein Fehler von 1 Da liegt innerhalb der Toleranz).

2.3.3 Synthese von HPB-G2-A₄B-uns. (**104b**)

Das hier beschriebene Dendrimer beruht auf dem Hexaphenylbenzolkern **80b**, der selber aus dem A₄B-Bausteins **60** hergestellt wurde. Des Weiteren handelt es sich um den Kern mit der höchsten Multiplizität, dreimal so hoch wie die des 1,4-substituierten Benzolkerns **76b**.

Die Synthese der ersten Generation HPB-G1-A₄B-TiPS₂₄ (**103a**) erfolgte durch Vorlage des A₄B-Bausteins **60** in 195 °C heißem Diphenylether und langsamen Zutropfen des Kerns. Da im Vergleich zum A₂B-Baustein **33** die Dieneinheit im Zentrum von **60** stark abgeschirmt ist, ist der sechsfache Umsatz von **80b** bei der Synthese von **103a** besonders bemerkenswert. Nach der Entschützung mit Fluoridionen wurde **103** erneut mit dem A₄B-Baustein umgesetzt. Auch hier zeigte die massenspektroskopische Analyse ein Produktgemisch, das hauptsächlich aus dem siebzehn- und achtzehnfachen Additionsprodukt bestand. Daneben waren auch geringere Mengen des Produktes aus der neunzehnfachen Umsetzung sichtbar. Der langsame Abfall des Spektrums zu höheren Massen lässt darüber hinaus auf die Anwesenheit von höheren Additionsprodukten schließen. Wie sich im Fall von Biph-G4-A₂B-TiPS₆₄ (**84a**) und Di-G4-A₂B-TiPS₃₂ (**90a**) jedoch gezeigt hatte, kann eine *in situ*-Entschützung der Tri-*iso*-propylsilylgruppen nicht ausgeschlossen werden, weshalb die Herkunft der Signale bei höheren Massen nicht einwandfrei festgestellt werden kann. Bei einer Betrachtung der chemischen Struktur von HPB-G2-A₄B-TiPS₉₆ (**104a**), welche die zweite Generation dieses Dendrimers haben müsste, lässt sich die bevorzugte Bildung des siebzehn- und achtzehnfachen Additionsproduktes relativ leicht nachvollziehen (Schema 22). Von den vier Acetylenen, die jeder Zweig von **104b** besitzt, steht eines *ortho* zu der Verbindung zum Kern. Das Monomer, das angelagert wird, befindet sich direkt über oder unter dem Kern, d.h. es beginnt ein Wachstum in die Struktur des Dendrimers hinein. Der durch die Nähe des

Kerns sehr limitierte Platz reicht nicht mehr aus, um das extrem große Monomer **60** unterzubringen.



Schema 22: Synthese eines neuartigen Dendrimers mit Multiplizität vier in den Verzweigungseinheiten und sechs im Kern. Bei dem Versuch der Synthese von **104a** entspricht das Cyclopentadienon in Schritt b) dem A_4B -Baustein **60**, im Fall der Synthese von **104b** wurde das unsubstituierte Derivat **39** verwendet. Die in der Zeichnung von **104** hervorgehobene Tetraphenylbenzoleinheit entspricht der im Text erwähnten Einheit, die in ortho-Stellung zu der Verknüpfung mit dem Kern steht und das Wachstum ins Innere des Dendrimers verursacht. (Nur eine der sechs Gruppen ist hervorgehoben.)

Alternativ wurde daher versucht, HPB-G1-A₄B-Ethynyl₂₄ (**103b**) mit dem kleineren Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) umzusetzen. Dies gelang vollständig in refluxierendem *o*-Xylol, und man erhielt HPB-G2-A₄B-uns. (**104b**), was wiederum zeigt, wie sterisch anspruchsvoll das A₄B-Monomer **60** ist.

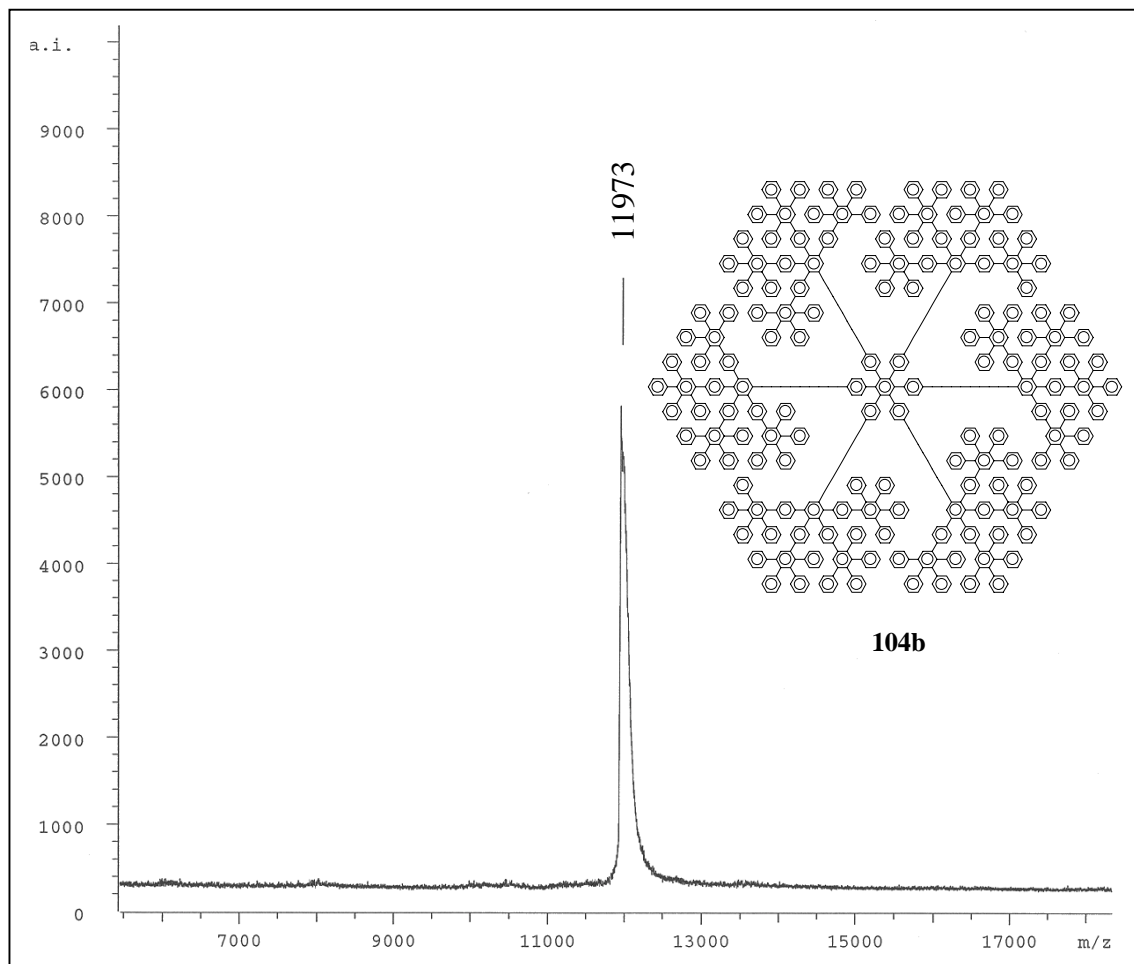


Abbildung 21: MALDI-ToF-Massenspektrum von HPB-G2-A₄B-uns. (**104b**). Das Spektrum wurde in der Gegenwart von Natriumionen aufgenommen. Das Signal entspricht mit 11973 Da dem $[M,Na]^+$ -Komplex.

Auch in diesem Fall liegt der Vergleich zwischen den beiden zweiten Generationen, die den sechsfach substituierten Kern zur Grundlage haben, **94** und **104**, nahe. Die zweite Generation des A₄B-Dendrimers **104** besteht aus 157 Phenylenringen, während **94** nur 97 Ringe enthält. Somit kommt es auch in diesem Fall zu einer 62 %igen Erhöhung der Masse bei gleicher maximaler Ausdehnung. Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass die Verwendung des A₄B-Bausteins zu Dendrimern mit einer erheblich höheren Dichte führt, wodurch wiederum das Wachstum beschränkt wird. Vergleicht man die Dendrimere, die mit dem A₂B- und dem A₄B-Baustein hergestellt wurden, so besitzen die jeweiligen ersten Generationen dasselbe Polyphenylengerüst. Sie unterscheiden sich nur durch die Anzahl und Position der Substituenten. Die unsubstituierten ersten Generationen sind daher iden-

tisch (X-G1-A₂B-uns. \equiv X-G1-A₄B-uns.). Die Zweige der zweiten Generationen haben im Fall des A₄B-Bausteins bereits 25 statt 15 Benzolringe und die dritten 105 statt 35. Die vierte Generation eines Dendrimers, das mit dem A₂B-Baustein hergestellt wurde, besitzt Zweige mit 75 Benzolringen und hat an ihrer Oberfläche bereits das Maximum der Dichte nahezu erreicht. Es ist daher kaum zu erwarten, dass eine Synthese eines auf dem A₄B-Baustein basierenden Dendrimers bis zur vierten Generation - mit 425 Ringen pro Zweig - möglich ist.

Die Verwendung der verschiedenen Kerne und der Vergleich der erhaltenen Resultate zeigt außerdem, dass es im Fall des A₄B-Bausteins zu einem verstärkten Einfluss der einzelnen Zweige aufeinander kommt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Zweige ineinander wachsen, wodurch es zu einer geschlosseneren Oberfläche kommt.

Kern und Generation	Formel des Polyphenylenerüsts		Masse der Polyphenylengerüsts (Da)		Anzahl der Benzolringe	
	A ₂ B	A ₄ B	A ₂ B	A ₄ B	A ₂ B	A ₄ B
Biph-G1	C ₁₃₂ H ₉₀	C ₁₃₂ H ₉₀	1676	1676	22	22
Biph-G2	C ₃₇₂ H ₂₅₀	C ₆₁₂ H ₄₁₀	4720	7764	62	102
Biph-G3	C ₈₅₂ H ₅₇₀		10808		142	
Biph-G4	C ₁₈₁₂ H ₁₂₁₀		22984		302	
Di-G1	C ₆₆ H ₄₆	C ₆₆ H ₄₆	839	839	11	11
Di-G2	C ₁₈₆ H ₁₂₆	C ₃₀₆ H ₂₀₆	2361	3883	31	51
Di-G3	C ₄₂₆ H ₂₈₆	C ₁₂₆₆ H ₈₄₆	5405	16059	71	211
Di-G4	C ₉₀₆ H ₆₀₆		11493		151	
HPB-G1	C ₂₂₂ H ₁₅₀	C ₂₂₂ H ₁₅₀	2818	2818	37	37
HPB-G2	C ₅₈₂ H ₃₉₀	C ₉₄₂ H ₆₃₀	7384	11949	97	157
Tr-G1	C ₉₆ H ₆₆	C ₉₆ H ₆₆	1220	1220	16	16
TR-G2	C ₂₇₆ H ₁₈₆		3503		46	

Tabelle 1: Summenformel, Gewicht und Anzahl der Benzolringe der einzelnen Dendrimere.

Da es sich bei den in Kapitel 2.2 und 2.3 beschriebenen Dendrimern um rein polyphenylenische Verbindungen handelt, liegt die Vermutung nahe, dass diese Moleküle eine viel geringere intramolekulare Beweglichkeit besitzen, als die Micellane von Newkome.³⁶⁻³⁸ Auch bestätigen computergenerierte Modelle dieser Dendrimere, wie sie in Kapitel 2.4.3 angeführt werden, diese Vermutung. Die Struktur dieser Makromoleküle lässt daneben noch weitere Eigenschaften vermuten, wie die Fähigkeit, kleinere Moleküle einzulagern. Im nächsten Kapitel wird daher auf verschiedene experimentelle Ergebnisse

eingegangen werden, welche die Eigenschaften der Polyphenylen-Dendrimere sowie ihre dreidimensionale Struktur näher beschreiben.

2.4 Charakterisierung der Polyphenylen-Dendrimere

Die Charakterisierung der Dendrimere kann grob in zwei Sparten eingeteilt werden. Zum einen musste die chemische Struktur verifiziert werden, zum anderen galt es verschiedene andere Eigenschaften der Dendrimere, wie die Form, d.h. die dreidimensionale Struktur, die das Dendrimer im Raum annimmt, aber auch die Wechselwirkungen mit anderen Molekülen zu untersuchen. Auf die konventionelle Charakterisierung wurde bereits im Zusammenhang mit der Synthese der Dendrimere eingegangen. Hier sollen die Experimente beschrieben werden, die weitere Aussagen über die Eigenschaften dieser Makromoleküle erlauben.

2.4.1 Transmissions-Elektronenmikroskopische Untersuchungen an BiPh-G4-A₂B-uns. (84b)

Ein wichtiger Bereich der Charakterisierung ist die Visualisierung mittels Mikroskopie. Da der Durchmesser von BiPh-G4-A₂B-uns. (84b) maximal 6 - 7 nm beträgt (siehe Kapitel 2.4.3), sind die zur Verfügung stehenden Methoden zur Visualisierung begrenzt. Bei Partikeln dieser Größe kann man unter anderem die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) einsetzen.

Prinzipiell gesehen kann die Elektronenmikroskopie mit der Lichtmikroskopie verglichen werden, wobei die Photonen durch Elektronen ersetzt werden. Letztere werden auf 96 % der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt, wodurch sie starken Wellencharakter erhalten. Durch ihre hohe Energie von 50 kV bis 1,25 MV haben die Elektronen eine relativ kurze Wellenlänge von 5,5 pm bis 0,73 pm. Dadurch ist die Auflösung im Elektronenmikroskop wesentlich höher als die im Lichtmikroskop. Aus einer Wolfram-Haarnadelkathode oder einem Lanthanhexaborid-Einkristall werden Elektronen thermisch emittiert, im elektrischen Feld zur Anode beschleunigt und durch Elektronenlinsen zu einem Strahl gebündelt.¹⁴²⁻¹⁴⁴ Von der Probe wird der Strahl entsprechend dieser Eigenschaften moduliert und tritt so in die Objektivlinse ein, deren Parameter die Auflösung bestimmen. Anders als beim Lichtmikroskop üblich, hat das Objektiv eine feste Vergrößerung (ca. 20 fach). Weitere Linsen bewirken eine Nachvergrößerung bis gegebenenfalls zu einigen hunderttausend. Die Wechselwirkung zwischen Strahl und Probe ist im Wesentlichen Streuung, deren Intensität stark von der Ordnungszahl der vorhandenen Elemente abhängt.

In der hinteren Objektivbrennebene befindet sich eine Blende, mit der der Beugungswinkel der elastisch gestreuten Elektronen begrenzt wird. Auf diese Weise erzeugt man einen Kontrast im elektronenmikroskopischen Bild. Hierbei ist darauf zu achten, dass die zur gewünschten Auflösung erforderlichen Raumfrequenzen nicht beschnitten werden. Die von der Blende nicht herausgefilterten Elektronen werden durch ein Linsensystem auf einen fotografischen Film geleitet. Dort entsteht ein Abbild der Probe. Durch Intensitätsunterschiede können so Stellen der Probe, an denen der Elektronenstrahl stärker gestreut oder absorbiert wird, von schwach streuenden oder absorbierenden Stellen unterschieden werden.

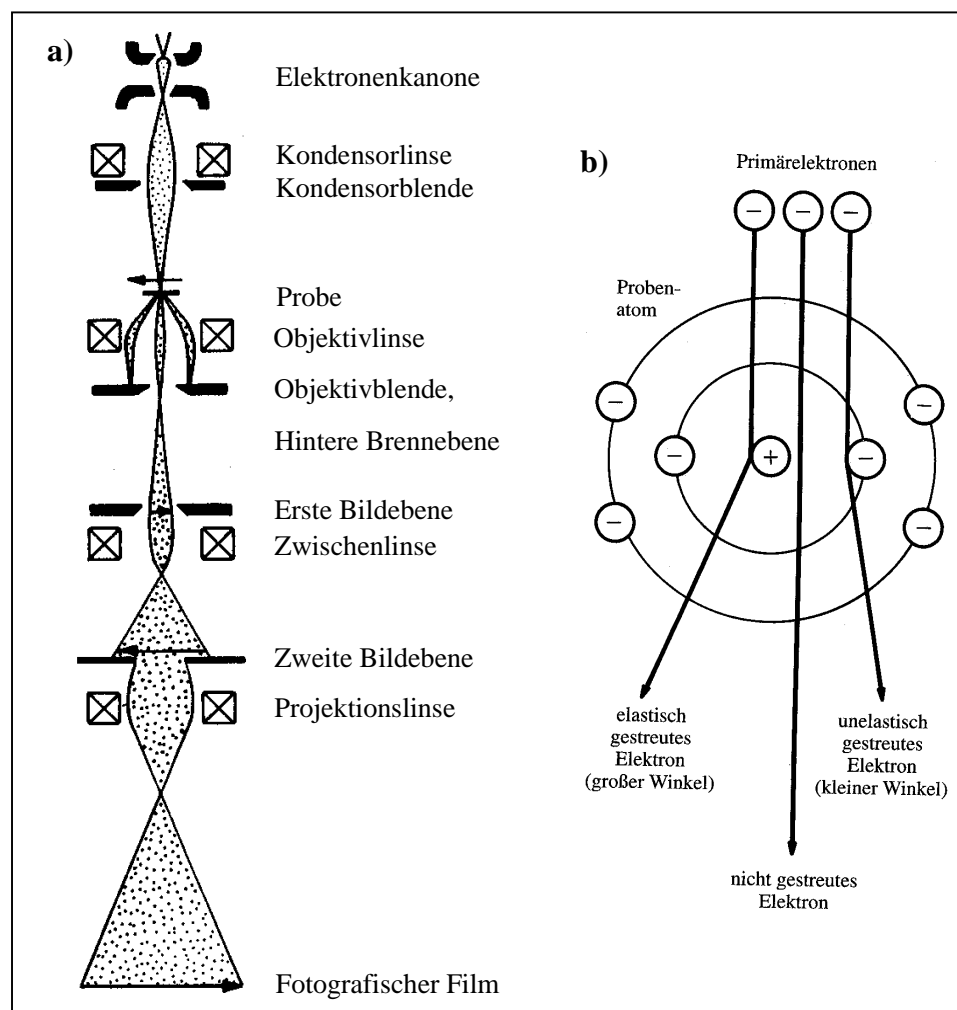


Abbildung 22: a) Schematische Darstellung des Strahlengangs im TEM. b) Wechselwirkung zwischen der Probe und dem Elektronenstrahl.

In unserem Institut wurden von G. Lieser einige Messungen an der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen vierten Generation Bip-G4-A₂B-uns. (84b) durchgeführt. Da es bekannt war, dass 84b weder im zwei- noch im dreidimensionalen Raum regelmäßige Strukturen, d. h. geordnete Filme oder Kristalle bildet, wurde versucht, die Moleküle auf einer

Oberfläche zu vereinzeln. Erste Versuche, eine Lösung von **84b** in Dichlormethan auf Wasser zu spreiten, zeigten jedoch, dass die Moleküle einen zusammenhängenden selbsttragenden Film bildeten. Bei der Untersuchung dieses Films mittels TEM konnten keine verwertbaren Erkenntnisse über Biph-G4-A₂B-uns. (**84b**) gewonnen werden.¹⁴⁵

Es wurde weiterhin versucht, die Moleküle durch Mischen mit einem Überschuss eines anderen Polymers, das bei der Bestrahlung zersetzt wird, zu vereinzeln. Hierzu wurde Isopentylcellulose (IPC) verwendet, nachdem dazu bereits Erfahrungen bei der Bildung von Monoschichten auf einem Langmuir-Trog in Mischung mit Phthalocyaninatosiloxan vorlagen.¹⁴⁶ Es zeigte sich jedoch, dass der durch Spreiten auf Wasser hergestellte Film Löcher besaß, da die formpersistenten IPC-Moleküle ohne ein Strömungsfeld keinen geschlossenen Film bilden und die IPC-Monoschicht die Dendrimere nicht trug. Außerdem konnte das Dendrimer trotz längerer Ultraschallbehandlung nicht völlig vereinzelt werden und lag noch immer in Aggregaten vor.¹⁴⁵

Bei Untersuchungen verschiedener nitrilsubstituierter Dendrimere der zweiten Generation mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) hatte sich herausgestellt, dass frisch gespaltener Glimmer sehr gut mit einer verdünnten Lösung der zu untersuchenden Substanz schleuderbeschichtet werden kann.¹⁴⁷ Je nach Grad der Verdünnung kam es zu Stellen, bei denen die Moleküle vereinzelt vorlagen. Ein ähnlicher Versuch bot sich daher an: Ein Tropfen einer verdünnten Lösung aus **84b** in Dichlormethan wurde auf frisch gespaltenen Glimmer gegeben, der sofort danach ca. 30 s geschleudert wurde. Das beschichtete Glimmerblättchen wurde anschließend mit Wolfram / Tantal im Winkel von 45° schrägbedampft, gefolgt von einer senkrechten Bedampfung mit Kohle. Nach kurzer Lagerung in feuchter Atmosphäre wurde die Probe auf einer Wasseroberfläche abgeschwommen, auf 600 mesh Netze aufgenommen und im Transmissions-Elektronenmikroskop bei 80 kV ($\lambda = 4$ pm) untersucht.

Der Grund für die im Vergleich zu einer Platin /Kohlenstoffbedampfung aufwendigen Wolfram / Tantal-Verdampfung im Elektronenstrahl beruht auf dem Verhältnis der Korngröße dieser Partikel zu der des Dendrimers. Während Pt / C-Teilchen meist einen Durchmesser in der Größenordnung von einigen Nanometer haben, liegt die Ausdehnung der W / Ta-Partikel im Ångstroembereich. Da der maximale Durchmesser von **84b** nur 6 nm bis 7 nm beträgt, wäre bei einer Bedampfung mit Partikeln ähnlicher Größe zwischen Objekt und Beschattungskorn kaum zu differenzieren.¹⁴⁵

Wie sich zeigte, hatte die Schleuderbeschichtung keine gleichmäßige Verteilung der Verbindung auf dem Glimmerblättchen ergeben. Es waren statt dessen große Bereiche

ohne erkennbare Ablagerungen vorhanden. Einige Bereiche wiesen lediglich Aggregate auf. Es existierten aber auch Bereiche, in denen einzelnen Teilchen in der richtigen Größe mit einem Durchmesser von ca. 6 nm zu finden waren. In Abbildung 23 lassen sich die einzelnen Dendrimermoleküle deutlich erkennen. Sie sind jedoch nicht alle gleich groß und, scheinbar auf Grund ihrer chemischen Struktur, auch nicht kugelförmig. Somit ändert sich die senkrecht zum Elektronenstrahl stehende Oberfläche des Dendrimers abhängig davon, wie es auf dem Glimmerblättchen auftrifft. Bei den größeren Teilchen dürfte es sich um zwei oder mehr Moleküle handeln, die sich in unmittelbarer Nähe zueinander befinden.

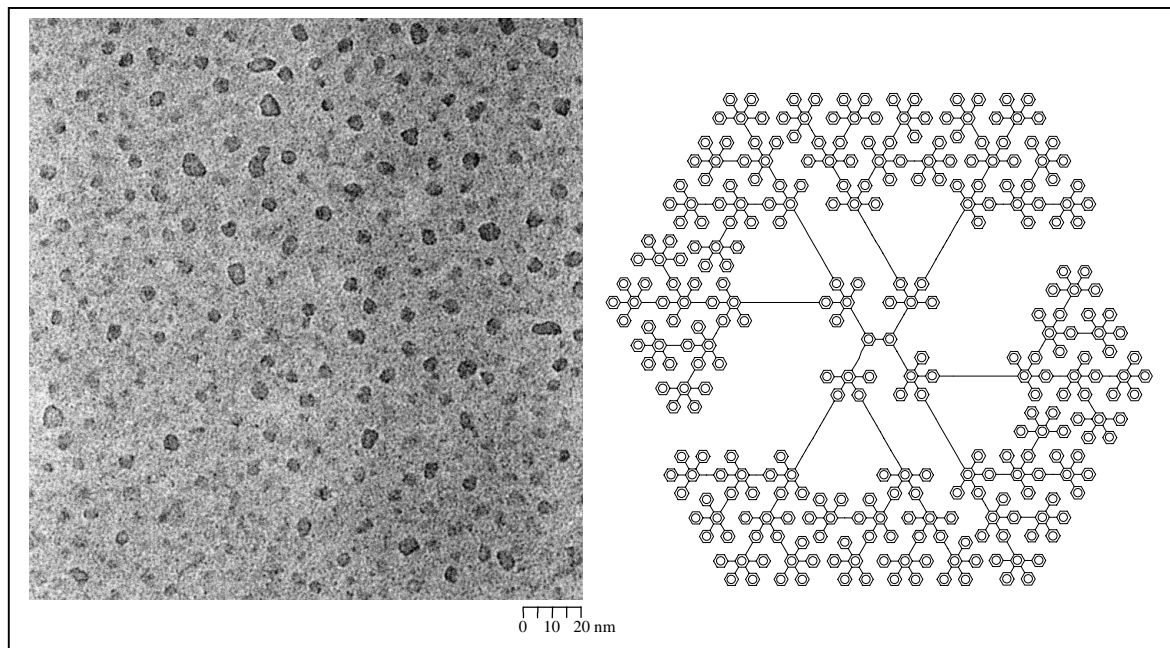


Abbildung 23: TEM Bild von **84b**. Die Verbindung wurde auf Glimmer schleuderbeschichtet und mit W / Ta schrägbedampft. Der Film wurde auf ein 600 mesh Kupfernetz aufgenommen und bei 80 kV abgebildet.

Es war somit erstmals möglich, die in dieser Arbeit beschriebenen Dendrimere einzeln abzubilden. Die Bilder haben gezeigt, dass die Moleküle alle in einer ausgestreckten Form vorliegen. Die Auflösung war hoch genug, so dass man die einzelnen Dendrimere nicht nur als Punkte erkannte, sondern feststellen konnte, dass es sich im Ganzen um ein leicht „elliptisches“ Teilchen handelt.

2.4.2 Lösungsmittelinkorporation in der Festphase

Eine weitere herausragende Eigenschaft der Polyphenylen-Dendrimere ist ihre Fähigkeit, Lösungsmittelmoleküle reversibel einzulagern. Wie schon die o.g. Untersuchungen der Kristallstrukturen zeigten, werden innerhalb der Struktur größere Mengen an Lösungsmitteln eingelagert. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurden mit

Hilfe der Schwingquarzmethode von M. Schlupp im Arbeitskreis Bargon genauere Untersuchungen durchgeführt.

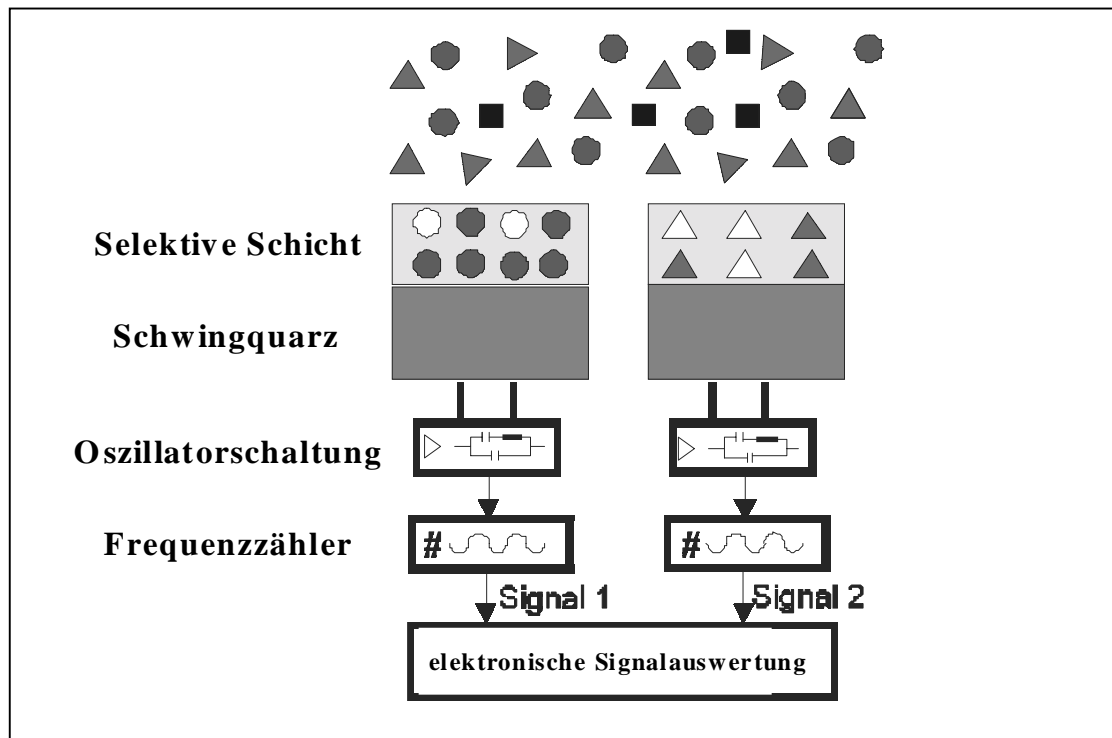


Abbildung 24: Schematischer Aufbau der Quarzmikrowaage. Der Aufbau der Waage lässt die Messung mehrerer beschichteter Quarzplättchen gleichzeitig zu.

Diese Methode beruht auf dem piezoelektrischen Effekt, der an Quarzkristallen beobachtet werden kann. Wenn auf einen Quarzkristall in einer bestimmten Richtung eine mechanische Kraft ausgeübt wird, kommt es zu einer leichten Verschiebung der Ladungsschwerpunkte, wodurch wiederum ein makroskopischer Dipol entsteht. Umgekehrt kann durch Anlegung einer Spannung eine solche Deformation hervorgerufen werden. Durch eine periodische Wechselspannung wird der Quarzkristall zum Schwingen gebracht. Die für eine Quarzmikrowaage erforderlichen Scheiben werden aus dem Kristall herausgeschnitten. Bei einem optimalen Schnittwinkel können diese Plättchen so gewonnen werden, dass ihre Schwingfrequenz eine hohe thermische Stabilität aufweist. Außerdem entscheidet die Richtung, aus der das Plättchen geschnitten wurde, darüber, welche Art von Schwingung über den piezoelektrischen Effekt angeregt werden kann (Volumenschwinger, Dickenschwinger, Oberflächenschwinger).^{148,149} Das Arbeitsprinzip einer Quarzwaage ist in Abbildung 24 gezeigt.

Das Prinzip der Messungen beruht auf der Änderung der Schwingung durch eine Massenerhöhung des Systems, wenn der Quarzkristall beladen wird. G. Sauerbrey erkannte bereits im Jahre 1959 die daraus resultierende Möglichkeit, eine Waage zu konstruieren.¹⁵⁰

Er stellte fest, dass die Frequenzänderung bei einer Beladung des Quarzplättchens proportional zur Erhöhung des Gewichts ist. Die genaue Gleichung lautet:

$$\Delta\nu = -\frac{\nu_0^2}{N\rho_{\text{Quarz}}F}\Delta m \quad (5)$$

wobei $\Delta\nu$ die Änderung der Frequenz ist, ν_0 die Resonanzfrequenz des Quarzes, ρ_{Quarz} seine Dichte ($2,658 \text{ gcm}^{-3}$), N die Frequenzkonstante (167 kHzcm), die sich aus dem Winkel ergibt, in dem das Plättchen aus dem Kristall geschnitten wurde, F die Oberfläche der Elektrode und Δm die Änderung der Masse. Die Nachweisempfindlichkeit einer Quarzmikrowaage liegt bauartbedingt im Bereich von unter 1 ng (10^{-9} g oder $4,4 \text{ ng pro Hz und cm}^2$). Dies bedeutet, dass selbst kleinste Änderungen identifiziert werden können.

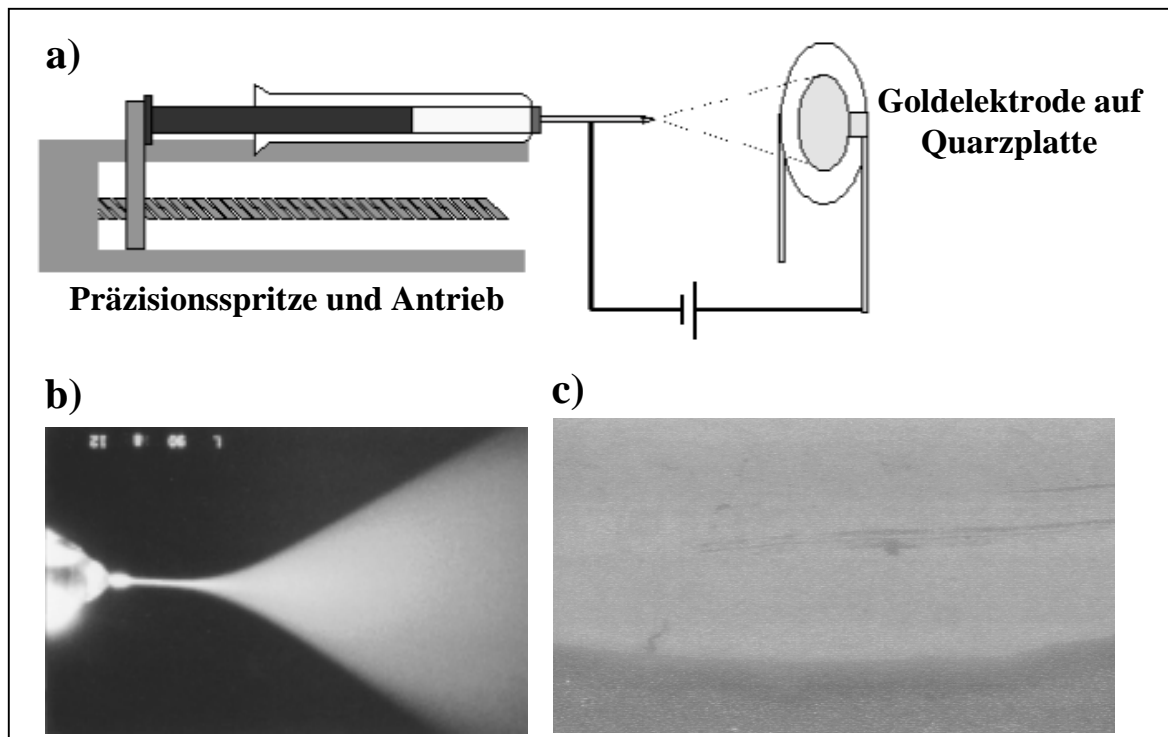


Abbildung 25: a) Schematische Darstellung der Elektrosprayapparatur. b) Ansicht des Strahls. Die Genauigkeit der Verteilung ist deutlich zu erkennen. c) Abbildung der beschichteten Goldelektrode.

Für diesen Versuch wurden Quarzplättchen verwendet, die mit einer Goldelektrode beschichtet waren. Die Eigenfrequenz ν_0 betrug 10 MHz . Die Elektroden wurden im Elektrosprayverfahren mit den jeweiligen Dendrimern beschichtet. Dabei wird die Probe gelöst und in eine Spritze gefüllt. Zwischen der Nadel dieser Spritze und der Goldelektrode wird eine Spannung von $3 - 5 \text{ kV}$ angelegt, wodurch die Lösung beim Entleeren der Spritze zerstäubt und genau auf die Elektrode beschleunigt wird. Auf diese Weise entsteht

ein gleichmäßiger Film des Analyten als sensoraktive Schicht. Der Film wurde so dick aufgetragen, dass es zu einer Frequenzsenkung von genau 20 kHz kam. Dies entsprach einer Belegung mit 5,53 μg .

Lösungsmittel	Konzentration	Biph-G2-A ₂ B-uns. (82c)	Biph-G2-A ₄ B-uns. (100c)	HPB-G2-A ₂ B-uns. (94c)	Biph-G3-A ₂ B-uns. (83c)
Methanol	1000 ppm	9	10	8	-
Dichlormethan	1000ppm	16	15	24	-
Acetonitril	1000 ppm	18	17	18	-
Nitromethan	1000 ppm	21	21	24	21
Aceton	1000 ppm	23	22	17	-
Ethylmethylketon	1000 ppm	31	34	42	-
Cyclohexan	1000 ppm	34	37	41	24
Essigester	1000 ppm	42	49	61	-
Chloroform	1000 ppm	52	60	76	-
i-Butanol	1000 ppm	54	53	69	-
Diethylamin	1000 ppm	60	49	41	18
n-Hexan	1000 ppm	67	71	87	54
Isopropylmethylketon	1000 ppm	72	75	93	-
Tetrachlorkohlenstoff	1000 ppm	84	97	108	-
Diethylketon	1000 ppm	85	94	111	-
Cyclohexanon	1000 ppm	257	249	311	-
NMP	250 ppm	729	626	794	762

Benzol	1000 ppm	40	26	42	33
Toluol	1000 ppm	197	138	159	133
Benzonitril	700 ppm	563	511	655	-
Nitrobenzol	200 ppm	579	539	748	793
Anilin	400 ppm	609	528	689	475
Acetophenon	400 ppm	826	748	1009	912
Benzaldehyd	800 ppm	981	832	1045	1001

Tabelle 2: Absorption verschiedener Lösungsmittel durch einige Polyphenylen-Dendrimere aus Stickstoff-Lösungsmittel-Gasgemischen. Die gemessenen Werte sind in Hz angegeben, wobei 1 Hz 0,553 ng entsprechen. Abgesehen von Biph-G3-A₂B-uns. (83c) wurden 5,53 μg Dendrimer verwendet, bei 83c jedoch nur 2,77 μg ; d.h. in letzterem Fall entsprechen die tatsächlichen Werte dem Doppelten.

Die so behandelten Proben wurden nun einer Atmosphäre mit einer genau eingestellten Konzentration eines Lösungsmittels ausgesetzt. Anhand der Frequenzänderung des Quarzes konnte die Absorption im Analyten genau beobachtet werden.

Die ersten Untersuchungen erfolgten an Biph-G2-A₂B-uns. (82c). Die Liste der eingesetzten Lösungsmittel zeigt Tabelle 2. Bei einem ersten Vergleich fällt auf, dass aromatische Kohlenwasserstoffe besser absorbiert wurden als aliphatische. Auch erkennt man denselben Trend in Bezug auf die Polarität, der schon bei der Löslichkeit festgestellt wurde; d.h. Lösungsmittel, die zu polar sind, wie Methanol oder Aceton drangen nicht in

die Struktur ein, wohingegen weniger polare Lösungsmittel besser absorbiert wurden. Auffällig ist jedoch, dass die Affinität für *n*-Hexan höher war als die für Dichlormethan, obwohl die Löslichkeit in letzterem recht hoch war, aber aus *n*-Hexan gefällt werden kann. Die stärksten Einlagerungen waren bei polaren aromatischen Lösungsmitteln zu beobachten. Von den aliphatischen Verbindungen zeigte nur N-Methyl-2-pyrrolidon ein vergleichbares Messergebnis. Die hier gemessenen Frequenzhübe von nahezu $\Delta\nu = 1000$ Hz (das entspricht 553 ng) im Fall von 800 ppm Benzaldehyd sind sehr hoch, genau wie 580 Hz (320 ng) bei nur 200 ppm Nitrobenzol. Das sagt aus, dass pro Dendrimermolekül ca. vier bis fünf Benzaldehydmoleküle absorbiert werden können. Wie hoch diese Werte sind, zeigt aber nicht nur der Vergleich mit anderen Lösungsmitteln, sondern auch der Vergleich zu völlig anderen Substraten, wie den POPAM-Dendrimern von Vögtle.¹⁵¹ So weist zum Beispiel eine zweite Generation dieses Dendrimer-Typs bei 800 ppm Benzaldehyd einen Frequenzhub von ca. 350 Hz auf. Da dieses Molekül mit 6283 g mol^{-1} auch eine höhere Molekularmasse als Biph-G2-A₂B-uns. (**82c**) hat, bedeutet dies, dass nur etwa ein Lösungsmittelmolekül pro Dendrimer eingelagert ist.¹⁵²

Die Gründe für das unterschiedliche Absorptionsverhalten der Lösungsmittel sind vielfältig und komplex. Eine umfassende Begründung für das o.g. Verhalten zu liefern, ist daher kaum möglich. Allerdings zeigen sich bei einem Vergleich der Lösungsmittel drei Faktoren, welche die Einlagerung beeinflussen: Zum Ersten die bereits erwähnte Polarität. Das Lösungsmittel darf nicht unpolar sein, aber auch nicht so polar, dass es wasserlöslich ist. Außerdem kann aus Tabelle 2 entnommen werden, dass die Lösungsmittel, die zwar über die richtige Polarität verfügen, aber leicht flüchtig sind, ebenfalls schlecht absorbiert werden. Sie scheinen daher ebenso leicht in die Struktur des Films hinein zu diffundieren wie wieder hinaus, wohingegen weniger flüchtige Substanzen in der Struktur eine Art Kondensation eingehen. Der dritte Faktor ist die Aromatizität. Da es sich bei den hier beschriebenen Dendrimern um rein phenylische Systeme handelt, spielen die π - π^* -Wechselwirkungen ebenfalls eine Rolle. Es zeigt sich, dass vor allem polare Aromaten sehr gut eingelagert werden. Dies ist plausibel, da es sich bei den Phenylenen des Dendrimers um unpolare, elektronenreiche Systeme handelt, wohingegen der Phenylring von Benzaldehyd im Vergleich elektronenarm ist.

Wichtig war bei den hier präsentierten Ergebnissen, dass sie im Vergleich zu den Systemen von Vögtle *et al.* leichter reproduzierbar waren.¹⁵³ Dies kann durch die chemische Struktur der Dendrimere erklärt werden. Da die Zweige der POPAM-Dendrimere sehr beweglich sind,^{68,69} konnten sie im Zuge des Elektrosprayverfahrens unterschiedliche

dreidimensionale Strukturen annehmen. (Auf die Struktur dieses Dendrimer-Typs wird am Ende von Kapitel 2.4.3 näher eingegangen.) Es kam dadurch zu großen mikroskopischen wie makroskopischen Unterschieden in den Filmen. Damit veränderte sich auch das Absorptionsverhalten dieser Systeme.¹⁵⁴ Die postulierte relative Unbeweglichkeit der Polyphenylen-Dendrimere dagegen sicherte die Bildung etwa gleichmäßiger Filme, auch wenn sie nicht als kristallin, sondern als amorph bezeichnet werden müssen.¹⁵³

In diesem Zusammenhang stellt sich natürlich die Frage, inwiefern eine Größenänderung der Dendrimere dieses Verhalten beeinflusst. Zum Vergleich wurde daher die dritte Generation desselben Dendrimers **83c** herangezogen. Da die gemessenen Werte für **82c** bereits sehr hoch waren, wurde hier genau die Hälfte an Substrat auf die Elektrode aufgetragen. Tabelle 2 zeigt jedoch, dass es zu keiner nennenswerten Änderung in den gemessenen Werten kam, was bedeutet, dass diesmal doppelt so viele Lösungsmittelmoleküle absorbiert wurden. Bedenkt man, dass **83c** mehr als doppelt (2,3) so schwer ist wie **82c**, hat sich somit die Menge an Lösungsmittelmolekülen pro Polyphenylenmakromolekül mehr als vervierfacht.

Der nächste Vergleich ist evident: der zwischen den beiden Verzweigungsbausteinen bzw. den daraus resultierenden Dendrimeren Biph-G2-A₂B-uns. (**82c**) und Biph-G2-A₄B-uns. (**100b**). Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, verfügt **100b** um 65 % mehr Phenylringe bei gleicher maximaler Ausdehnung als **82c**. Die gemessenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 enthalten. Da von diesem Dendrimer auch 5,53 µg auf die Elektrode aufgesprüht wurden, ist ein direkter Vergleich der Werte möglich. Man kann daher erkennen, dass pro Gramm Dendrimer genauso viel Lösungsmittel eingelagert werden kann. Es ist jedoch zu bedenken, dass dies bei einer Betrachtung der molekularen Mengen nicht der Fall ist. Biph-G2-A₄B-uns. (**100b**) ist ca. 1,6 mal so schwer wie der A₂B-Analog. Das heißt, dass sich pro Dendrimermolekül auch ca. 1,6 mal so viele Lösungsmittelmoleküle im System befinden. Berücksichtigt man, dass die beiden Systeme etwa gleich groß sind, die Anzahl der Phenylringe bei **100b** aber 1,6 mal so hoch ist, ist diese Erhöhung wenig verwunderlich. Sie zeigt nur, dass bei gleicher Größe die Anzahl der eingelagerten Lösungsmittelmoleküle proportional zur Anzahl der Ringe im Feststoff ist, mit denen sie $\pi-\pi^*$ -Wechselwirkungen eingehen können.

Die dritte Variationsmöglichkeit ist die des Kerns. In einer weiteren Messreihe wurde daher HPB-G2-A₂B-uns. (**94c**) denselben Lösungsmitteln bei gleicher Konzentration ausgesetzt. Im Vergleich zu **82c** war auch hier eine leichte Erhöhung festzustellen. Allerdings besitzt **94c** sechs statt vier Zweige, was sowohl eine Erhöhung der Masse als

auch eine Vergrößerung der Struktur bedeutet. So ist auch in diesem Fall die Menge der absorbierten Moleküle stärker gestiegen, als die Werte in Tabelle 2 auf den ersten Blick vermuten lassen.

Es ist noch Folgendes anzumerken: Bei dem Vergleich der drei Systeme, die auf dem A₂B-Baustein basieren, **82c**, **83c** und **94c**, fällt auf, dass eine Vergrößerung der Struktur zu einer erhöhten Einlagerung von Lösungsmittel führt. Das bedeutet, dass die Makromoleküle auch im Festkörper nicht in einer dicht gepackten Form vorliegen. In diesem Fall müsste die Anzahl an Lösungsmittelmolekülen pro Dendrimer bei einer Verdoppelung der Masse proportional ansteigen, da keine größeren Hohlräume zu erwarten sind. Eine Vervierfachung, wie sie in diesem Kapitel festgestellt wurde, lässt eine offene Struktur mit vielen Zwischenräumen energetisch am sinnvollsten erscheinen. Eine genaue Aussage darüber, wo sich das Gastmolekül am Dendrimer befindet kann aus diesen Ergebnissen allerdings nicht gewonnen werden.

Um Näheres über die Art der Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu erfahren, wurden konzentrationsabhängige Messungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen.

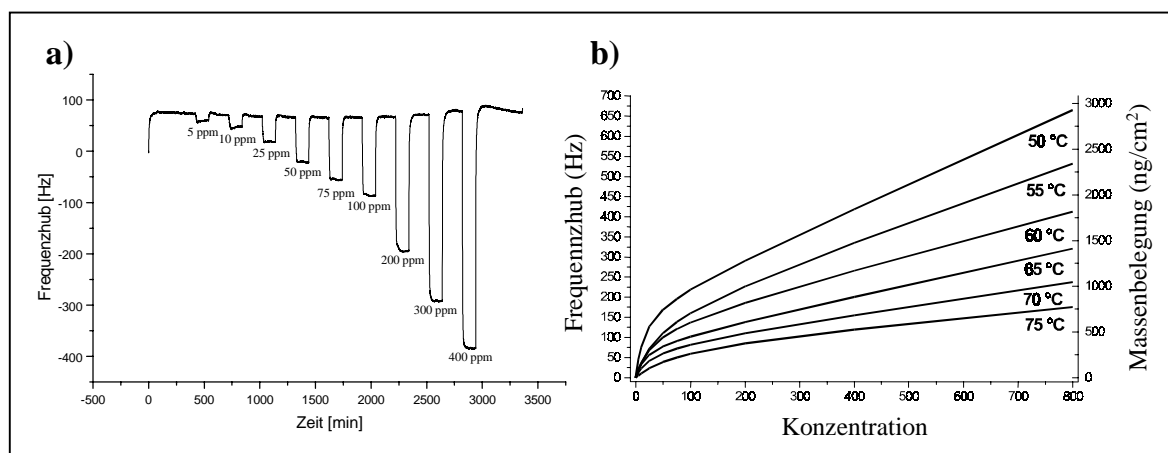


Abbildung 26: a) Absorption von Acetophenon durch Biph-G2-A₂B-uns. (**82c**) bei verschiedenen Lösungsmittelkonzentrationen (55 °C). Nachdem die Absorption beendet war, wurde der Analyt mit N₂ gespült, wodurch das gesamte Lösungsmittel entfernt werden konnte (Rückgang der Kurve auf den Ausgangswert). b) Absorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 26a zeigt im Fall der Absorption von Acetophenon in Biph-G2-A₂B-uns. (**82c**) die Frequenzhübe bei steigender Konzentration. In den entstandenen Isothermen sind deutlich zwei Bereiche erkennbar. Die Kurven steigen zunächst stark an, flachen jedoch danach ab. Dieses Verhalten wird mit der Brunau-Emmet-Teller (BET) -Gleichung sehr gut beschrieben. Es zeigt, dass zuerst feste Stellen innerhalb der Struktur (des gesamten

Films) gefüllt werden, gefolgt von einer losen Belegung der Oberfläche (des Films). Der erste steile Teil der Isotherme wird somit auch von der Langmuir-Gleichung beschrieben. Angewendet auf den hier behandelten Fall lautet sie:

$$S = S_0 \frac{bc}{1+bc} \quad (6)$$

wobei S für das Sensorsignal steht, S_0 für das maximal erreichbare Sensorsignal bei Maximalbelegung, b ist der Krümmungsparameter der Langmuir-Isotherme und c die Konzentration des Analytgases. Durch Addition des Faktors $K \times c$ kann Gleichung 11 auch auf die gesamte Kurve angewendet werden, wobei K die Steigung des linearen Anteils der Kurve bei hoher Konzentration des Gases ist. Somit ist es möglich, durch Auflösung der Gleichung nach b, diesen Parameter zu bestimmen. Wie man aus Abbildung 26b weiterhin entnehmen kann, ist b eine temperaturabhängige Variable, was bedeutet, dass sie auch durch die Bindungsenergie zwischen Gast und Wirt beeinflusst wird. Mathematisch lässt sich b wie folgt ausdrücken:

$$b(T) = \frac{k_a}{k_b} \propto e^{\frac{E_B}{k_B T}} \quad (7)$$

k_a und k_b sind die Geschwindigkeitskonstanten der Absorption und Desorption, E_B die Bindungsenergie, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Da während der Messreihe alle Reaktionsbedingungen außer der Temperatur konstant gehalten wurden, kann man durch Logarithmieren des obigen Ausdrucks zu folgender Gleichung gelangen:

$$\ln[b(T)] = \frac{E_B}{k_B T} \quad (8)$$

Durch Differenzierung dieser Gleichung gelangt man zur Clausius-Clapeyron-Gleichung 9:

$$\frac{d \ln[b(T)]}{dT} = \frac{E_B}{k_B} \quad (9)$$

somit konnten die in Tabelle 3 gezeigten Bindungsenergien für die drei Substanzen **82c**, **94c** und **100b** ermittelt werden.

Eine genaue Begründung für die unterschiedlichen Absorptionsenergien bei den einzelnen Dendrimern bedürfte einer Untersuchung der Mikrostruktur des Films. Da es sich in allen drei Fällen um Polyphenylene handelt, muss der Energieunterschied durch die geo-

metrische Orientierung des Lösungsmittels innerhalb der dendritischen Struktur begründet sein. Mit diesen Ergebnissen lässt sich allerdings nicht sagen, wo genau am Dendrimer sich das Lösungsmittelmolekül befindet. Die Größenordnung der Wechselwirkung zeigt jedoch sehr deutlich, dass es sich um π - π^* -Wechselwirkungen handelt. Die Wechselwirkung bei keiner direkten Assoziation mit einem Feststoffmolekül, wie sie an der Oberfläche des Films auftritt, beträgt maximal 5 kJmol^{-1} . Daraus lässt sich schließen, dass sich die Gastmoleküle in unmittelbarer Nähe eines der Zweige des Dendrimers befinden. Die Tatsache, dass es sich um π - π^* -Wechselwirkungen handelt, erklärt sowohl die hohe Affinität der Dendrimere für aromatische Lösungsmittel, aber auch die Reversibilität der Einlagerung. Während der Untersuchung wurde der Analyt, sobald sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Analyt und sensoraktiver Schicht eingestellt hatte, mit Stickstoff gespült. Wie die Rückkehr der gemessenen Frequenz zum Ausgangswert zeigte, konnten hierdurch alle Einlagerungen entfernt werden. Bei einer höheren Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Dendrimer wäre es kaum möglich gewesen, die Lösungsmittel durch Spülen mit Stickstoff wieder zu entfernen.

Wirtsubstanz	E_B [kJ/mol]
Biph-G2-A ₂ B-uns. (82c)	17,1
Biph-G2-A ₄ B-uns. (100b)	21,3
HPb-G2-A ₂ B-uns. (94c)	14,4

Tabelle 3: Gemessene Wechselwirkungsenergien zwischen Acetophenon und den drei G2 Dendrimeren.

Die Abhängigkeit der eingelagerten Mengen an Lösungsmittel von der Generation des Dendrimers ist ebenfalls aussagekräftig. Wie sich herausstellte, lagerte Biph-G3-A₂B-uns. (**83c**) ungefähr viermal so viele Lösungsmittelmoleküle ein wie die vergleichbare zweite Generation Biph-G2-A₂B-uns. (**82c**), obwohl es nur das doppelte Gewicht hat. Bei einer kompakten Anordnung der Makromoleküle im Festkörper wäre eine Abhängigkeit der Einlagerung von der Anzahl, z.B. der Monomereinheiten in der gesamten Schicht, zu erwarten gewesen; das heißt, wenn das Dendrimer dicht gepackt wäre, dürfte die Menge der Hohlräume, in welche die Gastmoleküle eingelagert werden, nicht variabel sein. Somit würde bei einer Probe mit dem gleichen Gewicht immer die gleiche Menge an Lösungsmittel eingelagert. In diesem Fall hieße das, dass sich die Anzahl der eingelagerten Moleküle pro Dendrimermolekül nur hätte verdoppeln dürfen. Man kann somit feststellen, dass sich das Volumen der Hohlräume innerhalb des Feststoffs von G2 nach G3 verdoppelt

hat. Dass es sich dabei um keinen Quellungseffekt handelt, konnte mittels Viskositätsmessungen nachgewiesen werden. Die generelle Unbeweglichkeit der in dieser Arbeit beschriebenen Dendrimere zeigt auch der in diesem Kapitel angeführte Vergleich mit den Polyamindendrimeren von Vögtle *et al.*¹⁵⁴ Man kann also daraus schließen, dass es sich bei den in dieser Arbeit beschriebenen Polyphenylen-Dendrimeren um Verbindungen handelt, die eine relativ offene, wenig bewegliche Struktur besitzen.

2.4.3 Molekülmechanik- und Moleküldynamikrechnungen

Bei Makromolekülen, wie den hier beschriebenen Dendrimeren, ist es bisweilen schwer, sich ein Bild der dreidimensionalen Struktur zu machen. Hilfreich hierbei sind computergenerierte Modelle solcher Moleküle, die häufig einen Eindruck über das räumliche Aussehen der Verbindung geben.¹⁵⁵ Die dreidimensionale Struktur eines Makromoleküls hängt in den meisten Fällen von der Umgebung ab, in der es sich befindet. Außerdem beeinflusst die intramolekulare Beweglichkeit die Anzahl der möglichen Konformationen, in denen das Molekül vorliegen kann. Vor allem bei klassischen Polymeren - wie Polyethylen - gibt es daher eine Vielzahl von Strukturen zwischen der vollkommen ausgestreckten und einem dicht gepackten Knäuel. Bei solchen Verbindungen ist es oftmals schwer, eine Vorhersage über das Aussehen zu treffen, da die Faktoren, welche die Geometrie beeinflussen, äußerst vielseitig sind. Im Fall von Polyphenylenen hat sich gezeigt, dass ihre Beweglichkeit auf Grund der chemischen Struktur begrenzt ist.⁷⁵ Somit ist es eher möglich, mit Hilfe von theoretischen Methoden eine Aussage über die dreidimensionale Struktur dieser Verbindungen zu machen.

Um Hinweise auf die Struktur und Dynamik der in dieser Arbeit beschriebenen Polyphenylen-Dendrimere zu bekommen, wurden Molekülmechanikrechnungen durchgeführt. Die Verwendung quantenmechanischer Methoden war auf Grund der Größe der Moleküle und des damit verbundenen Zeitaufwands nicht möglich. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmpakets Cerius² unter Verwendung des MM2 (85) Kraftfeldes und des Conjugate Gradient 200 Algorithmus durchgeführt. Die Strukturen der einzelnen Generationen basieren auf den Ergebnissen der vorherigen Generation; das heißt sie wurden analog der eigentlichen Synthese aufgebaut. Lösungsmittelleffekte und andere intermolekulare Wechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt.

Um eine Aussage über die Beweglichkeit dieser Strukturen treffen zu können, wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Brédas, Universität Leuven, moleküldynamische Berechnungen

an einigen Dendrimern vorgenommen. Hierzu wurden zuerst durch Molekülmechanikrechnungen die energieminierten Strukturen der jeweiligen Dendrimere ermittelt, um auf dieser Basis die Dynamik der Verbindungen zu simulieren. Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Programmpakets Cerius² durchgeführt. In diesem Fall wurde das UFF Kraftfeld und der Charge Equilibrium Algorithmus verwendet. Auch in diesen Fällen erfolgten alle Rechnungen in Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen.

2.4.3.1 Modelle der ersten vier Generationen des auf dem Biphenylkern 32 beruhenden Dendrimers

An den ersten beiden Generationen dieses Dendrimers wurden bereits von F. Morgenroth und C. Kübel einige Berechnungen durchgeführt.^{74,131} Hierzu wurde unter Verwendung des MM2 (85) Kraftfeldes eine Hälfte des Moleküls optimiert. Die Teilung entstand durch Bruch der zentralen Bindung des Biphenylkerns **32**. Optimiert wurde durch schrittweise Rotationen um die Bindungen, welche die Tetraphenylbenzoleinheiten mit dem Kern verbinden. Die optimierte erste Generation wurde zum Aufbau der zweiten herangezogen. Die jeweiligen optimierten Hälften wurden dann zusammengefügt, und durch eine erneute schrittweise Rotation um die zentrale Bindung konnte das globale Minimum ermittelt werden.^{74,131} Es stellte sich heraus, dass es im Fall der halben ersten Generation **34c** ca. 20 Konformere gab, deren Energie um maximal 42 kJmol^{-1} voneinander abwich. Im Fall von **82c** waren es bereits 100 Konformere, die in einem 63 kJmol^{-1} breiten Band lagen.

Anschließend wurden an Biph-G2-A₂B-uns. (**82c**) Moleküldynamikrechnungen durchgeführt.^{74,131} Die Rechnungen zeigen, dass es zu Rotationen von 40° um die zentrale Bindung des Kerns (ϕ , Abbildung 27) kommen kann, aber auch zu Bewegungen um die Bindungen, welche die einzelnen Tetraphenylbenzoleinheiten miteinander verbinden (θ_{1-4} , Abbildung 27). Eine Analyse des Einflusses dieser Bewegungen auf einzelne intramolekulare Abstände zeigte jedoch, dass die gesamte Struktur sich nur wenig änderte. Auf Grund der Berechnungen liegt somit die Vermutung nahe, dass es sich bei **34c** und **82c** um formstabile Makromoleküle handelt.

Im Rahmen seiner Molekülmechanik- und Moleküldynamikrechnungen an Polyphenylen-Dendrimern wurden **34c** und **82c** von P. Brocorens unter Verwendung des MM2 (85) Kraftfeldes das UFF Kraftfeld erneut untersucht.¹⁵⁶

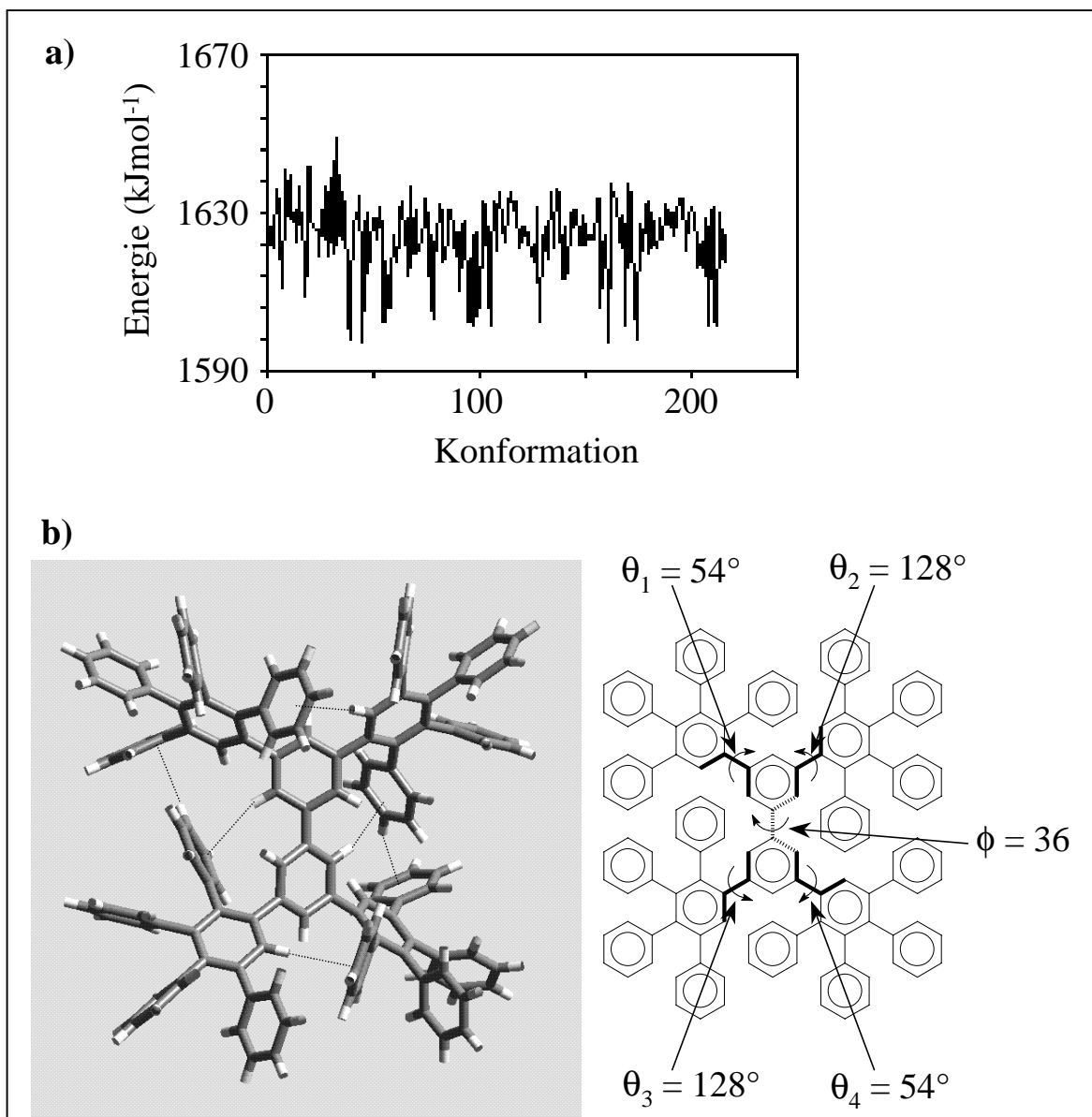


Abbildung 27: a) Energien der verschiedenen generierten Konformere von **34c**. b) Struktur des Konformers mit der niedrigsten Energie. Die gestrichelten Linien zeigen die Bindungen der Benzoldimere.

Die energetische Optimierung von G1 erfolgte unter Zuhilfenahme von 250 Konformeren, die durch Torsion um alle frei drehbaren Bindungen per Zufallsprinzip erhalten wurden. Wie Abbildung 27a zeigt, liegt das Gros der Konformere in einem ca. 40 kJmol⁻¹ breiten Bereich. Bei den vier Niedrigsten kommt es scheinbar zu einer positiven Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom und einem benachbarten Benzolring unter Bildung eines Art van-der-Waals-Komplexes. In der Literatur wird dieser Komplex auch als Benzoldimer bezeichnet.^{157,158} Bei diesen Dimeren handelt es sich um stabile van-der-Waals-Komplexe, die laut Severance¹⁵⁷ und Schlag¹⁵⁸ eine Energie von ca. 10 kJmol⁻¹ besitzen (experimentell

ermittelt). Auch der Abstand von ca. 0,3 nm zwischen Wasserstoffatom und Phenylring liegt in der richtigen Größenordnung.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸

In Abbildung 27b ist das Konformer mit der geringsten Energie abgebildet, das somit als globales Minimum angesehen werden kann. Die Rotationswinkel im Kern sowie den Bindungen zwischen Kern und Zweigen ähneln sehr stark den errechneten und gemessenen Analoga im einfachen Biphenyl bzw. seinem mono-phenylsubstituierten Derivat.¹⁵⁶ Der Torsionswinkel um die zentrale Bindung des Kerns bei **34c** beträgt 36° . Bei unsubstituiertem Biphenyl sind es 40° sowohl im Fall der UFF-Simulation als auch bei der Vermessung des Moleküls in der Gasphase. Die Winkel zwischen Kern und Zweigen liegen laut UFF-Simulation bei 54° und 128° . Der entsprechende Winkel bei 2-Phenyl-1,1'-biphenyl liegt mit 56° ebenfalls in diesem Bereich ($180^\circ - 128^\circ = 52^\circ$). Hieraus lässt sich schließen, dass in **34c** keine nennenswerten sterischen Wechselwirkungen vorhanden sind.

Auch wenn die Ähnlichkeit der hier gefundenen Strukturen von **34c** alle auf eine geringe Variabilität der äußeren Form deutet, so sagen sie dennoch wenig über die intramolekulare Mobilität des Moleküls aus. Aus diesem Grund wurde von P. Brocorens eine NVT-Moleküldynamiksimulation (NVT-MD) an der Struktur mit der laut UFF-Simulation geringsten Energie durchgeführt.¹⁵⁶ Die NVT-MD Methode ist eine Möglichkeit, die zeitabhängige Beweglichkeit der einzelnen Teilchen eines Systems abzuschätzen. Die Erwähnung von Teilchenzahl (N), Volumen (V) und Temperatur (T) soll zum Ausdruck bringen, dass die beobachteten Teilchen stets in kanonischer Gesamtheit betrachtet werden.

Die Dynamiksimulation an **34c** ergab, dass der Winkel um die zentrale Bindung des Biphenylkerns **32** sowie die vier Winkel um die Bindungen zwischen Kern und Zweigen tatsächlich über eine gewisse Beweglichkeit verfügten. In allen fünf Fällen bewegten sie sich $\pm 20^\circ$ um einen zentralen Wert. Allerdings wurden am Anfang der Simulation Schwankungen von bis zu 80° bei den Kern-Zweig-Bindungen beobachtet. Der Mittelwert dieser Winkel lag bei letzteren mit 56° bzw. 123° in demselben Bereich wie bereits im energieoptimierten Konformer. Im Fall des zentralen Winkels lag dieser Wert ebenfalls bei ca. 56° im Gegensatz zu den 36° in der energieoptimierten Struktur. Bedenkt man, dass es bei einer Rotation um eine der fünf Bindungen generell zu keiner Änderung in der sterischen Hinderung kommt, ist die errechnete Rotation um lediglich 40° erstaunlich. Der Grund hierfür liegt in den bereits erwähnten Wechselwirkungen zwischen einigen Wasserstoffatomen und einem benachbarten Ring.

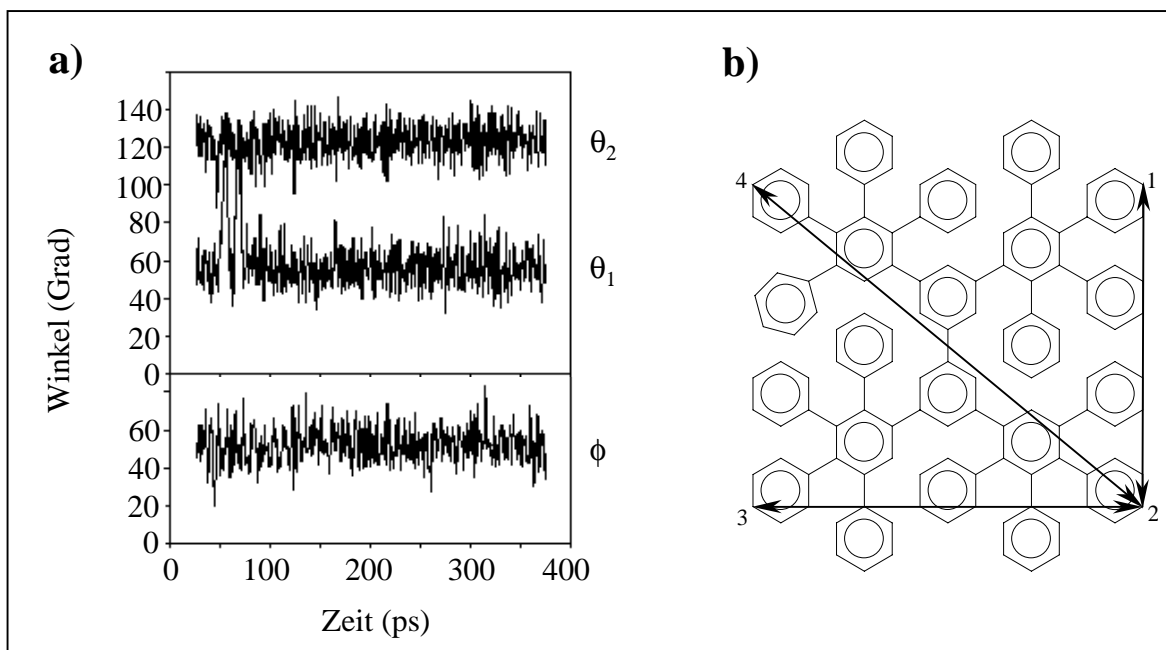


Abbildung 28: a) Veränderung dreier Winkel während der Moleküldynamikrechnung. Zu Beginn der Rechnung sind die starken Fluktuationen in θ_1 zu erkennen. b) Charakteristische intramolekulare Distanzen.

Durch die geringen Rotationen sind auch die Variationen in intramolekularen Abständen relativ gering. Deutlich wird dies vor allem im Abstand 2-4 (Abbildung 28b). Durch die Fluktuation der Winkel ergibt sich eine Änderung von nur $\pm 0,2$ nm (oder 10 %) bei einer gesamten Länge von 2,0 nm. Dadurch kann - auch im Hinblick auf die Variation in den Winkeln - von einer geringen Änderung der globalen Struktur während der Simulation nicht gesprochen werden. Dieser Aussage muss man jedoch hinzufügen, dass die geringe Beweglichkeit durch die vereinzelt Wasserstoff-Phenyl-Wechselwirkungen hervorgerufen wird, die durch Berechnung in der Gasphase erhalten wurden. Sollten diese Bindungen auch bei den gelösten Dendrimern existieren, wäre eine charakteristische chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **34c** zu erwarten gewesen. Wie in Kapitel 2.2.1.1 beschrieben wurde, liegt die einzige Auffälligkeit des Spektrums darin, dass das Signal des Protons am zentralen Ring der Tetraphenylbenzoleinheit nicht im tiefen Feld unterhalb der restlichen Aromaten zu finden ist. Wie Abbildung 27b zeigt, können aber nur zwei der vier Protonen dieser Art an der Bildung von Benzoldimeren teilnehmen. Wäre die Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum also auf diesen Komplex zurückzuführen gewesen, hätte das Signal oberhalb von $\delta = 7.3$ zu sehen sein müssen, allerdings mit halbiert relativer Intensität. Man kann daraus schließen, dass es in Lösung zu keiner Bildung dieser Komplexe kommt. Vermutlich treten Dendrimer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen an ihre Stelle. Somit ist auch eine größere Fluktuation des Winkels ϕ

im Zentrum des Moleküls zu erwarten. Trotzdem ist der Einfluss auf die globale Struktur sehr gering, da sich die vier Zweige bzw. die beiden Molekülhälften nicht ändern; z.B. werden bei einer Drehung um 180° lediglich die Abstände 1-2 und 2-4 miteinander vertauscht.

Bei der Untersuchung der zweiten Generation Biph-G2-A₂B-uns. (**82c**) wurden die Ergebnisse der ersten Generation als Grundlage verwendet.

Um die energieoptimierte Struktur von **82c** zu erlangen, ging P. Brocorens dabei genau wie F. Morgenroth und C. Kübel vor.¹⁵⁶ Er optimierte zuerst eine Hälfte des Moleküls und fügte dann beide Hälften zusammen. Allerdings wurde in diesem Fall das UFF-Kraftfeld eingesetzt. Die Ergebnisse entsprechen denen der Rechnung nach Morgenroth (Abbildung 29). Es kann somit festgestellt werden, dass in diesem speziellen Fall die Abhängigkeit des Ergebnisses vom verwendeten Kraftfeld vernachlässigt werden kann.

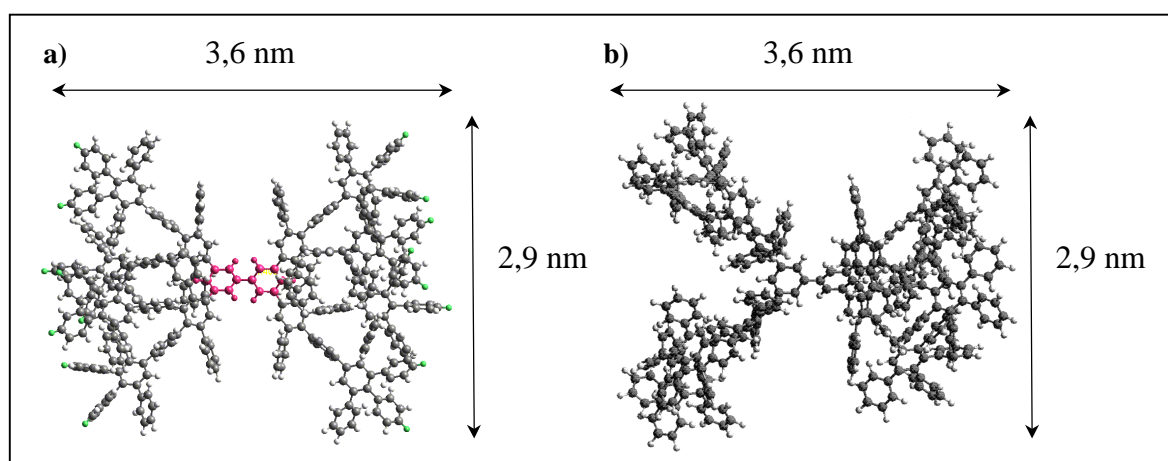


Abbildung 29: Energieminimierte Struktur nach a) Brédas und b) Morgenroth. In beiden Fällen sind vier getrennte Zweige, die vom Kern weg wachsen, erkennbar.

Da die Anzahl der möglichen Strukturen bei der zweiten Generation bereits zu groß ist, konnte das Energieminimum nicht wie im Fall von G1 durch das Zufallsprinzip gefunden werden. Eine weitere Methode der Energieoptimierung von **82c** bestand in der sogenannten Grid-Scan-Prozedur. Die bereits optimierte erste Generation **34c** wurde dabei als Grundlage verwendet. Dieser wurden die Tetraphenylbenzoleinheiten der zweiten Generation angefügt, wobei die äußeren Ringe dieser Einheiten anfangs senkrecht zu den zentralen Benzolen standen. Anschließend wurden die vier Winkel θ_1 und θ_3 schrittweise gedreht, jeweils gefolgt von einer Energieminimierung. Danach wurde dasselbe mit θ_2 und θ_4 wiederholt. Bei diesem Vorgang konnten sich die Winkel der zweiten Molekülhälfte frei bewegen. So konnte eine erste optimierte Struktur gefunden werden.

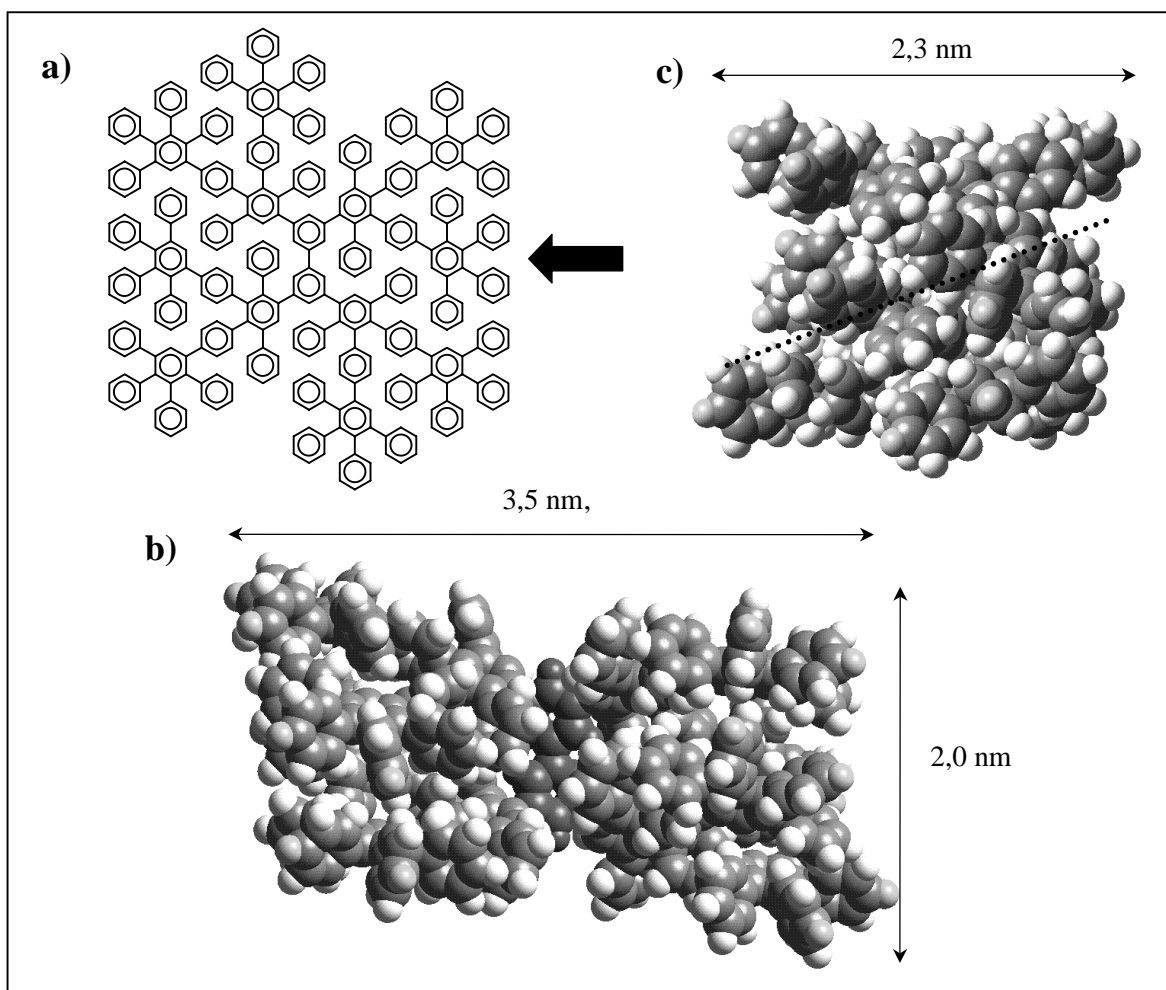


Abbildung 30: Schematische Ansicht (a) und Modell (b & c) des laut Moleküldynamikrechnung energetisch günstigsten Konformers von **82c**. b) Im Zentrum dieses Bildes ist deutlich der Biphenylkern **32** mit den vier Zweigen zu erkennen. Die Blickrichtung entspricht der der schematischen Ansicht. b) Seitenansicht des Modells. Der Blockpfeil in a) repräsentiert die Blickrichtung aus der b) gezeigt ist. Die gestrichelte Linie zeigt die ungefähre Grenze zwischen den beiden Zweigen.

Dieses Konformer wurde nun verwendet, um die Prozedur mit der anderen Molekülhälfte zu wiederholen. Die so gefundenen optimalen Strukturen liegen energetisch ca. 200 kJmol^{-1} unter den Konformeren, die durch die vollständige Halbierung des Moleküls errechnet wurden. Hierfür gibt es zwei Gründe: Zum einen wurden einige attraktive Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen und benachbarten Benzolringen durch die Halbierung unterbunden. Durch den Wegfall dieser Limitierung ändert sich die Struktur während der erneuten Simulation so stark, dass nach dem Zusammenfügen der beiden Hälften, diese Wechselwirkung nicht mehr zu finden ist.

Zum anderen treten weitere Wechselwirkungen zwischen den Zweigen auf, die mit zwei verschiedenen Ringen des Kerns verbunden sind. Durch die Halbierung des Makromoleküls kommt es jedoch nur zu Wechselwirkungen zwischen Zweigen am

gleichen Benzolring des Kerns. Wie man in Abbildung 30 erkennen kann, bilden jeweils zwei Zweige des Dendrimers eine Einheit von dicht gepackten Benzolringen. Die Tetraphenylbenzoleinheiten der zweiten Generation stehen dabei nahezu parallel zueinander, wodurch sich eine Struktur ergibt, bei der alle Endgruppen an der Oberfläche der Struktur zu finden sind. Zwischen den Zweigen sind kleinere Hohlräume auszumachen. Die Länge, Breite und Höhe dieser Struktur betragen, wie in Abbildung 30 gezeigt, ca. 3,4 nm, 2,3 nm und 2,0 nm.

Einen großen Einfluss auf das Ergebnis der Rechnung hat das eingesetzte G1 Konformer. Wird statt der energieoptimierten Struktur die energetisch nächst höhere verwendet, sind am Ende der Berechnung alle vier Zweige der zweiten Generation auf einer Seite des Kerns miteinander aggregiert. Diese Änderung führt aber zu keinem „Abtauchen“ der Endgruppen. Sie befinden sich in beiden Fällen an der Oberfläche der Struktur.

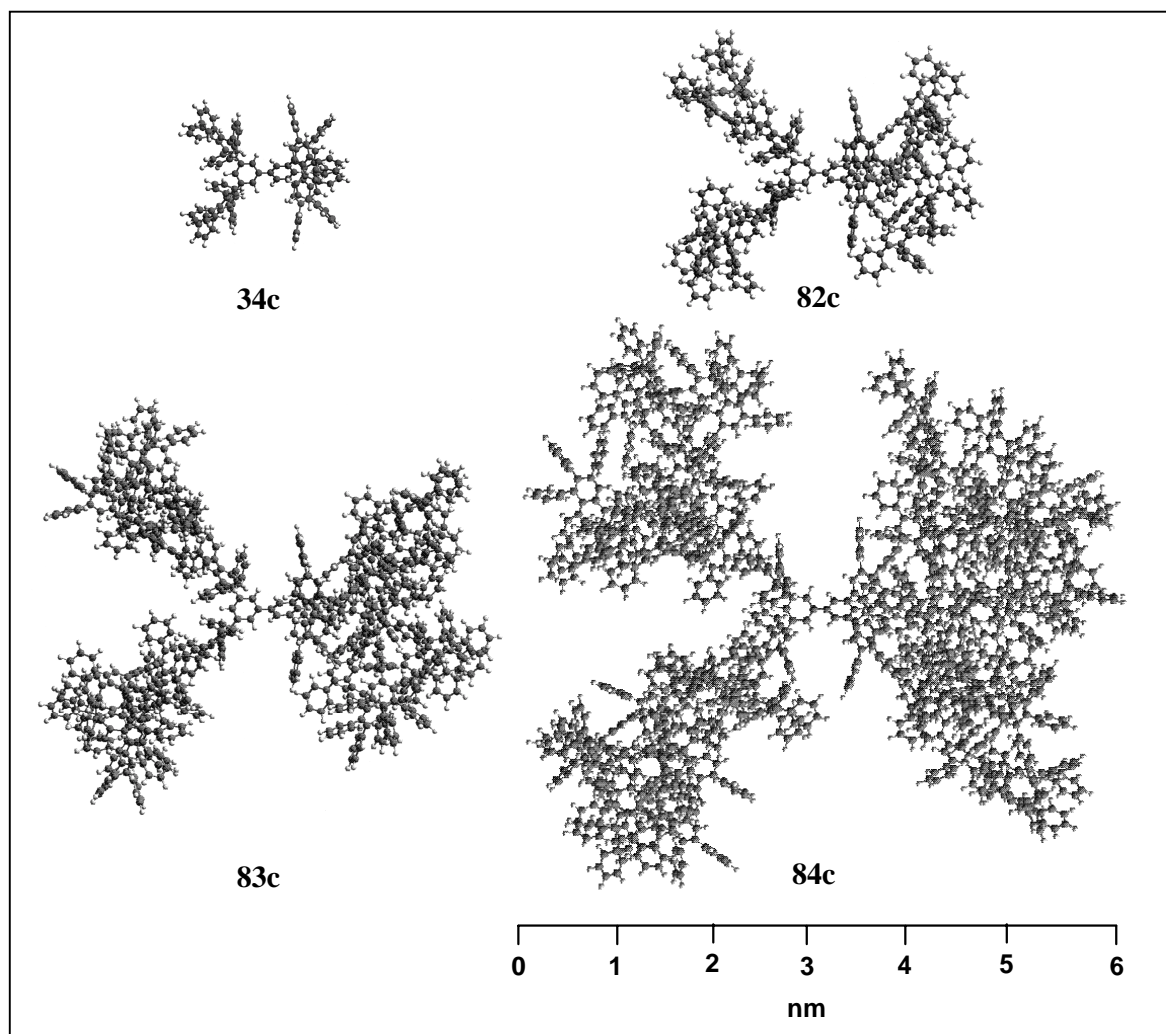


Abbildung 31: Die ersten vier Generationen des Dendrimers mit dem Biphenylkern 32. Das gleichmäßige Wachstum des Durchmessers und die zunehmende Dichte der Zweige sind in diesem Bild gut zu erkennen.

Aufbauend auf den Ergebnissen für **82c** wurden auch die Strukturen von **83c** und **84b** optimiert. Ein Vergleich der vier Generationen ist in Abbildung 31 gezeigt. Der Aufbau der einzelnen Zweige erinnert dabei an einen Konus. Ein Vergleich der einzelnen Strukturen zeigt, dass der Durchmesser des Makromoleküls von Generation zu Generation proportional wächst. Hat die erste Generation einen Durchmesser von ca. 2 nm, so sind es im Fall der vierten bereits 6 nm.

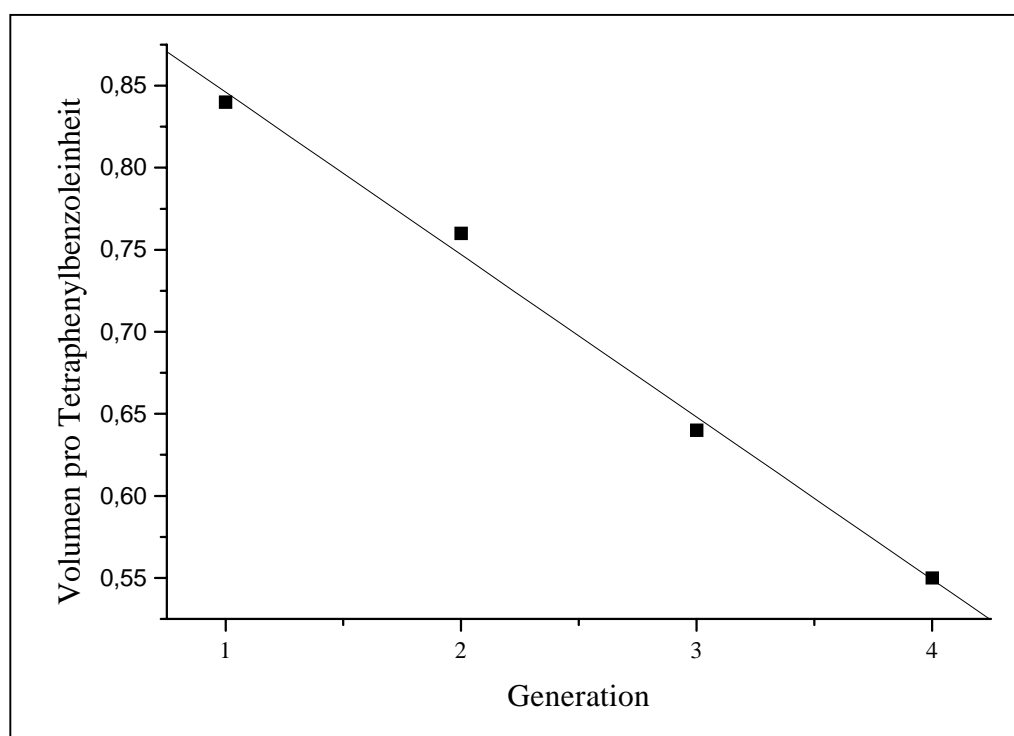


Abbildung 32: Der einer Tetraphenylbenzoleinheit in der äußeren Schale eines Dendrimers zur Verfügung stehende Platz in Abhängigkeit von der Generation.

Des Weiteren fällt auf, dass mit steigender Generation die Anzahl der Benzolringe innerhalb des Volumens, das die äußere Schale der Zweige einnimmt, stark ansteigt und sich offenbar einem Grenzwert nähert. Es ist jedoch kaum möglich vorherzusagen, bei welcher Generation dieser Grenzwert erreicht ist. Dies liegt daran, dass das Volumen, das jeder Generation theoretisch zur Verfügung steht, nicht vollständig genutzt werden kann. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, sind die einzelnen Tetraphenylbenzoleinheiten, aus denen die Zweige bestehen, in ihrer Bewegung stark eingeschränkt. Dadurch kommt es in jeder Schale der Zweige zu Bereichen, die nicht „gefüllt“ werden können. Daher ist es schwer zu kalkulieren, wieviel Platz eine Generation tatsächlich braucht. Aus den Modellen lässt sich aber abschätzen, wie groß jede Schale ist. Teilt man dieses Volumen durch die Anzahl der Tetraphenylbenzoleinheiten, kann man errechnen, wieviel Platz jeder Einheit im Durchschnitt zur Verfügung steht. So beträgt der Platz in der äußeren Schale ca.

4,4 nm³, was bei acht Wiederholungseinheiten 0,55 nm³ pro Einheit sind. Der Graph in Abbildung 32 zeigt, dass der Platz kontinuierlich abnimmt, bzw. die Dichte wie postuliert anwächst. Den Modellen kann man auch entnehmen, dass eine Tetraphenylbenzoleinheit mindestens 0,20 nm³ bis 0,25 nm³ einnimmt. Bedenkt man außerdem, dass nicht das gesamte Volumen genutzt werden kann, wird deutlich, dass bei der fünften Generation die Wachstumsgrenze fast erreicht sein muss. (Diese Resultate werden am Ende von Kapitel 2.4.3 mit experimentellen Daten verglichen.)

Dieses Ergebnis steht qualitativ im Einklang mit den Rechnungen von de Gennes und Hervet, die in Kapitel 1.3.1 beschrieben wurden.⁵³ Im Gegensatz zu den Prognosen von Murat und Grest,⁵⁴ Boris und Rubinstein⁵⁵ oder Cavallo und Fraternali⁵⁶ nimmt die Dichte der Dendronen vom Kern zur Oberfläche hin zu. Erklären lässt sich dies dadurch, dass diese Theorien von beweglichen Monomerbausteinen ausgehen, die ein „Zurückfalten“ der Zweige zulassen. In diesem Fall kommt es schon aus statistischen Gründen zu einem Maximum der Dichte im Bereich des Kerns mit einem kontinuierlichen Abfall zur Oberfläche hin. Wie die Berechnungen der in dieser Arbeit behandelten Polyphenylen-Dendrimere aber gezeigt haben, ist eine solche Beweglichkeit nicht vorhanden. De Gennes und Hervet kamen in ihren Rechnungen zu Gleichung 10, die das Verhältnis der höchstmöglichen Generation G_{\max} zur Länge der Monomerbausteine L_M (in Kohlenstoffatomen) ausdrückt:⁵³

$$G_{\max} = 2,88 \ln(L_M) + 4,4 \pm 0,2 \quad (10)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass ein Dendrimer, das in der fünften Generation bereits sein Maximum erreicht hat, aus Monomeren besteht, die kürzer sind als zwei Kohlenstoffatome. Bei dieser Theorie wurden allerdings zwei Annahmen gemacht, die auf Polyphenylen-Dendrimere nicht zutreffen: Es wurde davon ausgegangen, dass sich ein Teil der Monomere wie flexible Spiralen verhält und dass ein gleichmäßiges Wachstum in alle Raumrichtungen erfolgt. Wie sich gezeigt hat, sind bei den in dieser Arbeit beschriebenen Dendrimern auf Grund ihrer chemischen Struktur die Faktoren, die das Wachstum beeinflussen, sehr vielfältig, weshalb eine Aussage über die höchste monodispers herstellbare Generation mit Hilfe dieser Theorien nicht möglich ist.

2.4.3.2 *Tr-G1-A₂B-uns. (91c) und Tr-G2-A₂B-uns. (92c)*

Die Arbeiten an **82c** haben gezeigt, dass die Zweige eine gewisse, in engen Grenzen limitierte Mobilität besitzen. Es lag daher nahe, das Aussehen des Konformers in Abhängigkeit von der Anordnung des Zweiges um den Kern zu untersuchen. Daher behandelt dieses Kapitel den Effekt des Kerns auf die Form des Dendrimers. Hierzu wurden die erste und zweite Generation (**91c** und **92c**) des Dendrimers mit dem 1,3,5-substituierten Benzolkern verwendet.

Die energieminierten Konformere der ersten Generation dieses Dendrimers wurden ebenfalls durch willkürliche Drehungen um die Kern-Zweig-Bindung ermittelt.¹⁵⁶ Wie bei **34c** wurde auch hier das UFF-Kraftfeld verwendet. Das stabilste Konformere, das dabei ermittelt wurde besitzt eine Struktur, die als „falscher Propeller“ bezeichnet werden kann. Alle drei benachbarten Ringe des Kerns stehen in einem Winkel von 53° bis 58° zum Kern selbst. Bei Zweien ist der Winkel positiv, bei Einem jedoch negativ. Dadurch war es möglich, auch in diesem Fall zwei Benzoldimere zu bilden (Abbildung 33).

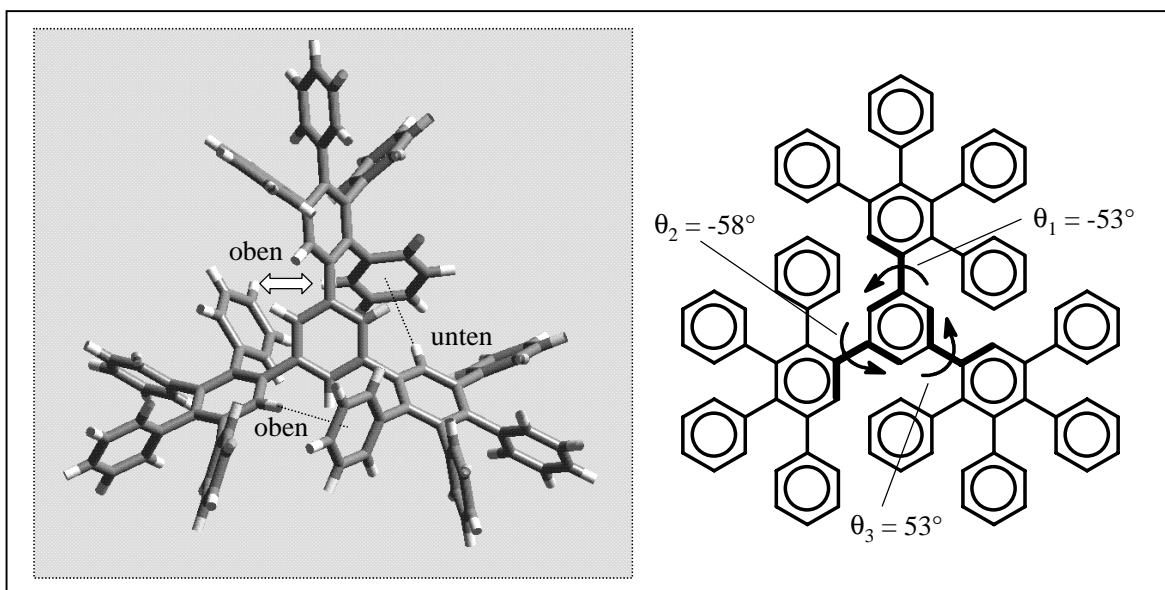


Abbildung 33: Struktur des Konformers von **91c** mit der niedrigsten Energie. Die gestrichelten Linien zeigen die Bindungen der Benzoldimere. Die Bezeichnungen „oben“ und „unten“ beziehen sich auf die Protonen neben denen sie stehen.

Das energetisch nächst höhere Konformer zeigt eine Verdrillung aller drei Zweige um einen Winkel von -63° , das heißt, dass es sich hierbei um einen „echten Propeller“ handelt. Interessanterweise liegt der Energieunterschied jedoch nur bei ca. $2,8 \text{ kJmol}^{-1}$. Das bedeutet, dass entweder die Wasserstoff-Benzol-Wechselwirkung geringer war als die Vergleichswerte vermuten lassen, oder dass es zu einer Erhöhung einer anderen

Wechselwirkung kam. Dies ist jedoch auf Grund der Größe der Abstände zwischen den Zweigen wenig wahrscheinlich.

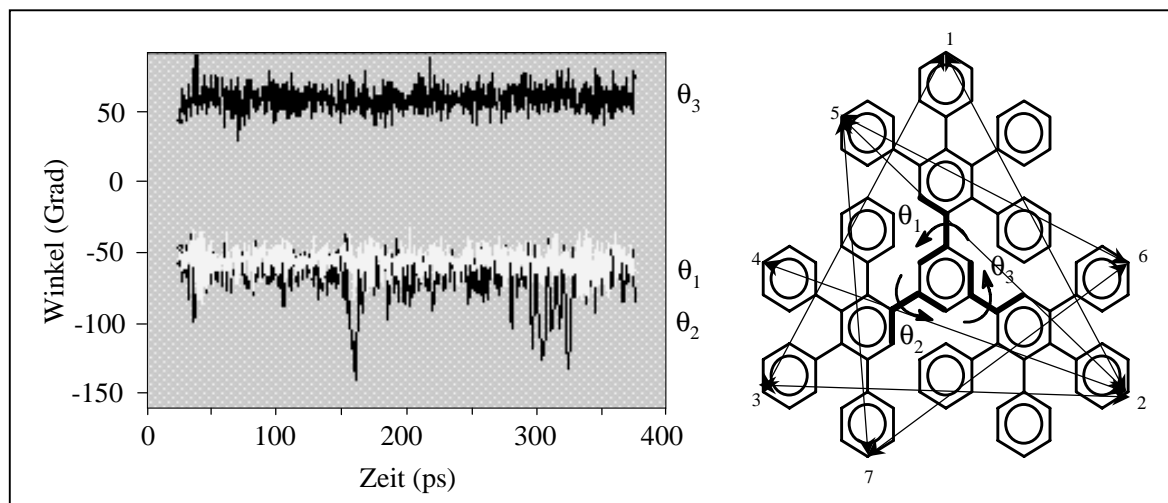


Abbildung 34: Links: Entwicklung der drei Winkel θ_{1-3} während der MD Rechnung an **91c**. Bei θ_2 kann man eine starke Fluktuation nach ca. 150 ps und bei ca. 300 ps erkennen. Rechts: Die schematische Darstellung definiert die Winkel und die im Text genannten intramolekularen Abstände.

Um die Beweglichkeit des energetisch günstigsten Konformers zu untersuchen, wurde auch bei dieser Struktur eine Moleküldynamikrechnung durchgeführt. In diesem Fall wird die Rotation der Zweige zwar nur durch zwei Benzoldimere gehindert, allerdings kamen noch rein sterische Wechselwirkungen zwischen zwei der drei Zweige hinzu (in Abbildung 33 durch den weißen Pfeil gekennzeichnet). Der Winkel θ variiert daher in zwei Fällen auch hier nur $\pm 20^\circ$ um seinen idealen Wert. Der dritte Zweig ist in seiner Bewegung weniger eingeschränkt, und der entsprechende Kern-Zweig-Winkel kann bis zu 80° von seinem Idealwert abweichen. Aus sterischen Gründen geht dies aber nur in eine Richtung.

Die intramolekularen Abstände des Dendrimers werden durch die Rotationen nur bedingt beeinflusst. Durch die chemische Struktur dieses Moleküls können 1-2, 1-3 und 2-3 (Abbildung 34) durch Rotation nicht beeinflusst werden. Ihre leichte Fluktuation von 0,1 nm bis 0,2 nm kann auf „Vibrationen“ bzw. eine leichte Biegung in der Achse des Zweiges zurückgeführt werden. Die Gesamtstruktur ändert sich daher nur wenig. Interessanter sind die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen 4, 5, 6 und 7. Der Abstand 2-4 zeigt bereits eine Beweglichkeit von +7 % bis -25 %, ganz im Gegensatz zu 2-5, der sich nur um $\pm 8\%$ ändert. Auch der Abstand zwischen 5 und 7 hat einen Spielraum von ca. $\pm 0,3$ nm. Die Distanz 5-6 variiert dagegen mit $\pm 0,15$ nm nur halb so viel. Auch darin zeigt sich, dass ein Zweig beweglicher ist als die anderen beiden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Dynamik dieses Moleküls asymmetrisch ist, da nur einer von drei Zweigen über eine gewisse Beweglichkeit verfügt. Trotz allem ist der Einfluss dieser Bewegung auf die gesamte Struktur des Moleküls so gering, dass von einer Änderung der Form des Moleküls nicht gesprochen werden kann.

Die Berechnungen der zweiten Generation Tr-G2-A₂B-uns. (**92c**) erfolgten erneut mit dem Grid-Scan-Verfahren. Zwar verfügt dieses Dendrimer im Gegensatz zu Biph-G2-A₂B-uns. nur über drei Zweige, jedoch ist auch dies schon zu viel, um die günstigsten Strukturen durch willkürliche Drehungen um die einzelnen Bindungen zu ermitteln. Als Grundlage diente hier das optimale Konformer der ersten Generation **91c**, der „falsche Propeller“. Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt im Gegensatz zu **82c** keine Aggregation der Zweige. Die Struktur der ersten Generation ist nahezu intakt geblieben. Die beiden Tetraphenylbenzol-einheiten der zweiten Generation jedes Zweiges liegen nahezu parallel zueinander. Wie bereits in Kapitel 2.2 vermutet, wachsen die Zweige hauptsächlich in der Ebene des Kerns. Die Ausdehnung des Moleküls liegt hier bei ca. 3,2 nm mal 3,2 nm. Die Dicke des Dendrimers beträgt jedoch nur maximal 2,0 nm.

Verglichen mit dem Ergebnis der Berechnung von **82c** ist es bemerkenswert, dass es in diesem Fall zu keiner Annäherung der Zweige kommt. Die Abstände der Zweige zueinander sind bei diesem Molekül keineswegs größer als bei **82c**. Um genauer zu untersuchen, woran es lag, dass die Zweige sich nicht näherten, wurden an **92c** - wie bereits beschrieben - Moleküldynamikrechnungen vorgenommen. Die Ergebnisse zeigten, dass es sich bei der gefundenen Struktur noch nicht um die Gleichgewichtsstruktur handelte. Im Verlauf der Berechnung stellte sich heraus, dass bei dieser Struktur ein Zweig, wie im Fall der ersten Generation, beweglicher war als die beiden anderen. Durch eine Drehung des Kern-Zweig-Winkels θ gelang es diesem Zweig sich auf einen seiner Nachbarn hinzubewegen (Abbildung 35b zeigt die Änderung des Winkels θ_2 von ca. 50° auf 125°). Die daraufhin eintretende Aggregation dieser beiden Zweige wurde durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen ihnen hervorgerufen. Durch diese Umorientierung wurde der dritte Zweig isoliert und konnte sich nun freier bewegen. Der energetische Unterschied zwischen dem Konformer vor und nach der MD-Rechnung liegt bei ca. 15 kJmol⁻¹.

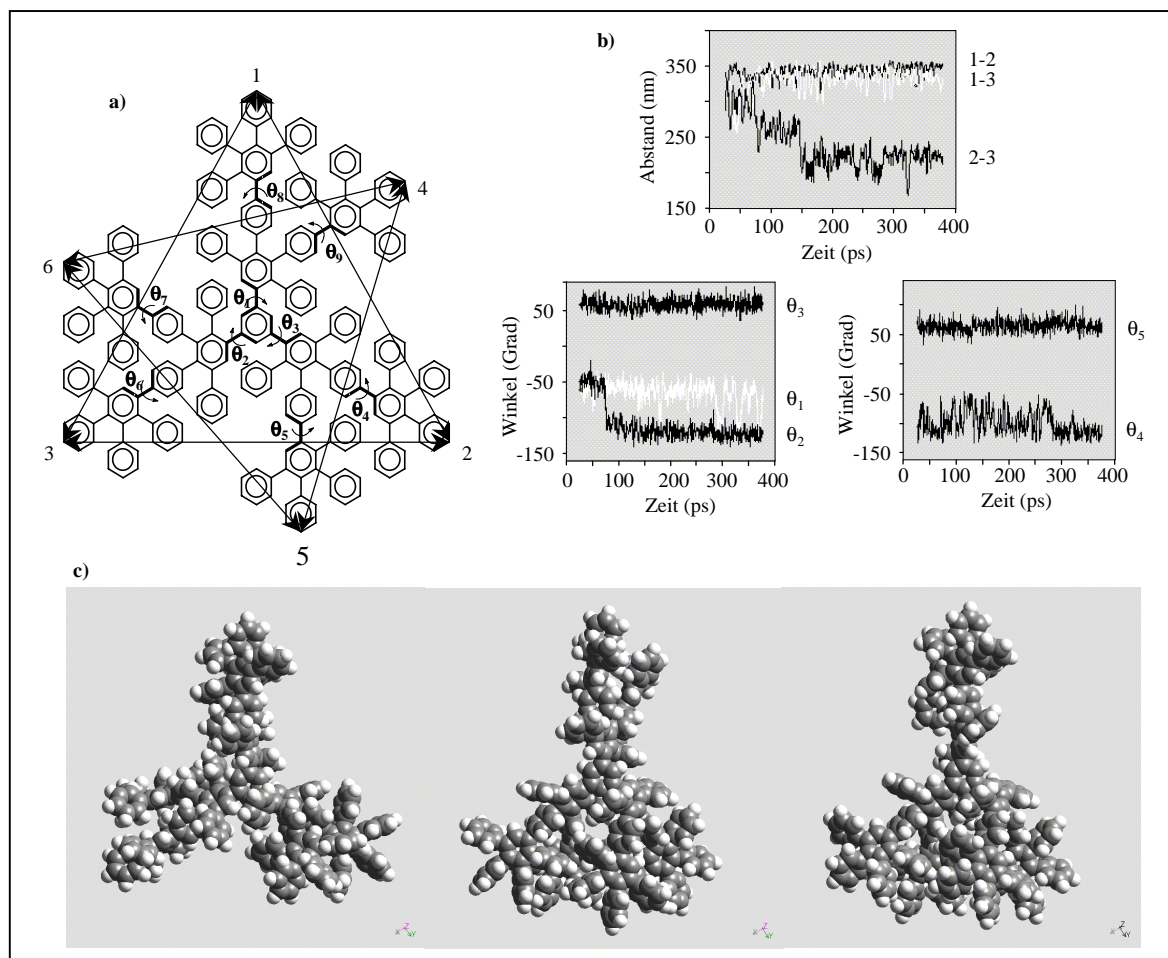


Abbildung 35: a) Schematische Darstellung von **92c** mit den intramolekularen Abständen und Winkeln. b) Entwicklung von verschiedenen Abständen und Winkeln während der Simulation. c) Zeitliche Entwicklung der Struktur des Dendrimers während der MD-Rechnung.

Der Vergleich der Ergebnisse dieses Kapitels mit denen in 2.4.3.1 zeigt, dass der verwendete Kern tatsächlich einen großen Einfluss auf die dreidimensionale Struktur des Makromoleküls hat. Die Zweige selbst sind offensichtlich in sich selbst stabil. Daher kommt es bei unterschiedlicher Anordnung um einen Kern zu immer neuen Strukturen.

In beiden Kapiteln zeigten die Berechnungen, dass es zur Bildung von Benzoldimeren kommt. Vor allem im Fall der zweiten Generationen wurde dies von einer leichten Änderung der Struktur begleitet, da sich die Zweige aufeinander zubogen. Zwar konnte die Bildung solcher Komplexe anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht beobachtet werden, man muss aber hinzufügen, dass die Berechnung der Dendrimere in der Gasphase erfolgte, einem Zustand der experimentell kaum zu erreichen ist. Interessant an diesem Ergebnis ist aber nicht die eigentliche Bildung der Dimere, sondern die damit verbundene Veränderung der Struktur, und der energetische Aufwand, der dazu erforderlich ist. Durch die Bewegung der Zweige aufeinander zu kam es zu einer Verkleinerung bzw. Vergrößerung

der Hohlräume zwischen den Zweigen. Der energetische Aufwand liegt mit 15 kJmol^{-1} im Bereich der physikalischen Bindungen. Das heißt, es sollte möglich sein, die Hohlräume eingelagerten Gastmolekülen anzupassen.

Eine weitere wichtige Feststellung ist, dass es bei den Re-orientierungen der Zweige zu keinem „Abtauchen“ der Endgruppen kam. Sie befinden sich in beiden Fällen an der Oberfläche des Moleküls, und sind damit für weitere chemische Reaktionen zugänglich.

2.4.3.3 Biph-G2-A₄B-uns. (100b)

Nachdem in den vorangegangenen drei Kapiteln der Einfluss der Kerne auf die Struktur der Dendrimere dargelegt wurde, stellt sich nun die Frage nach dem Einfluss der Verzweigungsbausteine. Daher wurden dieselben Rechnungen wie für Biph-G2-A₂B-uns. (82c) an Biph-G2-A₄B-uns. (100b) durchgeführt.

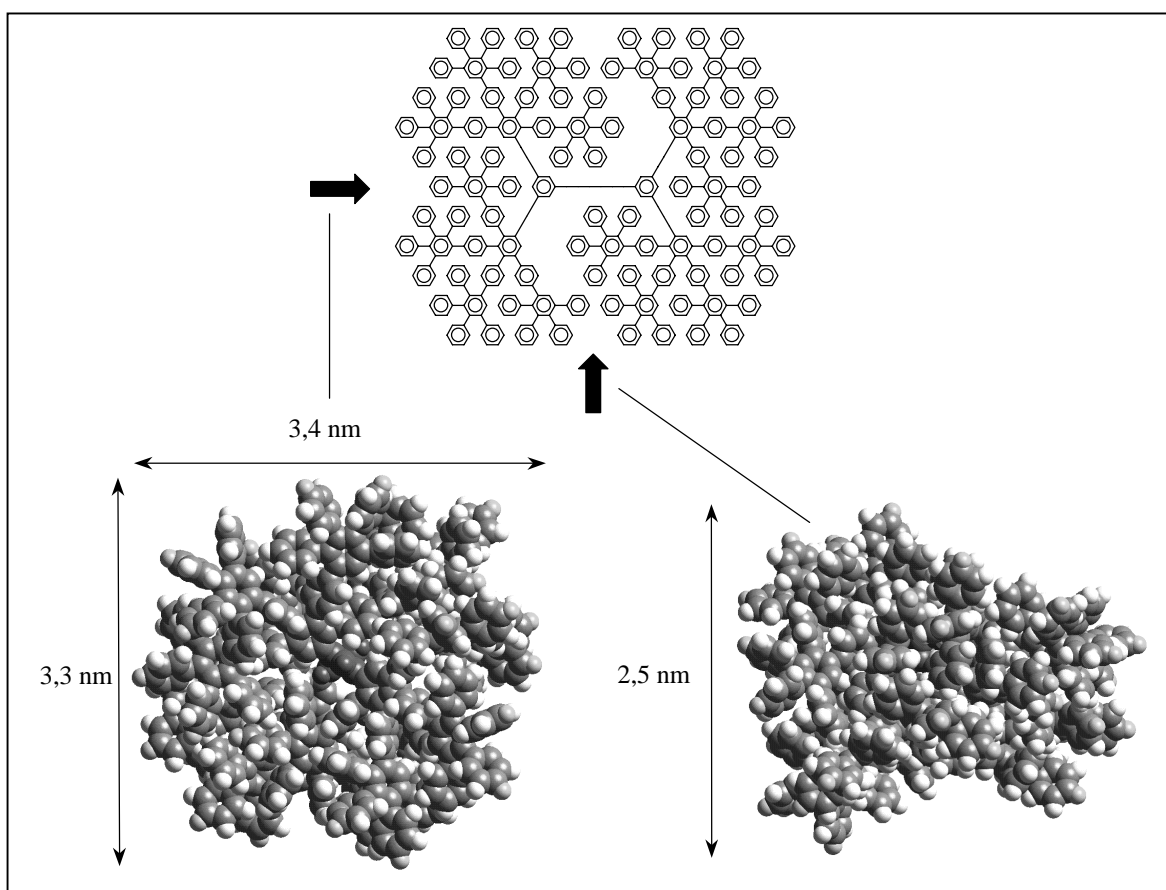


Abbildung 36: Struktur des stabilsten Konformers von **100b**. In der schematischen Darstellung dieses Dendrimers sind die Blickrichtungen angedeutet, aus denen die Modelle gezeigt sind.

Auch in diesem Fall wurde bei der Optimierung der zweiten Generation die erste als Grundlage verwendet.¹⁵⁶ Bei den unsubstituierten ersten Generationen besteht zwischen

den A₂B- und A₄B-Dendrimeren noch kein Unterschied (X-G1-A₂B-uns. \equiv X-G1-A₄B-uns.), da erst die Substituenten der ersten Generation über die Multiplizität entscheiden. Somit wurde versucht, die optimierte erste Generation Biph-G1-A₂B-uns. (**34c**) auch in der Berechnung des energieoptimierten Konformers von Biph-G2-A₄B-uns. (**100b**) zu verwenden. Es stellte sich jedoch heraus, dass eine Struktur entstand, deren intramolekulare sterische Hinderung viel zu groß war. Daher mussten die einzelnen Winkel in G1 re-orientiert werden, um eine Ausgangsstruktur der zweiten Generation zu erhalten, die in der Berechnung verwendet werden konnte. Die weitere Vorgehensweise war analog dem bei Biph-G2-A₂B-uns. (**82c**) verwendeten Protokoll.

Das Ergebnis dieser Berechnung zeigt auch hier die Aggregation von zwei Zweigen, die aus jeweils unterschiedlichen Ringen des Kerns herauswachsen. Durch die doppelte Anzahl von Tetraphenylbenzoleinheiten der zweiten Generation kommt es zu starken sterischen Einflüssen, so dass die beiden Ringe des Kerns stark gegeneinander verdreht sind. Im Fall von **82c** waren jeweils zwei Zweige zusammengepackt - mit freiem Raum zwischen den resultierenden beiden Einheiten. Bei **100b** kommt es zum Kontakt jedes Zweiges sowohl mit seinem Nachbarn, der aus demselben Ring des Kerns wächst, als auch mit einem Zweig des benachbarten Kernrings (wie bereits erwähnt). Der Grund hierfür liegt weniger in einer starken Wechselwirkung zwischen den Zweigen als vielmehr in ihrer räumlichen Größe. Die Endgruppen des Dendrimers befinden sich auch hier an der Außenseite der Struktur bzw. zum Teil an den Flächen, an denen die Zweige aneinander grenzen. Interessanterweise sind auf der Oberfläche der Mulde keine Endgruppen zu finden. Die Abmessungen dieser Struktur bestätigen die Annahme, die bereits in Kapitel 2.3 gemacht wurde: Die maximale Ausdehnung der A₄B-Dendrimere ist dieselbe wie bei den A₂B-Dendrimeren. Die errechnete Struktur von **100b** hat ebenfalls eine Länge von 3,4 nm, allerdings ist sie mit 3,3 nm breiter und mit 2,5 nm dicker als das energieoptimierte Konformer von **82c**.

Abbildung 37 zeigt einen Vergleich der beiden zweiten Generationen dieses Dendrimers, Biph-G2-A₂B-uns. (**82c**) und Biph-G2-A₄B-uns. (**100b**). Man kann deutlich erkennen, dass **100b** eine viel dichtere Struktur bei gleicher maximaler Ausdehnung besitzt. Die Struktur kann in diesem Fall als nahezu kugelförmig angesehen werden, und es kommt scheinbar zu ersten Berührungen zwischen den Zweigen.

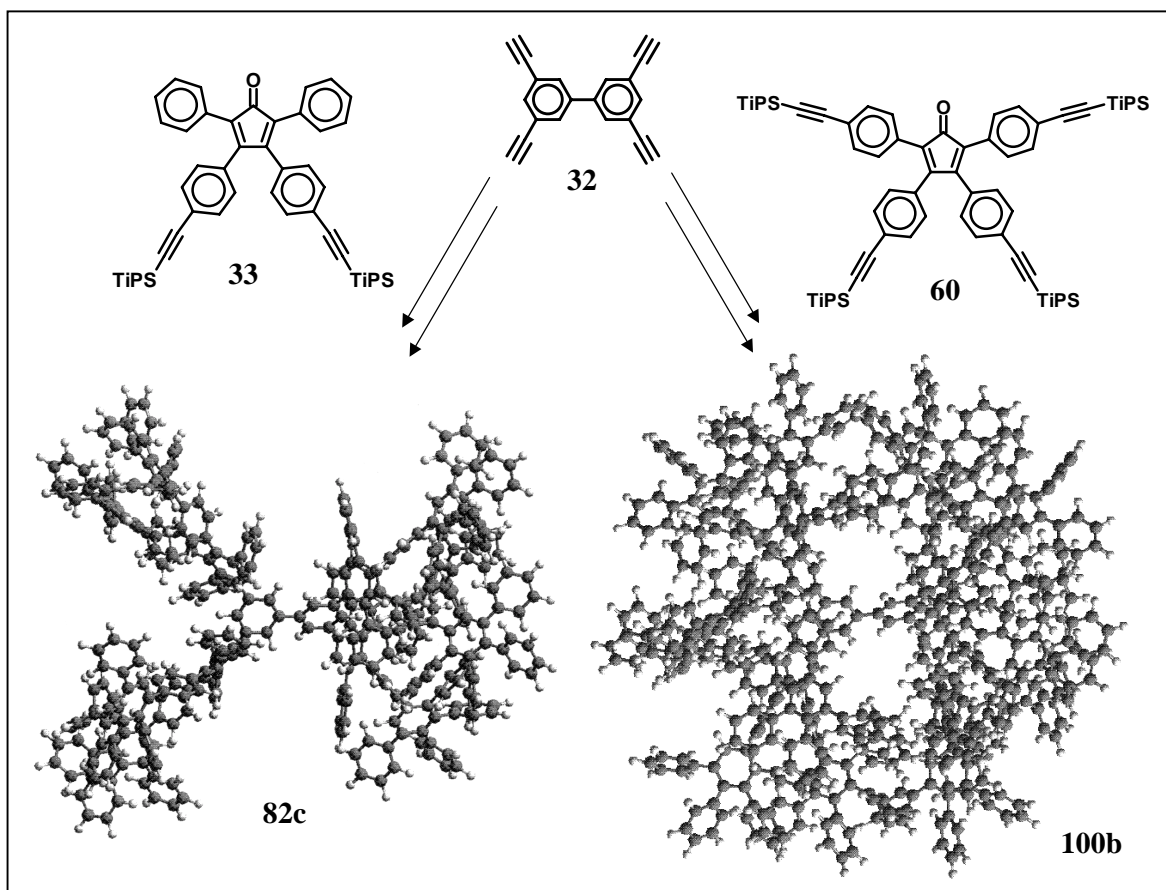


Abbildung 37: Darstellung der dreidimensionalen Strukturen von Biph-G2-A₂B-uns. (**82c**) und Biph-G2-A₄B-uns. (**100b**) sowie die bei ihrer Synthese verwendeten Monomere.

Die Rechnungen haben somit gezeigt, was bereits in Kapitel 2.3 angenommen wurde: Die Verdopplung der Multiplizität führt zu keiner Veränderung in der räumlichen Ausdehnung. Daher kommt es zu einer im Ganzen kompakteren Struktur des Dendrimers. Dies wird auch dadurch deutlich, dass die einzelnen Zweige bereits in Kontakt miteinander treten, ohne dass sie sich aufeinander zu bewegen müssen, wie es bei Tr-G2-A₂B-uns. (**92c**) beobachtet wurde. Die Problematik der Sterik, wie sie sich bei der Bildung einer ersten Struktur der zweiten Generation **100b** unter Verwendung der energieoptimierten ersten Generation gezeigt hat, ist ebenfalls aussagekräftig. Bei der Synthese dieses Dendrimers ist es nicht möglich gewesen Biph-G2-A₄B-TiPS₆₄ (**100a**) herzustellen. Wie sich bei den Simulationen in diesem Kapitel herausstellte, lag der Grund hierfür tatsächlich in der zu dichten Packung innerhalb des Moleküls.

2.4.3.4 Vergleich der verschiedenen Dendrimere untereinander

In den Kapiteln 2.4.3.1 - 2.4.3.3 konnte gezeigt werden, dass die Struktur der Dendrimere sowohl durch die Wahl des Kerns als auch des Verzweigungsbausteins stark variiert werden kann. In diesem Kapitel sollen die Strukturen verglichen werden, die durch den Einsatz der fünf Kerne sowie der beiden Verzweigungsbausteine erhalten werden konnten. Die in diesem Kapitel eingeführten Modelle wurden mit Hilfe des MM2 (85) Kraftfeldes und des Conjugate Gradient 200 Algorithmus erzeugt.

Für einen solchen Vergleich sind die jeweiligen zweiten Generationen am besten geeignet. In ihnen kommt bereits der dendritische Charakter der einzelnen Serien zum Vorschein. Sie ist aber auch niedrig genug, dass sie in allen Fällen hergestellt werden konnte. In Abbildung 38 sind die verschiedenen in der Synthese der Dendrimere verwendeten Kerne dargestellt, zusammen mit ihren zweiten Generationen. Im Fall der auf dem A₂B-Baustein beruhenden Dendrimere ist deutlich die Dominanz der Kerne in der Formgebung zu erkennen. Dies steht teilweise im Gegensatz zu den auf dem A₄B-Baustein aufbauenden Strukturen. Auf Grund seiner chemischen Struktur haben Dendrimere, die mit ihm synthetisiert wurden, eine gleichmäßigere Ausdehnung. Im Fall von Biph-G₂-A₄B-uns. (**100b**) und Td-G₂-A₄B-uns. (**102**) haben die Strukturen bereits eine nahezu kugelförmige Struktur erreicht. Unterstützt wird dies von der Vorgabe der Wachstumsrichtungen durch den Kern. Sowohl der Biphenylkern **32** als auch der tetraedrische Kern **54b** erzeugen ein Wachstum in alle Richtungen des Raumes. Im Gegensatz zu den beiden Kernen **32** und **54b** bewirkt der Hexaphenylbenzolkern **80b** ein Wachstum in der Ebene des zentralen Benzolrings. Dadurch spiegelt sich sowohl in HPB-G₂-A₂B-uns. (**94b**) als auch in HPB-G₂-A₄B-uns. (**104b**) die Symmetrie des Kerns wieder. Der Unterschied besteht in diesem Fall in der Höhe des Dendrimers. Der A₄B-Baustein bewirkt ein stärkeres Wachstum senkrecht zum zentralen Benzolring dieser Makromoleküle. Dies verhindert aber nicht die Dominanz des Kerns.

Der für einen Vergleich der verschiedenen Generationen untereinander - A₂B und A₄B - am besten geeignete Kern ist 1,4-Diethinylbenzol (**76b**). In diesem Fall war es möglich, auch die dritte Generation des A₄B-Dendrimers herzustellen. Wie zu erwarten ähnelt das Aussehen der Zweige des A₂B-Dendrimers denen der in Kapitel 2.4.3.1 beschriebenen Moleküle. Bedingt durch den Kern wachsen sie, wie in Kapitel 2.2.2 vermutet, in entgegengesetzte Richtungen, ohne dass es zu Wechselwirkungen zwischen ihnen kommt. Die längste Ausdehnung dieses Moleküls liegt daher mit ca. 6,3 nm bei der doppelten Länge eines Zweiges.

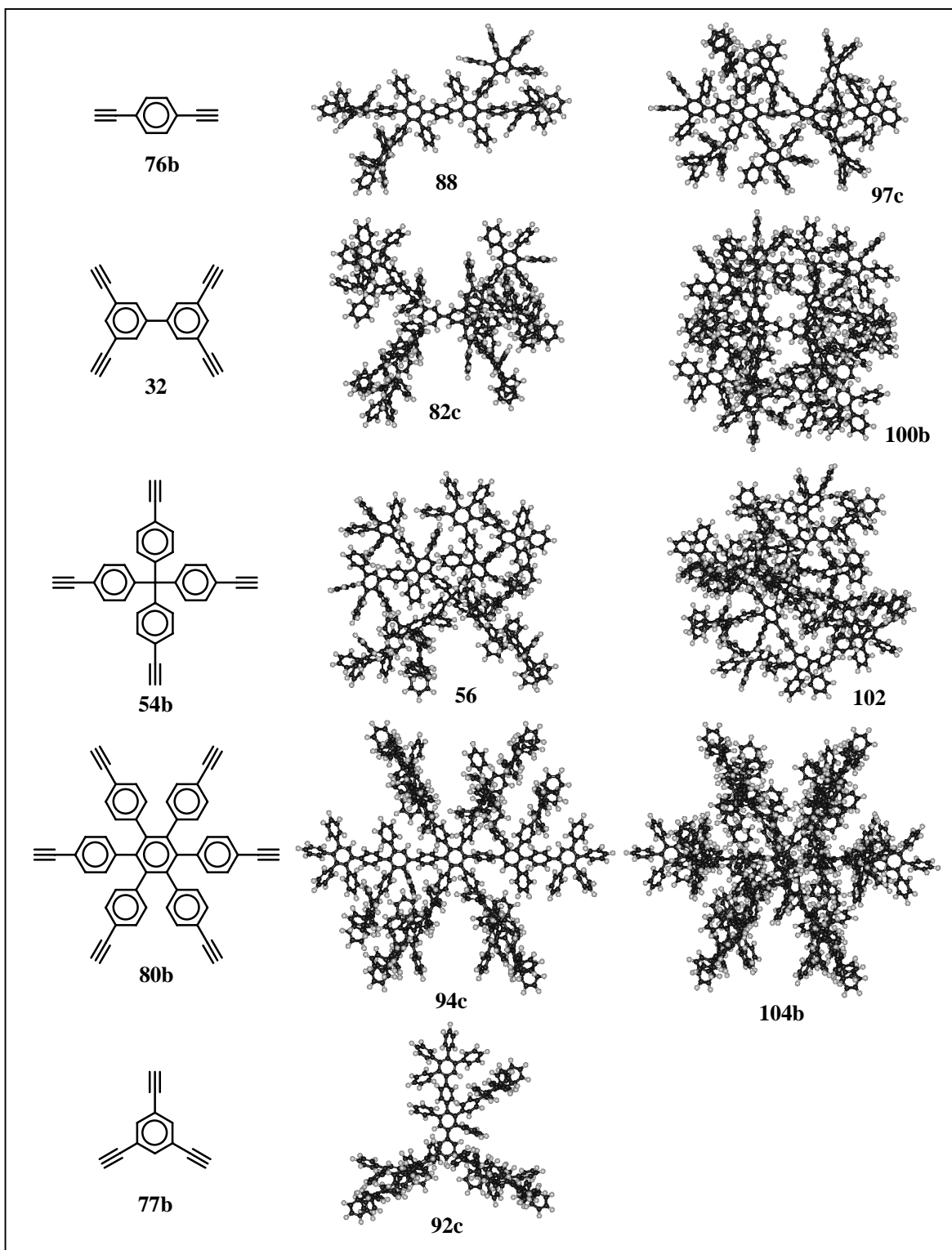


Abbildung 38: Die linke Spalte zeigt die in der Synthese der Dendrimere verwendeten Kerne, die mittlere und rechte Spalte die dreidimensionalen Strukturen der jeweiligen zweiten Generationen. Die Moleküle der mittleren Spalte wurden mit Hilfe des A_2B -Bausteins **33**, die der rechten Spalte mit dem A_4B -Baustein **60** hergestellt.

Auch kann man in diesem Fall die ständige Zunahme der Dichte innerhalb eines Zweiges gut erkennen. Da die Poly-*para*-phenylenachsen der beiden Zweige ineinander übergehen,

ohne dass es zu einer *meta*- oder *ortho*-Verknüpfung kommt, nimmt die Länge des Dendrimers schneller zu als seine Breite oder Höhe.

Zum Vergleich sind in Abbildung 39 auch die ersten drei Generationen gezeigt, die mit demselben Kern, aber dem A₄B-Baustein **60** synthetisiert wurden. (Die Substituenten sind auch hier nicht gezeigt, sodass die erste Generation in beiden Fällen identisch ist.)

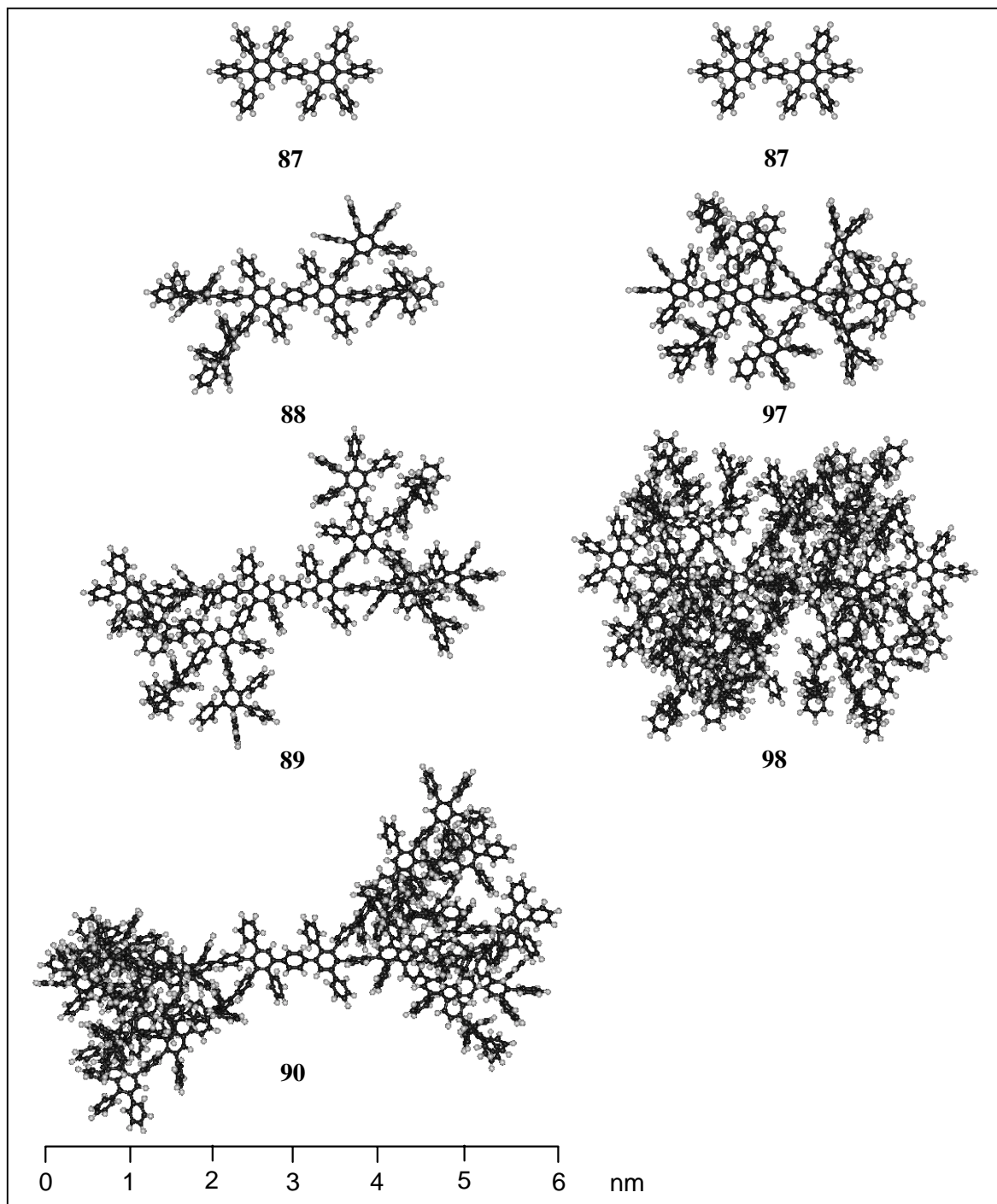


Abbildung 39: Modelle der auf dem 1,4-Diethinylbenzol (**76b**) basierenden Dendrimere. Die vier Strukturen auf der linken Seite zeigen die auf dem A₂B-Baustein beruhenden Verbindungen, die drei Modelle auf der rechten Seite repräsentieren die Serie, die mit dem A₄B-Baustein synthetisiert wurde.

Schon bei Di-G2-A₄B-uns. (**97c**) kann man eine stärkere Verteilung der Monomere im Raum erkennen als bei der entsprechenden Generation des A₂B-Dendrimers. Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen dem A₂B-Fall und dem A₄B-Fall in der dritten Generation. Obwohl beide Moleküle über dieselbe maximale Ausdehnung verfügen, kommt es bei Di-G3-A₄B-uns. (**98b**) zu einer besseren Raumauffüllung. Besonders gut lässt sich auch die erheblich gestiegene Dichte an Benzolringen innerhalb der Struktur erkennen. Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erwähnt, verfügt **98b** über 211 Benzolringe, während das analoge A₂B-Dendrimere nur aus 71 Ringen besteht. Bei dem Vergleich der Strukturen wird auch deutlich, dass sowohl die substituierte dritte Generation Di-G3-A₄B-TiPS₁₂₈ als auch die vierte Generation des A₄B-Falls mit 851 Benzolringen aus sterischen Gründen nicht mehr hergestellt werden kann.

An dieser Stelle stellt sich nun die Frage, inwiefern die errechneten Ergebnisse mit den experimentellen in Einklang stehen. Wie am Anfang dieses Kapitels bereits erwähnt ist hierbei die Anzahl der Konformere, in denen das Makromolekül vorliegen kann, von Bedeutung. Bei einer großen Anzahl energetisch nahe beieinanderliegender Konformere ist eine Vorhersage über die wahrscheinliche Form des Moleküls unmöglich. Im Fall der hier dargestellten Polyphenylen-Dendrimere ist durch die geringe intramolekulare Beweglichkeit die Anzahl der möglichen Konformere von vornherein eingeschränkt, da die chemische Struktur der dargestellten Polyphenylen-Dendrimere als ein System von miteinander verknüpften Oligo-*para*-phenylenketten angesehen werden kann.

Eine besonders bewegliche Struktur kann man daher nicht erwarten, was ein Vergleich mit den Persistenzlängen von Poly-*para*-phenylenen zeigt. In der Literatur werden hierüber verschiedene Angaben gemacht.¹⁵⁹⁻¹⁶³ Die angegebenen Werte variieren zwar sehr stark und sind im allgemeinen kürzer als man bei „steifen Stäbchen“ erwartet, dennoch liegen sie durchweg oberhalb von 7 nm. Rechnerisch entspricht dies einer Kette mit sechzehn bis siebzehn Benzolringen. (Der Durchmesser eines Benzolrings beträgt ca. 0.28 nm und eine Interringbindung ist ca. 0.15 nm lang). Die zentrale Achse eines Zweiges der vierten Generation der hier beschriebenen Dendrimere besteht lediglich aus acht Ringen. Eine signifikante Variation seiner Länge ist daher nicht zu erwarten. Neben der Hauptkette besteht ein solcher Zweig weiterhin aus einer Kette mit sieben Ringen, zwei Ketten mit fünf Ringen, vier Ketten mit drei Ringen sowie 38 einzelnen Phenylenheiten. Insgesamt sind somit die Möglichkeiten, durch Rotationen um einzelne Bindungen zu neuen Konformeren zu gelangen, stark eingeschränkt. Ein weiteres Kriterium, welches die

Rotation innerhalb des Zweiges einschränkt, ist die große Anzahl an Benzolringen bei limitiertem Platzangebot.

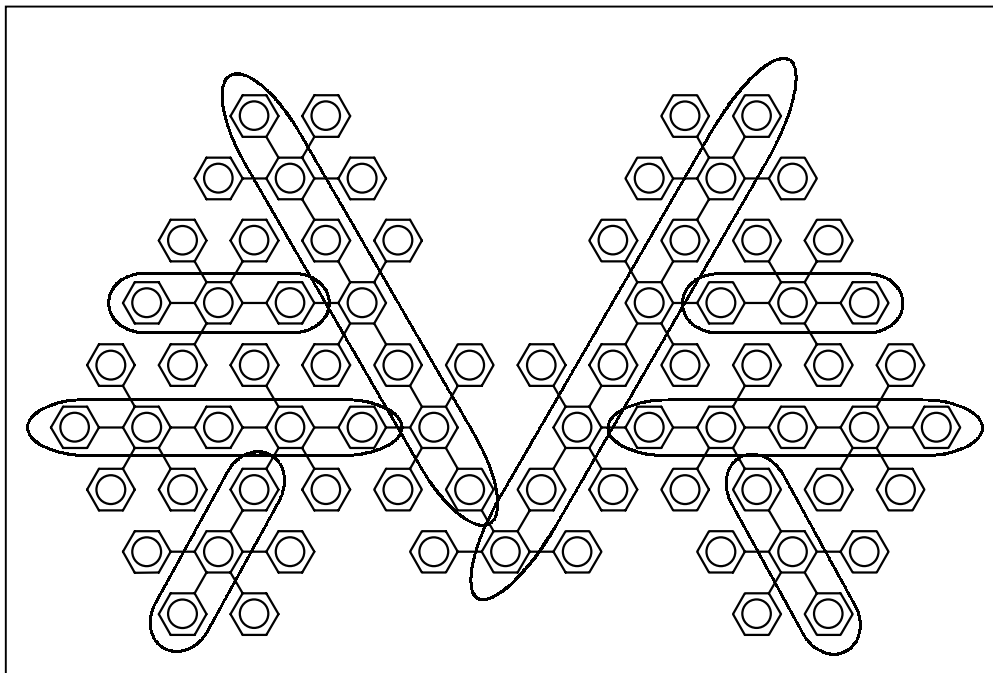


Abbildung 40: Zweig der vierten Generation der hier beschriebenen Dendrimere. Die Oligo-para-phenylenketten, aus denen der Zweig zusammengesetzt ist, sind hervorgehoben.

Eine Bestätigung der in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse findet sich in denen aus der dynamischen Lichtstreuung. In der Literatur gibt es einige Beispiele, die zeigen, dass die durch Streumethoden ermittelten Radien von Dendrimern die theoretisch ermittelten Werte bestätigen.^{22,164-166} Dies gilt nicht nur für Systeme, die als formstabil angesehen werden, sondern auch für einfache Polysilan- oder Poly(propylenimid)-Dendrimere. In diesem Fall musste allerdings zwischen Kraftfeldern unterschieden werden, die das Molekül in einem „guten“ oder „schlechten“ Lösungsmittel betrachteten.^{165,166} Der Grund für die hohe Übereinstimmung liegt vermutlich darin, dass die Dendrimere von ihrer chemischen Struktur her bereits sphärisch sind, im Gegensatz zu konventionellen Polymeren. Daher ist zu erwarten, dass der gemessene Radius dem Radius des Moleküls selbst entspricht.^{164,167}

In der Fortführung der Lichtstreuexperimente, die F. Morgenroth zum Vergleich der zweiten und dritten TiPS-substituierten Generation Biph-G2-A₂B-TiPS₁₆ (**82a**) und Biph-G2-A₂B-TiPS₃₂ (**83a**) dieses Dendrimers nutzte, wurden von K. Fischer im Arbeitskreis Schmitt nun auch die hydrodynamischen Radien aller vier unsubstituierten Derivate gemessen.¹⁶⁸ Die Werte sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Wie man in Abbildung 41a)

erkennen kann, wächst der Radius des Moleküls linear mit der Anzahl der Generationen. Das exponentielle Wachstum der Masse der Dendrimere zeigt sich dagegen in Abbildung 41b), in der der Radius in Abhängigkeit vom Molekulargewicht aufgetragen ist.

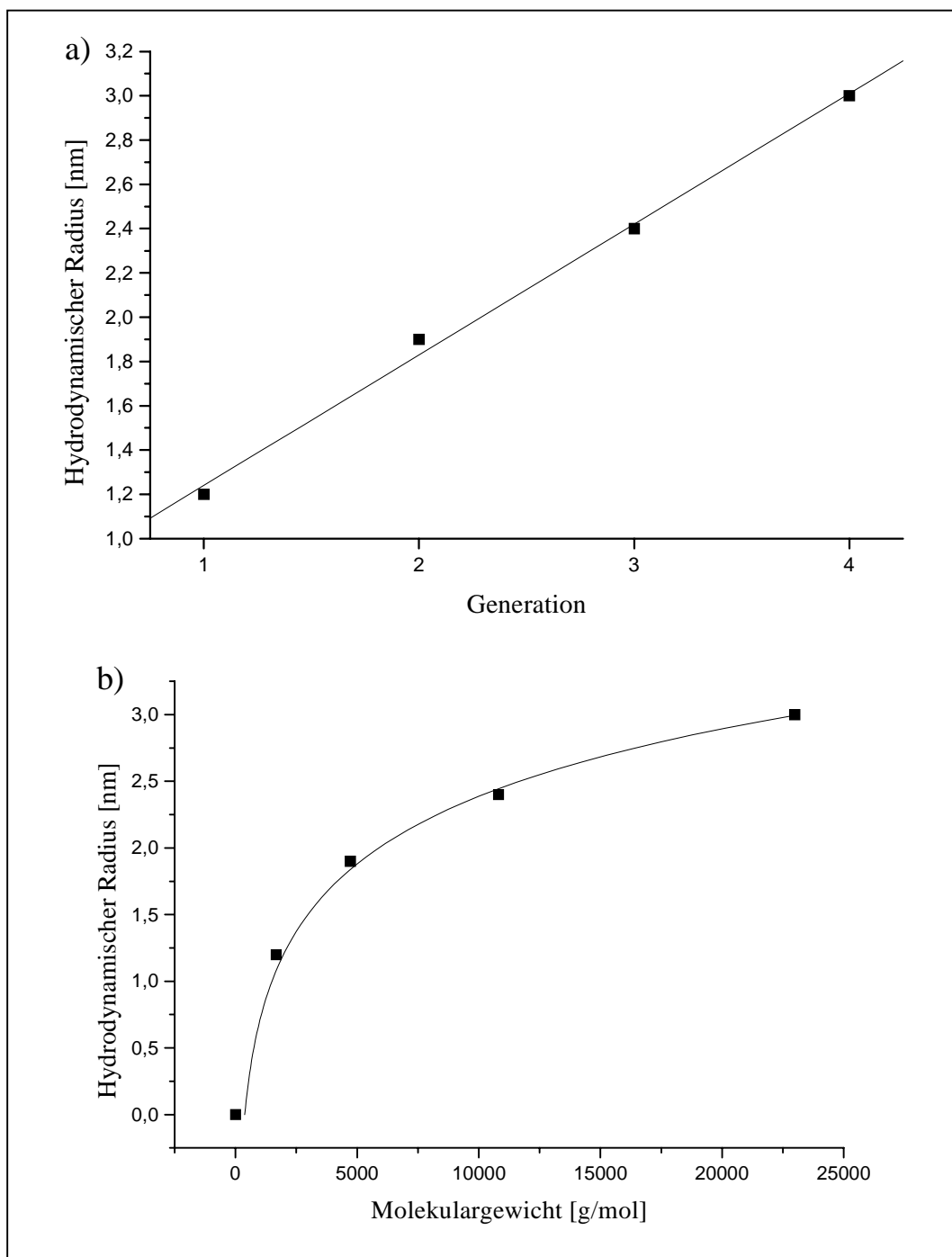


Abbildung 41: a) Anstieg des hydrodynamischen Radius in Relation zur Generation, b) Anstieg des hydrodynamischen Radius im Verhältnis zum Molekulargewicht.

Bei einer Analyse der Werte stellt sich heraus, dass das hydrodynamische Volumen proportional mit der molekularen Masse wächst. Dies würde bedeuten, dass die Dichte des Moleküls durch alle Generationen konstant ist und es somit möglich sein müsste, über die vierte Generation hinaus zu wachsen. Der Grund für diesen scheinbaren Gegensatz liegt

darin, dass das hydrodynamische Volumen auch die Hohlräume zwischen den Zweigen beinhaltet. Dieser Platz kann von den Zweigen aber nicht genutzt werden, weshalb die äußerste Schale eines Zweiges bereits in der vierten bzw. fünften Generation die maximale Dichte erreicht hat.

Das lineare Wachstum des Volumens mit der molekularen Masse steht aber auch im Gegensatz zu der allgemeinen Theorie, dass die Dichte des Dendrimers von Generation zu Generation zunehmen muss.⁵³⁻⁵⁶ Dieser scheinbare Widerspruch kann dadurch erklärt werden, dass die exponentielle Funktion, die das Anwachsen des Raumbedarfs in einem Dendrimer beschreibt (siehe Kapitel 1.3.1), und die potentielle Funktion (dritte Potenz), welche die Zunahme des tatsächlichen Volumens beschreibt (siehe Kapitel 1.3.1), bei kleinen Werten relativ parallel verlaufen. Würde man annehmen, dass der Radius von Generation zu Generation weiter um ca. 0,6 nm linear anwächst, so ergibt sich bei einem Vergleich der ersten (theoretischen) zwanzig Generationen, dass das Volumen langsamer wächst als die Masse.

Dendrimer	Hydrodynamischer Durchmesser (nm)	Errechneter Durchmesser (nm)
Biph-G1-A ₂ B-uns. (32c)	2,4	2,2
Biph-G2-A ₂ B-uns. (82c)	3,8	3,7
Biph-G3-A ₂ B-uns. (83c)	4,8	5,1
Biph-G4-A ₂ B-uns. (84b)	6,0	6,4
Biph-G2-A ₄ B-uns. (100b)	3,8	3,7

Tabelle 4: Hydrodynamische Durchmesser sowie der den Modellen in Kapitel 2.4.3.1 entnommene Durchmesser der ersten vier Generationen des auf dem Biphenylkern beruhenden Dendrimers.

Die Ergebnisse der Lichtstreuung bestätigen nicht nur das kontinuierliche Wachstum des Durchmessers der Dendrimere, sondern auch die gute Übereinstimmung der absoluten Werte (Tabelle 4). Bemerkenswert an den Ergebnissen der Lichtstreuung ist auch die genaue Übereinstimmung der Werte von Biph-G2-A₂B-uns (**82c**) und Biph-G2-A₄B-uns (**100b**), die auch die Modelle zeigen; das heißt, es kommt tatsächlich zu der postulierten Erhöhung der Dichte. Vergleicht man nur die (theoretischen) hydrodynamischen Volumina der ersten drei Generationen dieses Dendrimers (hier werden die Werte der A₂B-Dendrimere verwendet) mit den entsprechenden Massen, so zeigt sich schon, dass die beiden Größen nicht proportional zueinander stehen, sondern die Masse schneller wächst als das Volumen. Das verdeutlicht erneut, warum die Dendrimere, die mit dem A₄B-Baustein synthetisiert werden, nicht auch so weit wachsen können wie die A₂B-Analoga.

Die Ergebnisse der Modellierung werden auch von den Messungen der Transmissions-Elektronenmikroskopie (Kapitel 2.4.1) unterstützt. Die in Abbildung 23 gezeigte Aufnahme zeigt zwar einige Teilchen, deren Größe nur durch Aggregation einiger Moleküle zu erklären ist. Teilchen, die kleiner als das Molekül sind, sind jedoch nicht zu erkennen. Die in der Aufnahme zu erkennenden Teilchen besitzen außerdem eine „elliptische“ Struktur. Der Vergleich mit dem Modell von Biph-G4-A₂B-uns. **84b** in Abbildung 31 zeigt, dass in diesem Fall tatsächlich eine Oberfläche dieser Art zu erwarten ist. In der Literatur gibt es nur wenige Beispiele, in denen TEM-Experimente zur Visualisierung von Dendrimern verwendet wurden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die meisten Dendrimere zu klein und zu instabil gegen einen Beschuss mit Elektronen sind. Jacksen *et. al* konnten aber mit dieser Methode im Fall der PAMAM Dendrimere zeigen, dass es sich bei diesen Molekülen um runde Teilchen handelt.¹⁶⁹ Dies stand im Einklang mit der chemischen Struktur dieser Verbindungen, bei der die Monomere gleichmäßig über das gesamte Molekül verteilt sind. Hinzu kommt, dass die Zweige beweglicher sind als die der Polyphenylen-Dendrimere, was auch die kugelförmige Struktur fördert.¹⁶⁹

Inwieweit es zu Hohlräumen innerhalb der Struktur kommt, zeigen die Ergebnisse der Dichtemessungen an Biph-G3-A₂B-uns. (**83c**) und Biph-G4-A₂B-uns. (**84b**) in Lösung. Die Dichte einer Substanz kann durch eine konzentrationsabhängige Serie von Messungen dieser Verbindung in Lösung bestimmt werden. Dies geschieht, ähnlich wie im Fall der Lösungsmittelinkorporation, über die Untersuchung des Schwingungsverhaltens. Bei Einsatz eines konstanten Volumens kann so die Masse des Analyten und damit auch seine Dichte ermittelt werden. Die Dichte der Lösung verhält sich zu ihrer Konzentration proportional. Bei einer Erhöhung der Konzentration wächst die Dichte der Lösung um den Faktor $1 - \rho_0/\rho_p$, wobei ρ_0 die Dichte des Lösungsmittels und ρ_p die Dichte der Verbindung darstellen; d.h. aus der Steigung der Geraden, die sich beim Auftragen der Konzentration gegen die Dichte der Lösung ergibt, kann ρ_p errechnet werden. Die im Fall der beiden Verbindungen gemessenen Werte lagen bei $1,11 \text{ gcm}^{-3}$ für Biph-G3-A₂B-uns. (**83c**) und $1,17 \text{ gcm}^{-3}$ für Biph-G4-A₂B-uns. (**84b**). Hieraus ergibt sich für **83c** ein Volumen von 16 nm^3 , was pro Zweig ca. $4,0 \text{ nm}^3$ entspricht. Bei **84b** sind es bereits 33 nm^3 pro Molekül und $8,2 \text{ nm}^3$ pro Zweig. Bei einer dichten intramolekularen Packung des Dendrimers würde der bei der Lichtstreuung ermittelte Wert ein weit größeres Volumen vermuten lassen als das hier gemessene. Ein Volumen von $4,0 \text{ nm}^3$ bzw. $8,2 \text{ nm}^3$ für einen Zweig ist hingegen ein Wert, der einer dichten Packung innerhalb des Zweiges entspricht. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen aus den Berechnungen, die aussagen, dass die

Dendrimere aus dichten Zweigen bestehen, zwischen denen größere Hohlräume existieren. Auch der Unterschied der gemessenen Volumina bestätigt die am Ende von Kapitel 2.4.3.1 dargelegten theoretischen Werte (Abbildung 32). Auch dort wurde beim Übergang von der dritten zur vierten Generation eine Zunahme von ca. 4 nm festgestellt. Einen weiteren Beweis dafür, dass die Dendrimere aus dicht gepackten Zweigen mit dazwischen liegenden Hohlräumen bestehen, liefern erste Ergebnisse aus Neutronen-Kleinwinkel-Streuexperimenten, die im Arbeitskreis Ballauff durchgeführt wurden. Hierbei wurde **84b** in Lösung vermessen. Die Auswertung zeigt eine offene Struktur, deren Ausdehnung mit den Ergebnissen der Lichtstreuung und der simulierten Modelle in Einklang steht. Innerhalb dieser Struktur sind wie angenommen größere leere Bereiche zu finden. (Die endgültigen Ergebnisse dieser Messungen lagen bei der Drucklegung dieser Arbeit noch nicht vor.)

Die Messungen haben somit gezeigt, dass bei den in dieser Arbeit beschriebenen Dendrimern die Dichte der Dendrone vom Kern zur Oberfläche hin zunimmt, was den theoretischen Betrachtungen in diesem Kapitel entspricht. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem der Polypropylenimindendrimern von Vögtle *et al.*^{68,69} In diesem Fall zeigten SANS-Messungen, dass die Dichte am Kern ihr Maximum hat und zur Oberfläche hin abnimmt. Hinzu kam, dass sich diese Dendrimere in Lösung wie fluktuierende Polymerstrukturen verhielten und nicht wie homogene kolloidale Teilchen,⁶⁹ was auch bereits vorher schon durch SAXS-Experimente gezeigt worden war.¹⁷⁰ Bei einem Übergang zu Dendrimer-Typen, die aus weniger beweglichen Monomeren bestehen wie die Benzylether von Fréchet, zeigt sich bereits eine Änderung in der Dichteverteilung. Bei kleineren Generationen dieser Dendrimere konnten Kleppinger *et al.* zeigen, dass die Dichte gleichmäßig über die gesamte Struktur verteilt ist.¹⁷¹ Bei einem Übergang zu höheren Generationen sprechen die experimentellen Ergebnisse, die aus Festphasen-NMR-Messungen oder Viskositätsmessungen gewonnen wurden, allerdings für eine Abnahme der Dichte zur Oberfläche des Moleküls hin.¹⁷²⁻¹⁷⁴

Zusammenfassend kann man feststellen, dass es sich bei den in dieser Arbeit vorgestellten Polyphenylen-Dendrimern um Makromoleküle mit einem Durchmesser von bis zu 6 nm handelt. Es wurde außerdem gezeigt, dass die Zweige dieser Dendrimere in sich selbst formstabil sind. Somit kann durch die Struktur des Kerns die dreidimensionale Gestalt des gesamten Moleküls vorgegeben werden. Die Formstabilität der Zweige scheint sowohl aus ihrem Aufbau aus Oligo-*para*-phenylenen als auch aus der dichten Packung an Benzolringen - innerhalb des zur Verfügung stehenden Raumes - zu resultieren. Da eine

dichte Packung der Benzolringe nur innerhalb der Zweige stattfindet, kommt es zu Hohlräumen zwischen den Zweigen. Durch eine gewisse Restbeweglichkeit der Zweige ist eine Veränderung der Größe dieser Hohlräume möglich. Eine solche Anpassung kann bei der Einlagerung von Gastmolekülen hilfreich sein.

Die Variation des Verzweigungsbausteins kann die Struktur der Dendrimere zusätzlich beeinflussen. So kommt es bei Makromolekülen, die mit dem A₄B-Baustein synthetisiert werden, zu einer durchgehend kompakteren Struktur mit erheblich kleineren Hohlräumen. Wie der Vergleich von **82c** und **100b** zeigt, kann dabei eine Umhüllung der vorher nach oben offenen Hohlräume eintreten.

Die Strukturtreue der in dieser Arbeit beschriebenen Dendrimere steht im Gegensatz zum Verhalten der meisten anderen Dendrimere. So gelang es zum Beispiel Vögtle *et al.* in einem Versuch mit Rotaxanen zu zeigen, wie beweglich die Strukturen des Fréchet-Typs sind.¹⁷⁵ Sie legten dar, dass ein Zweig der zweiten Generation nicht ausreicht, um ein „Abfädeln“ des Makrocyclus zu unterbinden, der den Rotaxan umgibt. Eine Tri-(4-*tert*-butylphenyl)methylgruppe verhinderte hingegen diesen Effekt. Bei einem Vergleich dieses Zweiges und der Tri-(4-*tert*-butylphenyl)methylgruppe zeigt sich, dass der Zweig sich zusammenfallen muss, um ein „Abstreifen“ des Makrocyclus zu ermöglichen. Ein weiteres Beispiel sind die Small-Angle-Neutron-Scattering (SANS) -Messungen an Polyamindendrimeren von Ballauff *et al.*, die ebenfalls die hohe Beweglichkeit dieses Typs von Makromolekülen demonstrierten.^{68,69} Aber auch die Bestimmung der Radien dieses Dendrimer-Typs unter verschiedenen experimentellen Bedingungen zeigt bereits die hohe Beweglichkeit dieses Systems. Scherrenberg *et al.*¹⁶⁵ bzw. Rietveld und Smit¹⁶⁶ stellten fest, dass der in SANS- und Lichtstreuexperimenten gemessene Radius des Moleküls davon abhing, wie „gut“ das Lösungsmittel war. Sie konnten damit beweisen, dass es zu einer Veränderung der Größe der Struktur kam, was wiederum bedeutet, dass dieses Dendrimer nicht formstabil sein kann.¹⁶⁵

Systeme, die mit den in dieser Arbeit untersuchten Polyphenylenen vergleichbar sind, gibt es hingegen wenige. Zu nennen sind neben den Polyphenylenen von Miller und Neenan die Iptycene von Hart *et al.* oder die Polyphenylenethinylendendrimere von Moore und Xu.^{42,45,46,49,79} An dieser Stelle lohnt erneut ein Vergleich von **31**, der vierten Generation des Dendrimers von Miller und Neenan mit Tr-G₂-A₂B (**92**). Ähnlich wie für **92** wird in der Literatur auch für **31** ein Durchmesser von 3,1 nm angegeben.¹⁴ Außerdem besitzt **31** eine Struktur, bei der alle Benzolringe gleichmäßig über das gesamte zur Verfügung stehende Volumen verteilt sind. Aus Kapitel 2.4.3.2 geht hervor, dass **92** wie in Kapitel

2.2.3 angenommen eine größere maximale Ausdehnung (3,4 nm) als **31** besitzt. Weiterhin wird dort gezeigt, dass die Benzolringe in diesem Fall nicht gleichmäßig verteilt sind, sondern sich auf einen durch die Zweige bestimmten Bereich konzentrieren. Daher ist es im Gegensatz zu dem System von Miller und Neenan möglich, durch den Austausch des Kerns (und die damit verbundene unterschiedliche Anordnung der Zweige) die dreidimensionale Form des Dendrimers zu verändern.

Mit dem System von Moore und Xu verhält es sich ähnlich wie mit den Dendrimern von Miller und Neenan.^{14,176} Auch hierbei handelt es sich um steife Moleküle, deren Verzweigung auf 1,3,5-substituierten Benzolringen basiert. Der Unterschied besteht darin, dass zwischen den Benzolringen Acetylene bzw. Phenylacetylene als Abstandsstücke eingefügt sind. Hinsichtlich der räumlichen Struktur hat dies zwei Auswirkungen: Zum einen wächst der gesamte Durchmesser des Moleküls schneller, zum anderen sind die Hohlräume innerhalb der Struktur größer. Moore *et al.* geben für ihre vierte Generation, bei denen nur einfache Acetylene als Abstandsstücke verwendet wurden, einen Durchmesser von 5,5 nm an.¹⁷⁶ Wie sehr das Einfügen von Phenylacetylenen den Durchmesser vergrößert, zeigt der Vergleich dieser vierten Generation mit **24** (Abbildung 3). Auch hierbei handelt es sich um eine vierte Generation. Allerdings liegen die Verzweigungspunkte weiter auseinander, und der Durchmesser dieses Moleküls beträgt bereits 12,5 nm.⁴⁹ Dies hat zur Folge, dass das Molekül über größere Hohlräume innerhalb der Struktur verfügt. Hinweise auf die Dynamik dieser Moleküle finden sich fast keine. Die Tatsache, dass an der Oberfläche *tert*-Butylgruppen eingefügt werden mussten, um die Löslichkeit zu erhöhen, spricht allerdings dafür, dass diese Moleküle kaum eine intramolekulare Beweglichkeit besitzen.¹⁷⁷ Hierin zeigt sich ein großer Unterschied zu den in dieser Arbeit beschriebenen Dendrimern. Diese waren ab der zweiten Generation auch in ihrer unsubstituierten Form gut löslich. Auch im Fall von Moore und Xu sind die Variationsmöglichkeiten der Form durch einen Austausch des Kerns stark eingeschränkt. Die Gründe hierfür sind dieselben wie im Fall des Dendrimers von Miller und Neenan. Ein Vergleich des Einflusses der Multiplizität der Monomerbausteine ist leider nicht möglich, da eine solche Variation nur bei den in dieser Arbeit präsentierten Oligophenylenen gezeigt werden konnte.

Das dritte steife dendritische Kohlenwasserstoff-System sind die Iptycene.^{42,46,178} Diese Gruppe von Verbindungen zeichnet sich durch ihren rein cyclischen Aufbau aus. Daher kann es in diesem Molekül zu keinerlei intramolekularen Rotationen kommen, was die hohe Unbeweglichkeit dieser Verbindungen erklärt. Das erklärt den Nachteil, dass die

größeren Iptycene unlöslich sind. Das größte Molekül dieser Art, das hergestellt werden konnte, besteht aus nur 19 Benzolringen. Bemerkenswert ist aber eine der kleineren Varianten, das sogenannte Tritriptycen (**22**, Abbildung 3), das aus neun Benzolringen und vier Bicyclooctaneinheiten besteht. Hart *et al.* gelang es in Aceton einen Kristall dieser Verbindung zu züchten. Wie die Kristallstruktur zeigte, bildeten die Zweige drei U-förmige Hohlräume, in die jeweils ein Acetonmolekül eingelagert war (zu einem „U“ gehörten zwei Zweige, bzw. jeder Zweig war an zwei „U’s“ beteiligt).¹⁷⁸ Der Abstand der beiden Benzolringe, welche die Enden dieses „U’s“ markierten, betrug 0,9 nm, der Durchmesser des gesamten Moleküls lag bei etwas über 1 nm. Der Vergleich dieser Gruppe von Makromolekülen und den in dieser Arbeit beschriebenen Dendrimern weist einige Parallelen auf. Die Wichtigste davon ist, dass in beiden Fällen Platz zwischen den Zweigen besteht. Nur ist im Fall der Dendrimere der Platz variable, und der Abstand zwischen den Enden zweier benachbarter Zweige kann mehrere Nanometer betragen.

2.4.4 Kristallstruktur des bis dato größten kristallisierten Oligophenylen

Im Fall von HPB-G1-A₂B-uns. (**93b**) gelang es, Kristalle genügender Größe und Qualität durch langsame Verdunstung einer Lösung in Tetrachlorethan zu züchten. Dies ist der einzige bekannte Fall, in dem es bisher gelungen ist, aus einem Polyphenylen-Dendrimer Einkristalle zu erhalten und ihre Struktur zu bestimmen.

Eine Projektion der Kristallstruktur, die von V. Enkelmann an unserem Institut gelöst wurde, ist in Abbildung 42 gezeigt.¹⁷⁹ Sie zeigt die Packung der Dendrimere ohne die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle. Wie man erkennen kann, wird die Elementarzelle durch zwei Moleküle aufgebaut, die durch ein Symmetriezentrum miteinander verknüpft sind. Die Konformation eines Einzelmoleküls ist in Abbildung 43 dargestellt. Hier zeigt sich, dass fünf der sechs Zweige nahezu senkrecht zum zentralen Benzolring stehen, während der sechste Zweig annähernd in dieser Ebene liegt. Bemerkenswert ist, dass das Wasserstoffatom am zentralen Ring der Tetraphenylbenzoleinheit bei den fünf „senkrechten“ Zweigen alternierend oberhalb und unterhalb der Betrachtungsebene angeordnet ist.

Die beiden Moleküle der Einheitszelle sind so angeordnet, dass die „parallelen“ Zweige übereinander gestapelt vorliegen. Diese Stapelung setzt sich in der kristallographischen a-Richtung fort. Die „senkrechten“ Zweige begrenzen große Hohlräume, in denen sich das

Lösungsmittel befindet. Aus Abbildung 42 ist ersichtlich, dass dadurch eine pseudo-hexagonale Packung entsteht.

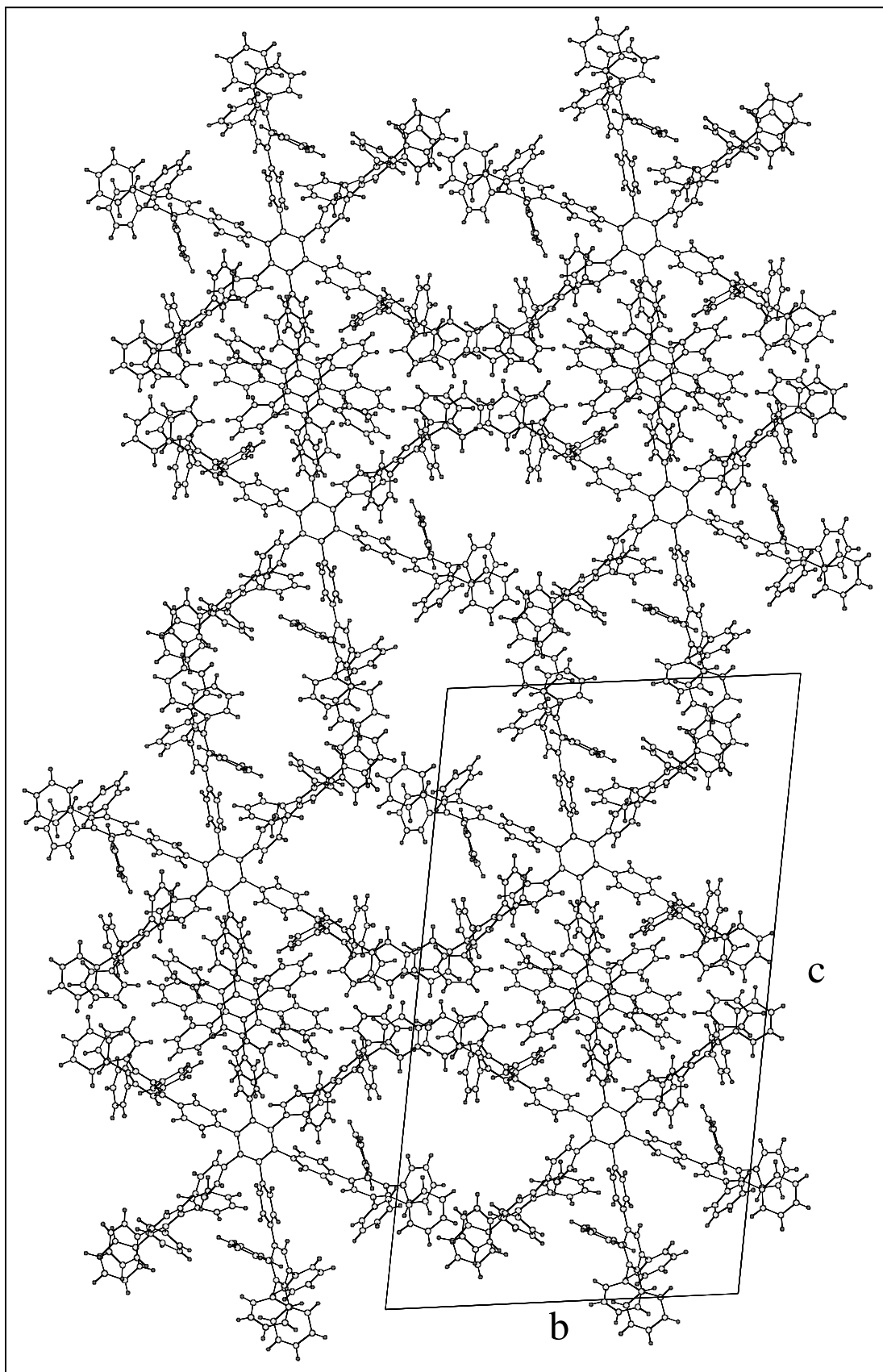


Abbildung 42: Projektion der Struktur von **93b** auf die kristallographische b-c-Ebene.

Wie bereits erwähnt, enthalten die Kristalle eine große Anzahl von Lösungsmittelmolekülen. Diese liegen zum Teil fehlgeordnet vor. Die in den Abbildungen gezeigten Strukturen beschreiben den Stand der Verfeinerung, bei dem die Koordinaten aller Atome, die zum Dendrimer gehören bis auf ca. $0,05 \text{ \AA}$ genau bestimmt sind. Der Beitrag der Lösungsmittelmoleküle ist hier allerdings noch nicht vollständig in die Rechnung mit einbezogen. Der R-Wert liegt daher bei ca. 20 %. Die Zahl der eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle lässt sich unter Annahme einer vernünftigen Dichte von $1,2 \text{ gcm}^{-3}$ abschätzen. Hieraus ergibt sich, dass pro Elementarzelle etwa 24 Tetrachlorethanmoleküle vorhanden sind. Dies entspricht zwei Molekülen pro Zweig des Dendrimers bzw. einem Viertel der gesamten Masse des Kristalls.

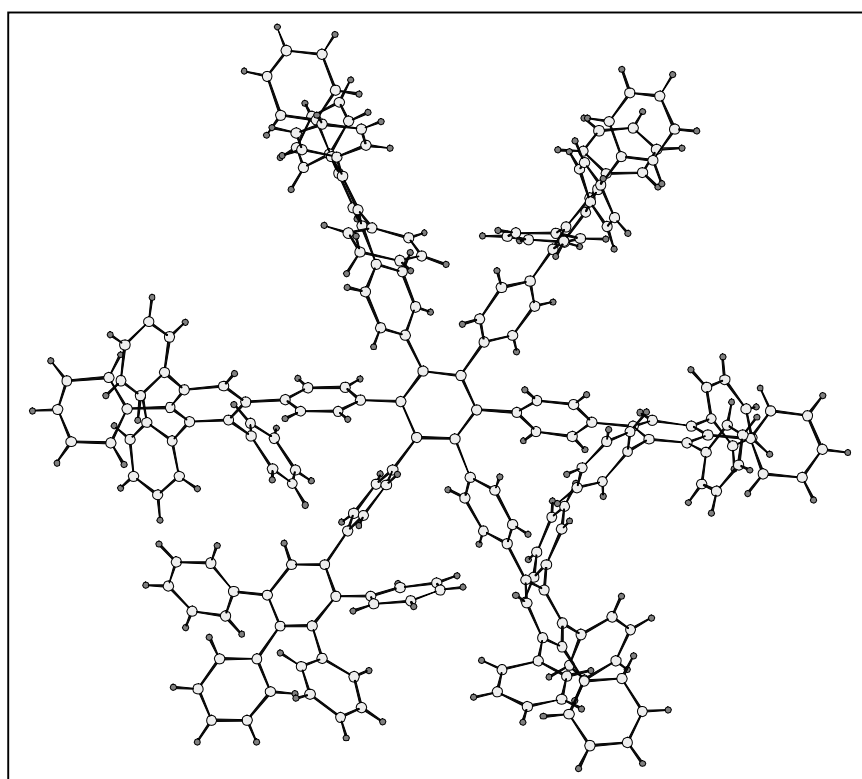


Abbildung 43: Ausschnitt aus Abbildung 42, der die Konformation des Einzelmoleküls zeigt.

Besonders bemerkenswert an der Kristallstruktur ist die Tatsache, dass die schon beschriebenen Hohlräume freie Kanäle bilden, die in der a-Richtung den gesamten Kristall durchziehen. Die in Abbildung 42 dargestellte Projektion der Struktur ist in Abbildung 44 zum Vergleich als Kalottenmodell gezeigt, um die wirkliche Größe der Kanäle sichtbar zu machen. Dabei ergibt sich, dass der Querschnitt der Kanäle sehr viel größer ist, als die Ausdehnung der eingebauten Lösungsmittelmoleküle. Man kann drei große rautenförmige Kanäle erkennen. Eine Abschätzung der Gesamtfläche der Kanäle ergibt, dass sie ca. 20 % der Fläche der b-c-Ebene ausmachen. Dies steht im Einklang mit der oben beschriebenen

überschlagsmäßigen Berechnung des Mengenverhältnisses zwischen Dendrimer und Lösungsmittel.

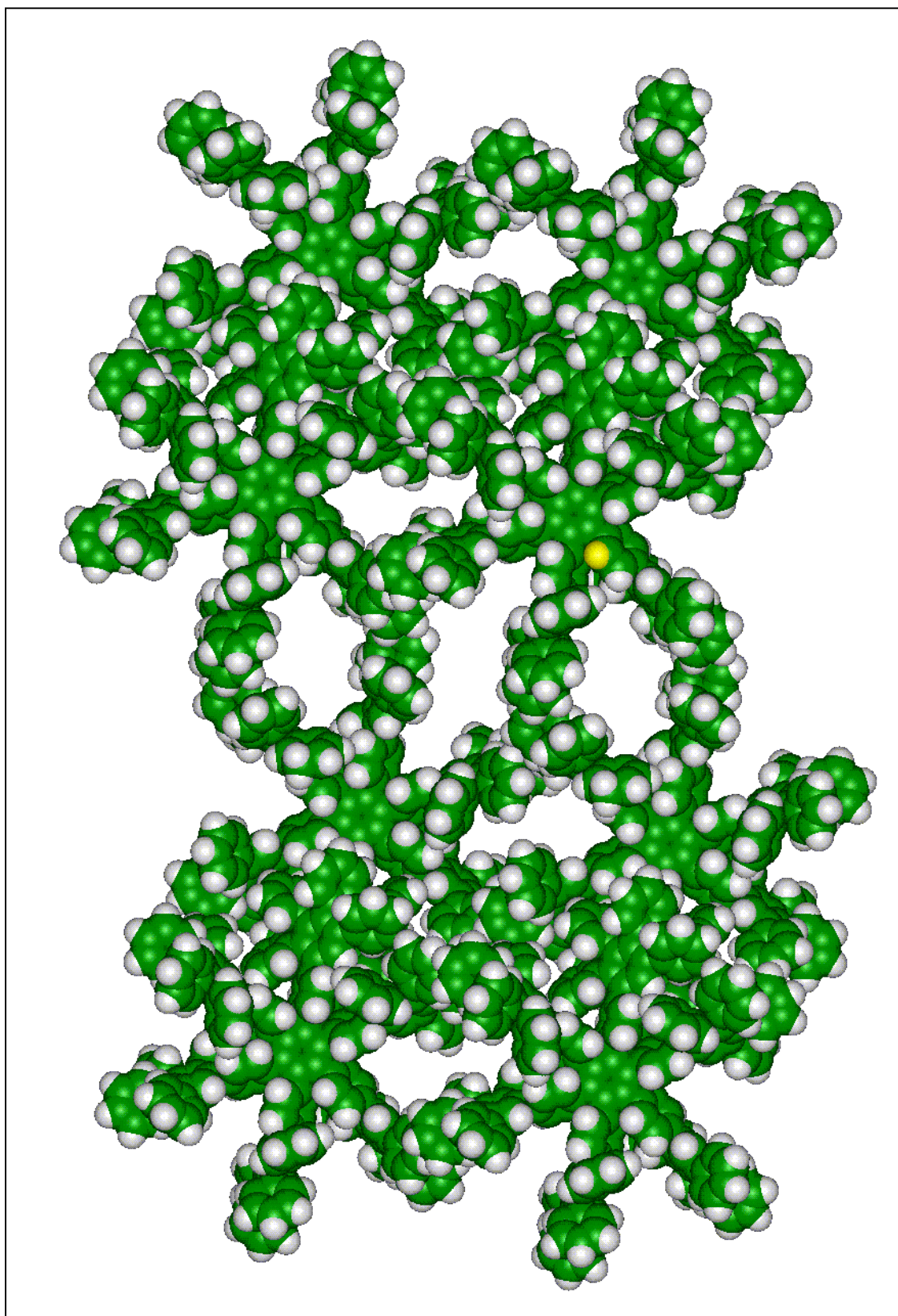


Abbildung 44: Projektion der Struktur von **93b** auf die kristallographische *b-c*-Ebene. Die Struktur ist hier als Kalottenmodell gezeigt.

Die Beweglichkeit eines Teils der Lösungsmittelmoleküle in den Kanälen zeigt sich auch durch die Tatsache, dass die Kristalle an der Luft innerhalb weniger Minuten Lösungsmittel verlieren und dadurch so leiden, dass sie für Strukturuntersuchungen nicht mehr geeignet sind. Die Schnelligkeit mit der die Kristalle verwittern, ist nur durch die durchgängigen Kanäle zu erklären. In einer Chlathrat-Struktur, in der das Lösungsmittel in abgeschlossenen Hohlräumen vorliegt, wäre die Verdampfung von Tetrachlorethan erheblich langsamer.

Die einzigen vergleichbaren Kristallstrukturen, sind die von Pascal Jr. et al. beschriebenen „Albatrossene“.⁹⁷ Das größte hiervon, **123**, besteht aus 19 Phenylringen ($C_{114}H_{78}$). Es ähnelt Tr-G1-A₂B-uns. (**91c**). Allerdings ist bei **123** das Wasserstoffatom am zentralen Ring der Tetraphenylbenzoleinheit durch einen weiteren Phenylring substituiert. Auf Grund der geringeren Größe und des niedrigeren Substitutionsgrades des Benzolrings im Zentrum des Moleküls nimmt **123** eine annähernd kugelförmige Gestalt an, und kann im Kristall keine Kanalstruktur ausbilden. Die in den Kristall eingebauten Lösungsmittel befinden sich hier in kleinen, definierten Hohlräumen.

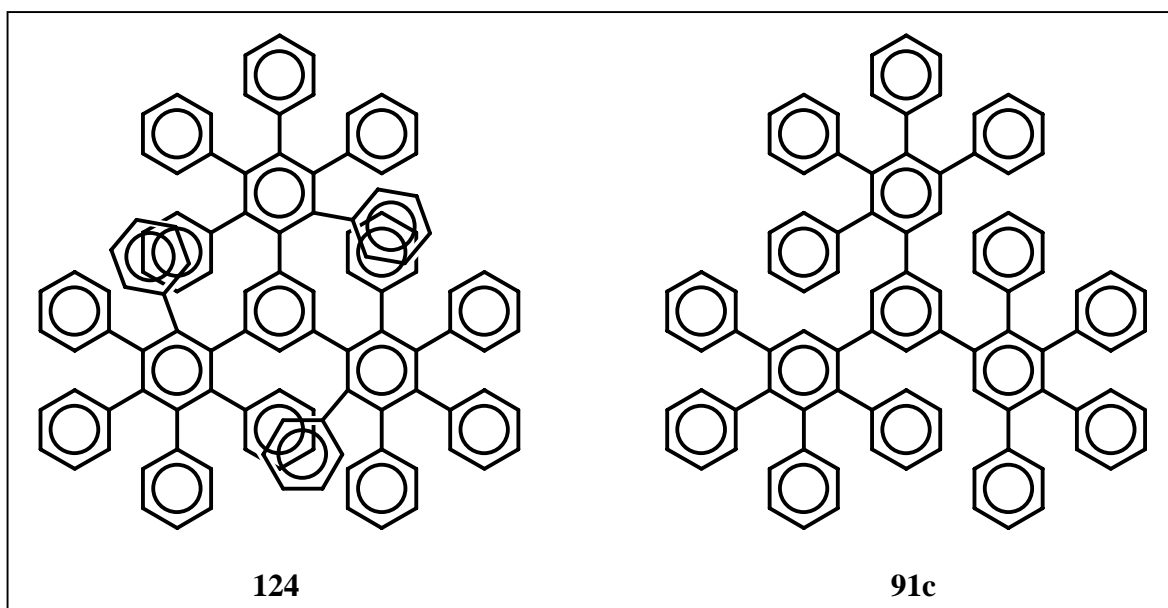


Abbildung 45: Chemische Struktur des Albatrossens **123** und des Dendrimers Tr-G1-A₂B-uns. (**91c**).

Die in diesem Kapitel erhaltenen Ergebnisse spiegeln zum Teil die Resultate aus Kapitel 2.4.2 über die Lösungsmittelinlagerungen wieder. Es hat sich gezeigt, dass die Dendrimere im Festkörper tatsächlich eine relativ offene Struktur besitzen, in deren Hohlräume Gastmoleküle eingelagert werden können. Wie sich außerdem gezeigt hat, sind diese Hohlräume von den Zweigen der Dendrimere genau eingegrenzt; d.h. sie befinden sich zwischen den einzelnen Zweigen und damit im Dendrimer.

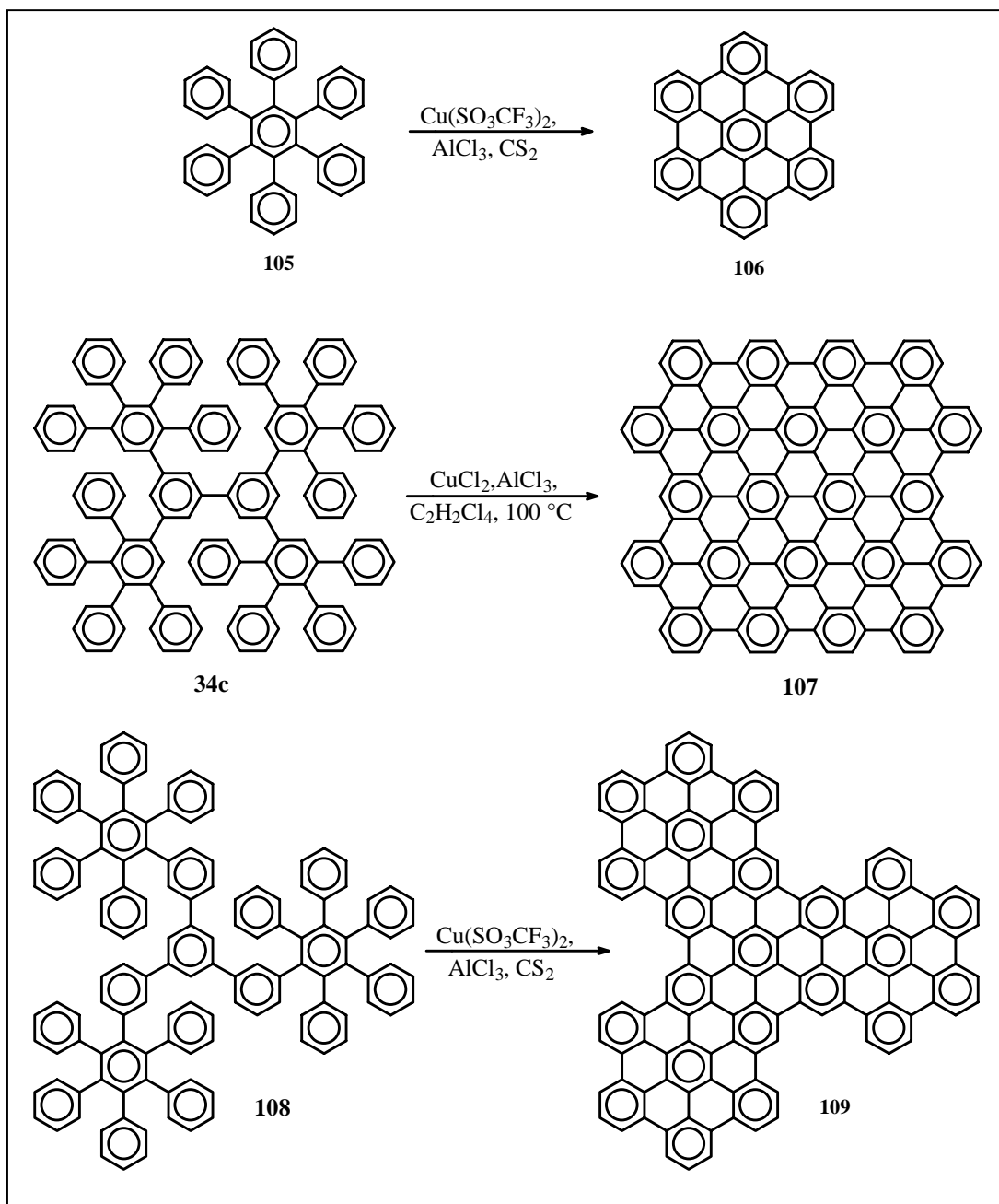
2.5 Synthese ausgedehnter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Wie in Kapitel 2.4 dargelegt, besitzen die Polyphenylenmoleküle eine dreidimensionale Struktur. In einigen Fällen ist allerdings eine räumliche Anordnung vorstellbar, bei der lediglich die sterische Hinderung durch die Wasserstoffatome die planare Konformation verhindert. Ein Beispiel hierfür sind Biph-G1-A₂B-uns. (**34c**) oder das Oligophenylene **108**, die in Schema 23 in dieser scheinbar planaren Konfiguration dargestellt sind.^{80,99}

Diese zweidimensionale Darstellung eines dreidimensionalen Polyphenylen-Makromoleküls legt den Versuch einer vollständigen Verknüpfung aller Phenylringe unter Entfernung der nicht-peripheren Wasserstoffatome nahe. Eine solche intramolekulare Cyclodehydrierung von dreidimensionalen Oligophenylenen, die in einer zweidimensionalen Konfiguration existieren können, führt ausschließlich zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK oder PAH, aus dem Englischen: polycyclic aromatic hydrocarbons). Diese besitzen eine all-benzenoide Elektronenkonfiguration, wie sie in Clars π -Elektronensextett Model beschrieben ist.¹⁸⁰⁻¹⁸³ Es teilt die $2p_z$ Elektronen in Gruppen von π -Elektronen, sodass die Elektronendichte bestimmten, definierten C₆-Ringen innerhalb des Moleküls zugewiesen werden kann. Die Zuteilung erfolgt so, dass die maximale Anzahl an Ringen mit einem π -Elektronensextett erhalten wird. Um Biradikale zu vermeiden, dürfen die Elektronen nur paarweise verteilt werden. Clars Theorie basiert auf den Arbeiten von Robinson, der annahm, dass – analog der aus der anorganischen Chemie bekannten Oktettregel – Benzol mit seinen sechs Elektronen eine stabile Elektronenkonfiguration besitzt.¹⁸⁴ Hierauf aufbauend prognostizierte Clar, dass all-benzenoide Kohlenwasserstoffe, die nur C₆-Ringe mit entweder sechs oder gar keinen π -Elektronen haben, auf Grund ihres vollständig aromatischen Charakters die stabilste Gruppe von PAKs darstellen. Die Annahme wurde später experimentell bestätigt, da PAKs weder von Schwefelsäure angegriffen werden, sich nur schwer in einer Diels-Alder-Reaktion umsetzen lassen und auch thermisch stabil sind.¹⁸⁰⁻¹⁸²

Grundsätzlich kann die hier beschriebene intramolekulare Cyclodehydrierung von Oligophenylenvorläufern thermisch oder photochemisch initiiert werden, jedoch auch unter oxidativen Reaktionsbedingungen ablaufen. In der Literatur finden sich meistens oxidative Cyclodehydrierungen mit zum Beispiel Vanadium(V)salzen,¹⁸⁵⁻¹⁸⁹ Thallium(III)salzen¹⁹⁰⁻¹⁹³ oder Eisen(III)chlorid,¹⁹⁴ sowie fotochemische Reaktionen in der

Gegenwart von Iod.¹⁹⁵⁻¹⁹⁸ Die Möglichkeit der reduktiven Reaktionsführung mit Lithium¹⁹⁹ oder Kalium²⁰⁰ wird seltener erwähnt. Ebenfalls wird über thermisch induzierte Platin(0)- oder Palladium(0)-katalysierten Cyclodehydrierungen bei Temperaturen von 400 °C und höher berichtet, allerdings kommt es hier nur selten zu einheitlichen Produkten mit hohen Ausbeuten.²⁰¹



Schema 23: Synthese zweier PAKs mit 132 Kohlenstoffatomen, die im Arbeitskreis Müllen bereits verwirklicht wurden.^{80,99}

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.²⁰²⁻²⁰⁹ In Gegenwart der Lewisäure

Aluminiumchlorid werden die einzelnen Benzolringe durch Kupfer(II)chlorid oxidativ verknüpft. Im Fall der Polymerisation kann es hierbei aber zu *meta*- oder *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.^{100,210,211}

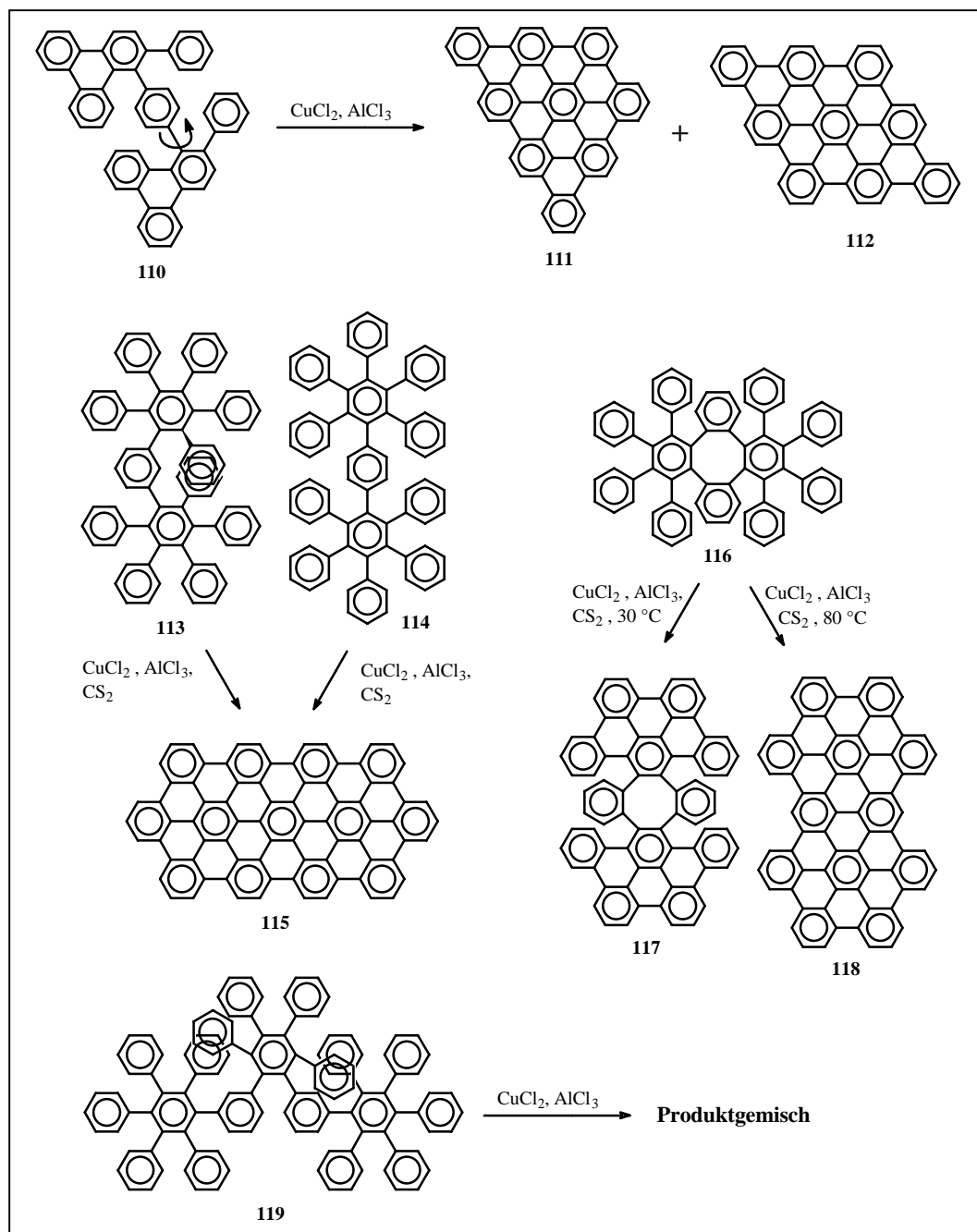
Die Synthese von Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC, **106**) ist eines der am meisten untersuchten Beispiele einer oxidativen, intramolekularen Cyclodehydrierung unter den Bedingungen nach Kovacic. Ursprünglich wurde diese Verbindung im Jahre 1958 von Halleux *et al.* aus Hexaphenylbenzol (**105**) in einer Aluminiumchloridschmelze hergestellt.²¹² Ebenfalls ausgehend von Hexaphenylbenzol (**105**) 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 **106** in einer nahezu quantitativen Ausbeute.²¹¹ Die Bildung von Teilcyclisaten, chlorierten oder vernetzten Nebenprodukten konnte nicht festgestellt werden. Weiterhin stellte sich heraus, dass alternativ zu Aluminiumchlorid auch die etwas schwächere Lewisäure Eisen(III)chlorid verwendet werden konnte. Hinzu kommt, dass Eisen(III)chlorid selbst ein Oxidationsmittel ist, wodurch die Verwendung des Kupfer(II)salzes überflüssig wurde.^{100,101}

Weitere Versuche zeigten, dass der für HBC eingeführte Cyclodehydrierungsprozess auch bei der Synthese größerer Scheiben mit Erfolg angewendet werden kann. Zu den größten ihrer Art gehören die beiden PAKs **107** und **109**, die beide über 132 Kohlenstoffatome verfügen, und aus den jeweiligen Oligophenylenen **34c** und **108** hergestellt wurden.^{80,99}

Bei der Synthese größerer PAKs zeigte sich, dass die Oligophenylenvorläufer mehrere Kriterien erfüllen sollten. So sollte der Oligophenylenvorläufer nur zu einer Verbindung cyclodehydriert werden können. Deutlich wird dies am Beispiel der Verbindung **110**. Durch Rotation war es möglich, zu zwei verschiedenen Aromaten zu gelangen. Die oxidative Behandlung mit Kupfer(II)chlorid und Aluminiumchlorid lieferte daher eine Mischung aus **111** und **112**, die nicht getrennt werden konnte.²¹⁰

Ein weiteres Kriterium ist die Vermeidung von „sterisch überlappenden Benzolringen“. Deutlich wird dies beim Vergleich der Cyclodehydrierungen von **113** und **114**. Die Bildung von **115** aus **114** ist unter den oben genannten Ausführungen zu erwarten. Erstaunlicher ist dagegen, dass auch die Behandlung von **113** mit Kupfer(II)chlorid und Aluminiumchlorid unter denselben Bedingungen ebenfalls **115** liefert.¹⁰¹ Erklären lässt

sich dies durch eine quantitative 1,2-Phenylmigration am zentralen, *meta*-substituierten Benzolring.



Schema 24: Beispiele verschiedener Umlagerungen und Rerangierungen während der oxidativen Cyclodehydrierung von Oligophenylenen zu PAKs.^{101,210}

Teilweise ist das gebildete Produkt allerdings von der Reaktionstemperatur abhängig. So werden bei der Reaktion von **116** mit Kupfer(II)chlorid und Aluminiumchlorid bei 30°C 12 Wasserstoffatome quantitativ entfernt, was zur Bildung von **117** führt. Dieselbe Reaktion liefert bei 80°C Verbindung **118**.¹⁰¹ Dieses Phänomen lässt sich nur durch eine Umformung des zentralen Achtrings in eine Dibenzopyreneinheit erklären. Wenn durch eine einfache Umformung die „Überlappung“ einzelner Benzolringe nicht behoben werden

kann, kommt es zu Produktgemischen. Dies konnte am Beispiel der oxidativen Behandlung von **119** gezeigt werden. In diesem Fall bestand das Produkt nicht aus einer definierten Verbindung, sondern aus mindestens drei PAKs. Neben der Verschiebung von einzelnen Phenylgruppen kam es dabei erstmals auch zu Fragmentierungen.²¹³

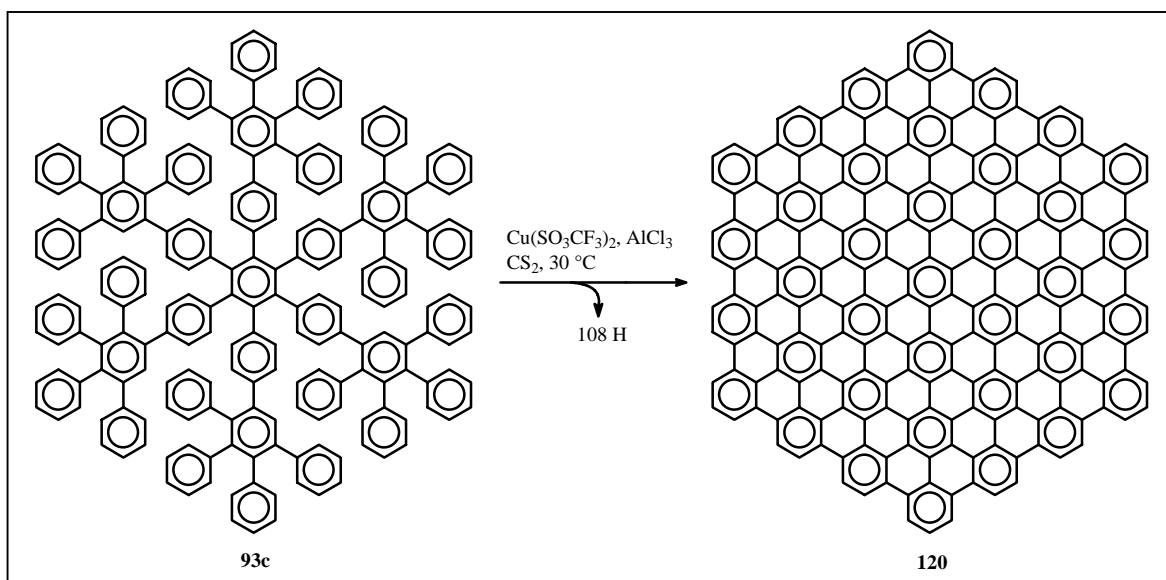
Ein wichtiger Teil auf dem Weg zu neuen PAKs ist somit die Synthese geeigneter Oligophenylenvorläufer. Bei genauer Betrachtung der in Kapitel 2.2 und 2.3 vorgestellten Dendrimere HPB-G1-A₂B-uns. (**93c**) und Di-G2-A₄B-uns. (**97c**) zeigt sich, dass einige von ihnen die oben angeführten Kriterien erfüllen. Im nächsten Kapitel wird daher auf die Synthese der beiden bis dato größten auf diesem Weg hergestellten PAKs eingegangen. Ihre Vorläufer wurden beide auf dem Weg der Dendrimersynthese hergestellt.

Die Charakterisierung vieler PAKs ist eine Herausforderung, da sie in konventionellen organischen Lösungsmitteln fast vollkommen unlöslich sind.^{180,213} Eine aussagekräftige Methode bei der Analyse solcher Moleküle ist die Massenspektrometrie. Vor allem die Laser-Desorptions-Flugzeit-Massenspektrometrie (LD-ToF-MS) konnte dazu verwendet werden, Spektren zu erhalten, deren Auflösung so hoch war, dass selbst einzelne Isotope nachgewiesen werden konnten. Gleichzeitig wurde durch eine entsprechende Probenvorbereitung die Fragmentierung des Analyten unterdrückt, sodass die Signale in den Spektren auf die Präsenz dieser Verbindungen in der Probe zurückzuführen sind.¹³⁹ Bei der massenspektroskopischen Untersuchung größerer PAKs zeigte sich eine weitere Schwierigkeit. Mit der bei kleineren PAKs verwendeten LD-ToF-Methode konnte bei diesen Produkten kein aussagekräftiges Spektrum aufgenommen werden.¹³⁹ Dieses Problem wurde erst mit der von L. Przybilla entwickelten, lösungsmittelfreien Probenvorbereitung für die MALDI-ToF-Massenspektrometrie gelöst.^{214,215} Die Matrix bewirkte, dass der Analyt leichter desorbiert und ionisiert wurde, wodurch die Messung bereits bei viel geringeren Laserleistungen als im LD-ToF-MS durchgeführt werden konnte. Bei der MALDI-ToF-MS werden Analyt und Matrix gemeinsam gelöst, so dass beim Auftragen auf das Target ein Film entsteht, in dem beide homogen verteilt sind. Um dennoch auch bei einem nahezu unlöslichen Feststoff diese Methode anwenden zu können, wurde versucht, die Probe zusammen mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) in der Kugelmühle lösungsmittelfrei zu homogenisieren. Diese Vorgehensweise war erfolgreich. Die danach aufgenommenen Spektren zeigten eine Auflösung, welche die Präsenz des erwünschten Moleküls mit der errechneten Isotopenverteilung wiedergaben. Hierdurch wurden weitere Arbeiten auf dem Gebiet der PAKs mit mehr als 132 Kohlenstoffatomen möglich.

Die Massenspektrometrie besitzt allerdings nur dann eine hohe Aussagekraft, wenn die Nebenprodukte der Cyclodehydrierung eine andere Masse als das gewünschte Produkt haben. Ein Beispiel hierfür stellt wieder der Vergleich von **111** und **112** dar. Beide Moleküle besitzen die Summenformel $C_{54}H_{22}$ und somit auch dieselbe Masse. In diesem Fall müssen bei der Analytik weitere Methoden herangezogen werden. In den meisten Fällen besitzen die Nebenprodukte jedoch andere Massen als die Hauptprodukte, wodurch sich, zusammen mit einer eindeutigen Charakterisierung des löslichen Oligophenylen-vorläufers, eine genaue Aussage über die chemische Struktur des cyclodehydrierten Produktes machen lässt.

2.5.1 Versuche zur Optimierung der Synthese großer PAKs an $C_{222}H_{42}$ (**120**)

Wie schon in Kapitel 2.2.3 erwähnt, wurde die Synthese dieser Verbindung, **120**, bereits von J. D. Brand im Rahmen seiner Dissertation behandelt.¹³⁹ In Kapitel 2.2.3 wurde auch die Möglichkeit dargestellt, das in der Cyclodehydrierung verwendete Oligophenylen **93c** sowohl über eine Cyclotrimerisierung als auch über den Weg der Dendrimersynthese herzustellen, wie er in dieser Arbeit beschrieben ist. Die chemische Struktur von **93c** konnte durch ^{13}C und 1H -NMR-Spektroskopie einwandfrei nachgewiesen werden.



Schema 25: Cyclodehydrierung des Oligophenylen zum polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff **120**.

Die Herausforderung bestand bei diesem Molekül in seiner Größe. Bei der Einebnung müssen 54 neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden, d.h. 108 von 150 Wasserstoffatomen müssen entfernt werden. Da eine Auftrennung von Produktgemischen

nahezu unmöglich ist, muss die Reaktion quantitativ verlaufen. Sollte die Bildung jeder Bindung mit einer Ausbeute von „nur“ 99 % erfolgen, läge die Gesamtausbeute bei $0,99^{54} \times 100 \% = 58 \%$.

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.¹³⁹ Dieses Phänomen war auch bereits vorher beobachtet worden. Bei der Verwendung von Kupfer(II)triflat trat dies jedoch nur selten ein.^{127,213} Im Fall von C₂₂₂H₄₂ (**120**) konnte keine der Methoden die Bildung von Nebenprodukten vollständig verhindern. Auch war es nicht möglich festzustellen, ob es sich dabei um Teilcyclisate oder nur um chloriertes Hauptprodukt handelte. Die Behandlung der Proben mit *tert*-Butyllithium, die M. Müller bei kleineren Scheiben erfolgreich angewendet hatte,²¹³ zeigte hier keine Verbesserung, sondern im Gegenteil die Bildung weiterer Nebenprodukte.¹³⁹

Aus diesem Grund wurde versucht, die Reaktionsbedingungen erneut zu variieren und das Aluminiumchlorid, welches die Chlorierung hervorgerufen hatte, zu ersetzen. Der eigentliche Mechanismus der Cyclodehydrierungs-Reaktion ist nicht bekannt. Wie Eingangs erwähnt, hat es sich aber herausgestellt, dass die Präsenz einer Lewisäure notwendig ist.²⁰⁶ Daher wurde versucht, Aluminiumchlorid durch das Bromid zu ersetzen. Alle anderen Reaktionsbedingungen wurden beibehalten: das heißt, das Kupfer(II)triflat wurde im Vakuum ausgeheizt, Aluminiumbromid im Argongegenstrom zugegeben und das Gemisch in Schwefelkohlenstoff aufgeschlemmt. Sodann wurde das Oligophenylen, hier **93c**, ebenfalls in etwas Schwefelkohlenstoff gelöst, langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf 30 °C erwärmt. Anhand der Farbänderung von hell nach dunkelgrau war zu erkennen, dass die Oxidierung sofort eingesetzt hatte. Die massenspektrometrische Analyse einer Probe nach 30 min. zeigte, dass es zu einer erheblichen Halogenierung gekommen war, stärker als bei der Verwendung von Aluminiumchlorid. Außerdem bewirkten die drastischen Oxidationsbedingungen die Kupplung einiger Oligophenylene und deren Fragmente miteinander, so dass es im Ganzen zu einem Gemisch aus bromierten Teilcyclisaten kam, die teilweise miteinander verknüpft waren.

Die zweite Möglichkeit bestand in der Verwendung von Aluminiumfluorid oder Aluminiumtriflat. Es war aber unter diesen Umständen kein Umsatz festzustellen. Dies war zu erwarten, da beide Chemikalien nur eine sehr geringe Lewisacidität besitzen. Es war daher naheliegend, Bortribromid einzusetzen. Aber auch hier zeigte sich schnell, dass selbst bei erhöhten Temperaturen keine Oxidation eintrat. Daraus lässt sich schließen, dass bei

oxidativen Cyclodehydrierungen die Präsenz einer relativ starken Lewisäure unabdingbar ist.

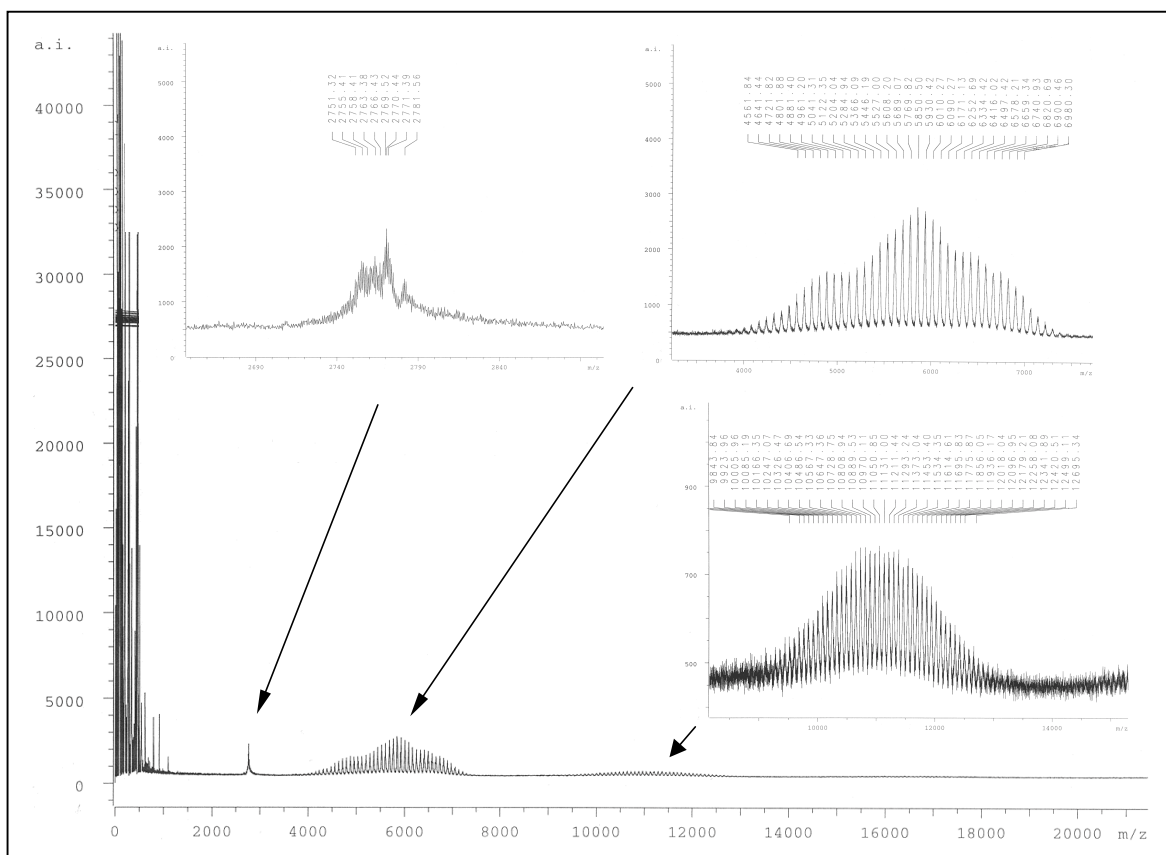


Abbildung 46: MALDI-ToF-Massenspektrum der Umsetzung von **93c** mit $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ und AlBr_3 . Neben verschiedenen Teilcyclisaten sind auch Nebenprodukte zu erkennen, die aus der Kupplung verschiedener bromierter Fragmente und Teilcyclisate stammen. Eine nennenswerte Menge von **120** ist jedoch nicht zu erkennen.

Eine weitere Möglichkeit, PAKs mit bis zu 132 Kohlenstoffatomen herzustellen, ist die Verwendung von Eisen(III)chlorid als Oxidationsmittel. Wie J. D. Brand zeigen konnte, führt die Verwendung dieses Oxidationsmittels auch bei **93c** nicht zu chlorierten Produkten.¹³⁹ Auf der anderen Seite kann aber auch keine Bildung des PAKs **120** festgestellt werden. Bei einem erneuten Versuch, **93c** mit Eisen(III)chlorid zu oxidieren, wurde die Reaktion im Ultraschallbad durchgeführt. Auf diese Weise sollte versucht werden, die Teilcyclisate, die sich vorzeitig - vermutlich durch Ausfällung - der Reaktion entzogen, wieder mit Oxidationsmittel in Kontakt zu bringen. Wie das untere Massenspektrum in Abbildung 47 zeigt, wurden aber auch unter diesen Bedingungen nur Teilcyclisate gebildet. Daher kann man davon ausgehen, dass Eisen(III)chlorid für die vollständige Planarisierung von **93c** zu schwach ist. Da es aber auch zu keinen Chlorierungen kommt, wurde versucht, die Oxidation in Gegenwart von Eisen(III) und Kupfer(II) durchzuführen. Dazu wurden erneut Kupfer(II)triflat ausgeheizt und in

Schwefelkohlenstoff aufgeschlemmt. Dieser Lösung wurde **93c** zugegeben. Wie zu erwarten, begann die Reaktion dabei noch nicht. Erst durch Zugabe von Eisen(III)chlorid in etwas Nitromethan setzte die Oxidation ein. Die massenspektrometrische Analyse zeigte, dass es auch in diesem Fall zu Chlorierungen kam.

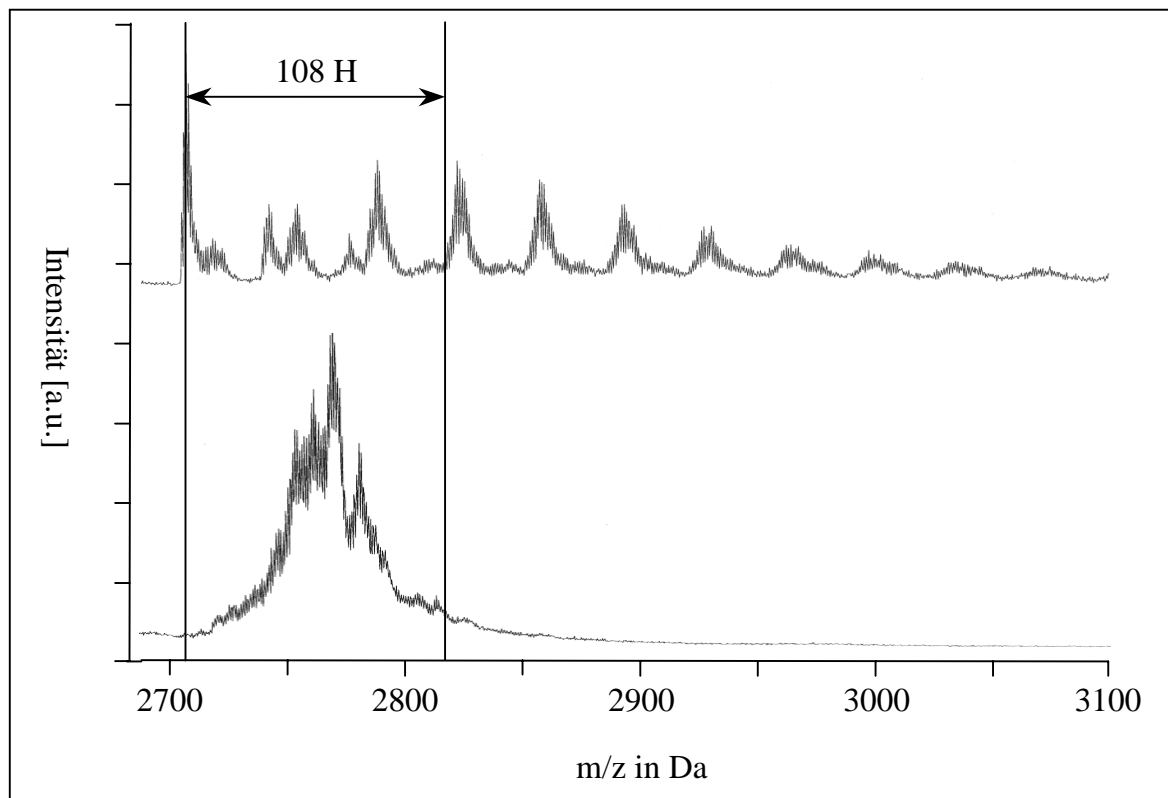


Abbildung 47: Massenspektren der Umsetzung von **93c** mit reinem FeCl_3 (unten) und einem Gemisch aus FeCl_3 und $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (oben). Im oberen Fall zeigt das Spektrum als Hauptprodukt **120** neben verschiedenen chlorierten Nebenprodukten. Im unteren Fall sind nur Teilcyclisate zu erkennen. Die Linien geben die Lage der Signale von **93c** und **120** wieder.

Bei dem Versuch, die Planarisierung des Moleküls unter denselben Bedingungen wie J. D. Brand durchzuführen,¹³⁹ wurde dieses mal ein stärker chloriertes Produkt erhalten (Abbildung 47, oberes Spektrum). Dies liegt wahrscheinlich am großen Einfluss von Wasserspuren im Reaktionsgemisch. Anzeichen dafür, wie empfindlich die Cyclodehydrierung auf leichte Veränderungen in den Reaktionsbedingungen reagiert, zeigen sich auch in den Ergebnissen von J. D. Brand.^{139,215} Dort wurde durch den Vergleich von verschiedenen Spektren ausgeführt, dass die Menge der Nebenprodukte bei längeren Reaktionszeiten zunimmt. Wie im folgenden Kapitel (2.5.2) aber dargelegt wird, kommt es bei der Cyclodehydrierung von großen PAKs durch eine Verlängerung der Reaktionszeiten zu keiner Erhöhung der Nebenprodukte. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich dadurch erklären, dass die Spektren, die J. D. Brand verwendete, von Produkten aus verschiedenen

Ansätzen stammten. Diese Ergebnisse zeigen daher nicht den Einfluss der Reaktionszeit, sondern demonstrieren, wie subtil die Balance zwischen der Bildung des gewünschten Produktes und von Nebenprodukten ist.

Aussagen über das Mengenverhältnis von Neben- und Hauptprodukt kann man durch die Signale eines Massenspektrums pauschal nicht erhalten, da die relativen Intensitäten nicht nur von der Zusammensetzung des Produktgemisches, sondern auch von der Desorptions- und Ionisierungswahrscheinlichkeit der einzelnen Verbindungen abhängen. Zur Quantifizierung im Fall von **120** und seinen Teilcyclisaten führte L. Przybilla einige Messungen an 1:1-Gemischen von unterschiedlichen Proben durch.²¹⁴ Im Spektrum der ersten verwendeten Probe waren neben dem Signal von **120** nur wenig weitere Produkte zu erkennen. Bei der Zweiten handelte es sich um die Probe, die aus der Reaktion mit Eisen(III)chlorid stammte. In diesem Fall zeigte das Spektrum nur Teilcyclisate. Als Dritte wurde der Oligophenylenvorläufer **93c** eingesetzt. Wie die Spektren der Gemische zeigten, waren die Signale der Teilcyclisate und des Oligophenylen im Vergleich zu **120** um ein vielfaches intensiver (285-mal), als es bei einer 1:1-Mischung zu erwarten wäre. Es gelang L. Przybilla zu zeigen, dass die relative Signalintensität mit zunehmender Cyclisierung abnahm. Mit Hilfe dieser Ergebnisse erfolgte eine erneute Untersuchung der Probe von J. D. Brand, welche die wenigsten Nebenprodukte aufwies. Teilte man die Signalintensität der Nebenprodukte durch 285, ergab sich für **120** eine Reinheit von 99%. Da es sich bei den vorhandenen Nebenprodukten dieser Probe aber nicht um dieselben handelte, die in den Versuchen mit Eisen(III)chlorid gefunden wurden, konnte dieser Wert nur als Näherungswert betrachtet werden.^{139,214,215} Er zeigte aber deutlich, dass die Intensitäten der Teilcyclisate in den Spektren um ein vielfaches höher waren, als es ihrer Konzentration in den Produktgemischen entsprochen hätte. Daraus kann man schließen, dass die Proben eine höhere Reinheit besaßen, als dies die Signalintensitäten im Massenspektrum vermuten ließen.

Wie bereits erwähnt, war eine Wiederholung dieser Reaktion nicht möglich. Bei dem oberen Spektrum in Abbildung 47 kann man allerdings Folgendes feststellen: Die Intensität des Signals des Hauptproduktes ist immer noch um ein Vielfaches höher als die der halogenfreien Teilcyclisate. Bei den chlorierten Serien dieser beiden Verbindungen ist jedoch das Gegenteil der Fall, auch wenn der Intensitätsunterschied zwischen den Signalen geringer ist. Zusammen mit den oben beschriebenen Quantifizierungs-Ergebnissen kann man nicht nur schließen, dass die Menge der vorhandenen Teilcyclisate viel geringer ist als die Spektren vermuten lassen, sondern auch, dass die Teilcyclisate bevorzugt in der

chlorierten Form vorliegen. Dies weist darauf hin, dass die Chlorierung eines Teilcyclisates die weitere Oxidation zum vollkommen geschlossenen Produkt erschwert oder gar verhindert. Vermutlich ist die Knüpfung der 52 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ein kontinuierlicher Prozess, der durch die Chlorierung unterbrochen wird. Da das Teilcyclisat aber bereits unlöslich ist, wird ein erneuter Beginn der Reaktion sehr erschwert. Hinzu kommt eine Beobachtung, die bei HBCs gemacht wurde. Eine Substitution des Vorläufers mit Halogenen - wie mit Heteroatomen generell - erschwert die Cyclodehydrierung, grundsätzlich war sie bei HBCs jedoch möglich.¹³⁹

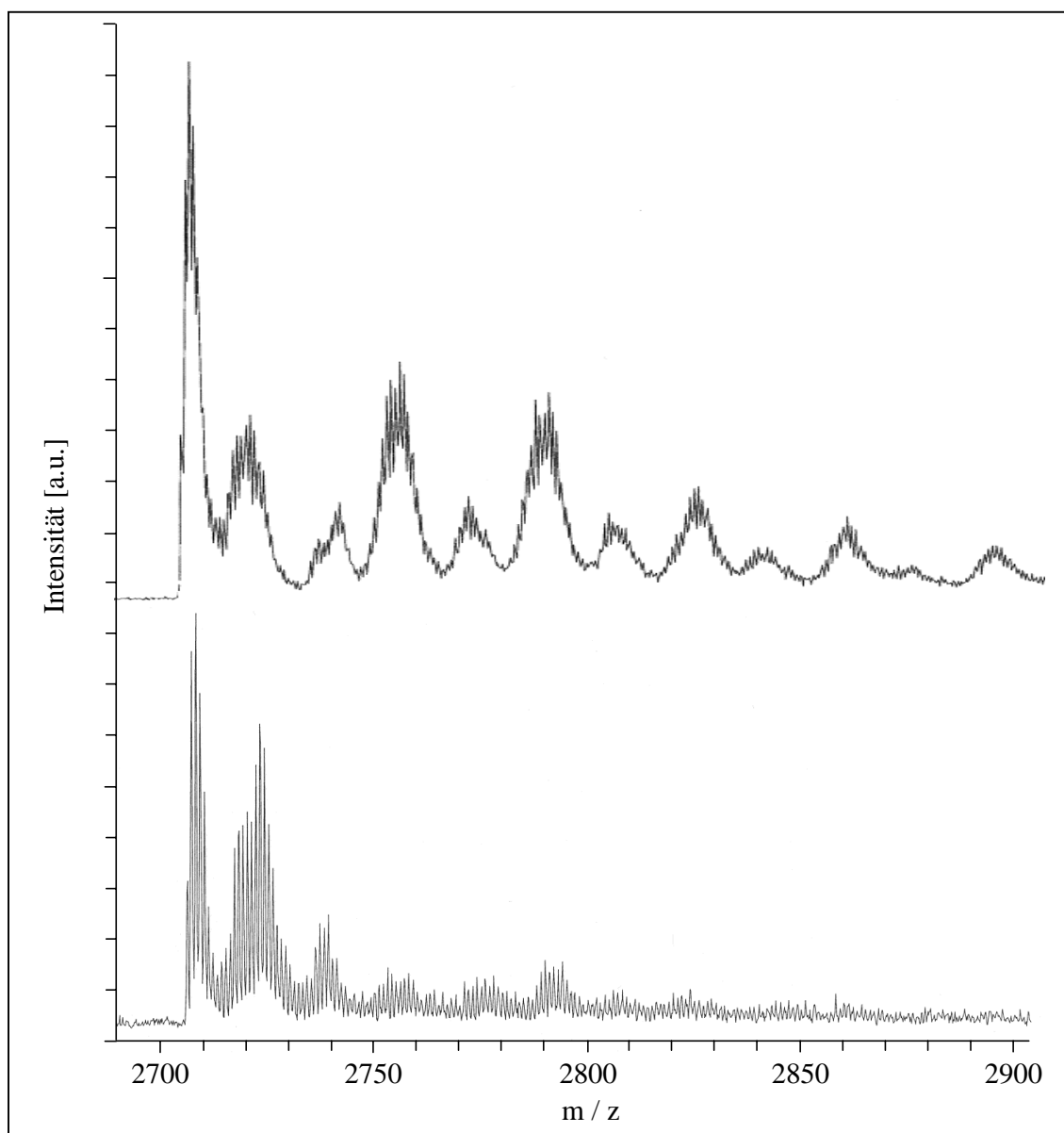
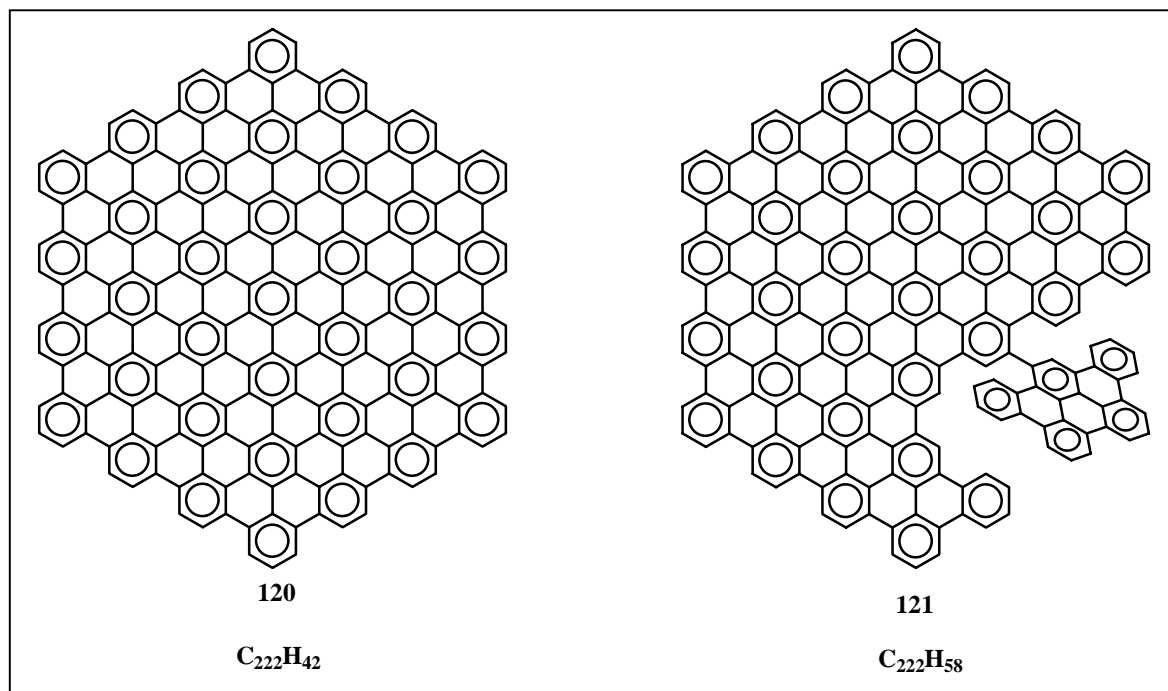


Abbildung 48: Vergleich der Massenspektren von **120** vor (oben) und nach (unten) der Behandlung mit einer K / Na Schmelze. Die Reduktion der chlorierten Nebenprodukte sowie die Zunahme an **121** sind deutlich zu sehen.

Da es nicht möglich war, die Oxidation von **93c** zu **120** ohne halogenierte Nebenprodukte durchzuführen,¹³⁹ wurde versucht, das Produktgemisch zu enthalogenieren. Bei kleineren PAKs konnte hierzu *tert*-Butyllithium verwendet werden,²¹³ bei **120** hatte diese Methode aber keinen Erfolg.¹³⁹ Daher wurde diesmal eine Kalium / Natrium Schmelze in trockenem Tetrahydrofuran präpariert und das Mischprodukt eine Woche lang darin gerührt. Wie der Vergleich der beiden Massenspektren in Abbildung 48 vor und nach der reduktiven Behandlung zeigt, konnte die Anzahl der Chlorierungen erheblich vermindert werden. Das Spektrum, das nach der reduktiven Behandlung aufgenommen wurde, weist aber auch eine deutliche Erhöhung der relativen Intensität der Signale auf, die auf die Teilcyclisate zurückzuführen sind. Dadurch bestätigte sich die Vermutung, dass die Teilcyclisate hauptsächlich in der chlorierten Form vorgelegen hatten. Da ihre Signale aber intensiver sind, als es ihrer Konzentration im Produktgemisch entspricht, wird die Menge an Nebenprodukten kaum mehr als 10 % betragen, wenn die zuvor beschriebene Überbetonung der Nebenprodukte zu Grunde gelegt wird. Bemerkenswert an dieser Stelle sind auch die Integrale der einzelnen Signale vor und nach der De-chlorierung. Der Vergleich zwischen den Integralsummen aller vollständig cyclisierten Produkte - chloriert und chlorfrei - und den Summen aller Teilcyclisate - chloriert und chlorfrei - vor und nach der De-chlorierung zeigt, dass die Signale der chlorierten Produkte intensiver sind als die der chlorfreien. Das Verhältnis liegt in der Größenordnung von 2:1. Aber auch wenn man die Intensitäten der Signale, die von den chlorierten Produkten herrühren halbiert, zeigt sich, dass vor der Behandlung mit K / Na die Teilcyclisate hauptsächlich in der chlorierten Form vorlagen.

Das am stärksten vertretene Teilcyclisat liegt 16 Da über dem Hauptprodukt. Ein Vergleich mit den anderen Massenspektren von **120** zeigt, dass dieses Produkt in allen Fällen am stärksten vertreten ist. L. Przybilla stellte im Hinblick auf das Vorkommen von Teilcyclisaten fest, dass die Signale der Nebenprodukte in vier Serien eingeteilt werden konnten.²¹⁵ Die Signale der einzelnen Serien lagen 34 Da auseinander. Dem entnahm L. Przybilla, dass die Bildung der Serien auf die fortschreitende Chlorierung verschiedener Produkte zurückzuführen ist. Es handelte sich um das Hauptprodukt **120** sowie um verschiedene Teilcyclisate. Bei dem Vergleich der Spektren fiel vor allem das Produkt mit einer um 16 Da über dem Hauptprodukt liegenden Masse auf. Dies entspricht acht nicht geschlossenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Da es neben dem Hauptprodukt in

allen Spektren am intensivsten vertreten war, lässt sich folgern, dass es sich hierbei um ein vergleichsweise stabiles Nebenprodukt handeln muss.



Schema 26: Darstellung des perfekten PAK **120** sowie des vermuteten Nebenproduktes **121**, bei dem ein Zweig nicht eingeebnet ist.

Die Anzahl der möglichen Isomere, bei denen acht Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen nicht geknüpft sind, ist relativ hoch. Jedoch können alle Variationen ausgeschlossen werden, bei denen es zu intramolekularen Spannungen kommt. Es bleibt daher die Möglichkeit, dass einige der äußeren Phenylringe nicht eingeebnet sind, oder verschoben wurden oder dass ein ganzer Bereich des Moleküls intern eingeebnet ist, aber mit dem restlichen Molekül nur durch eine der im Vorläufer bereits vorhandenen Bindungen verknüpft ist. Wie man den chemischen Strukturen von **93c** und **120** entnehmen kann, müssen entweder sechs, sieben oder acht periphere Phenylringe nicht eingeebnet worden sein, um einen Unterschied von 16 Da zu erhalten. Dies sind die einzigen drei Möglichkeiten acht Bindungen nicht zu schließen. Man kann aber kaum erwarten, dass immer genau sechs, sieben oder acht Ringe an der Reaktion nicht teilnehmen. In diesem Fall müsste es zu einer viel breiteren Verteilung kommen, was an einer Reihe von Signalen mit einer Massendifferenz von 2 Da bis ca. 30 Da zum Hauptprodukt im Massenspektrum erkennbar wäre. Daraus lässt sich ableiten, dass es sich bei dem nicht eingeebneten Bereich um einen zusammenhängenden Teil des Moleküls handelt. Berücksichtigt man, dass der Oligophenylenvorläufer **93c** ein Dendrimer mit einem Kern und verschiedenen Zweigen ist, so lässt sich daraus schließen, dass es sich bei dem Teilcyclisat um **121** handelt. Bei

dieser Verbindung sind alle sechs Zweige intern cyclodehydriert worden und fünf der sechs dehydrierten Zweige miteinander verbunden. Wenn, wie in Schema 26 gezeigt, einer dieser Zweige an der Einebnung nicht teilnimmt, bleiben genau acht Bindungen offen. Das erklärt den Unterschied von sechzehn Wasserstoffatomen oder 16 Da.

Die Tatsache, dass gerade dieses Nebenprodukt gebildet wird, spricht dafür, dass bei der Cyclodehydrierung zuerst die einzelnen Zweige und der Kern kleinere PAKs bilden, die dann miteinander verknüpft werden.

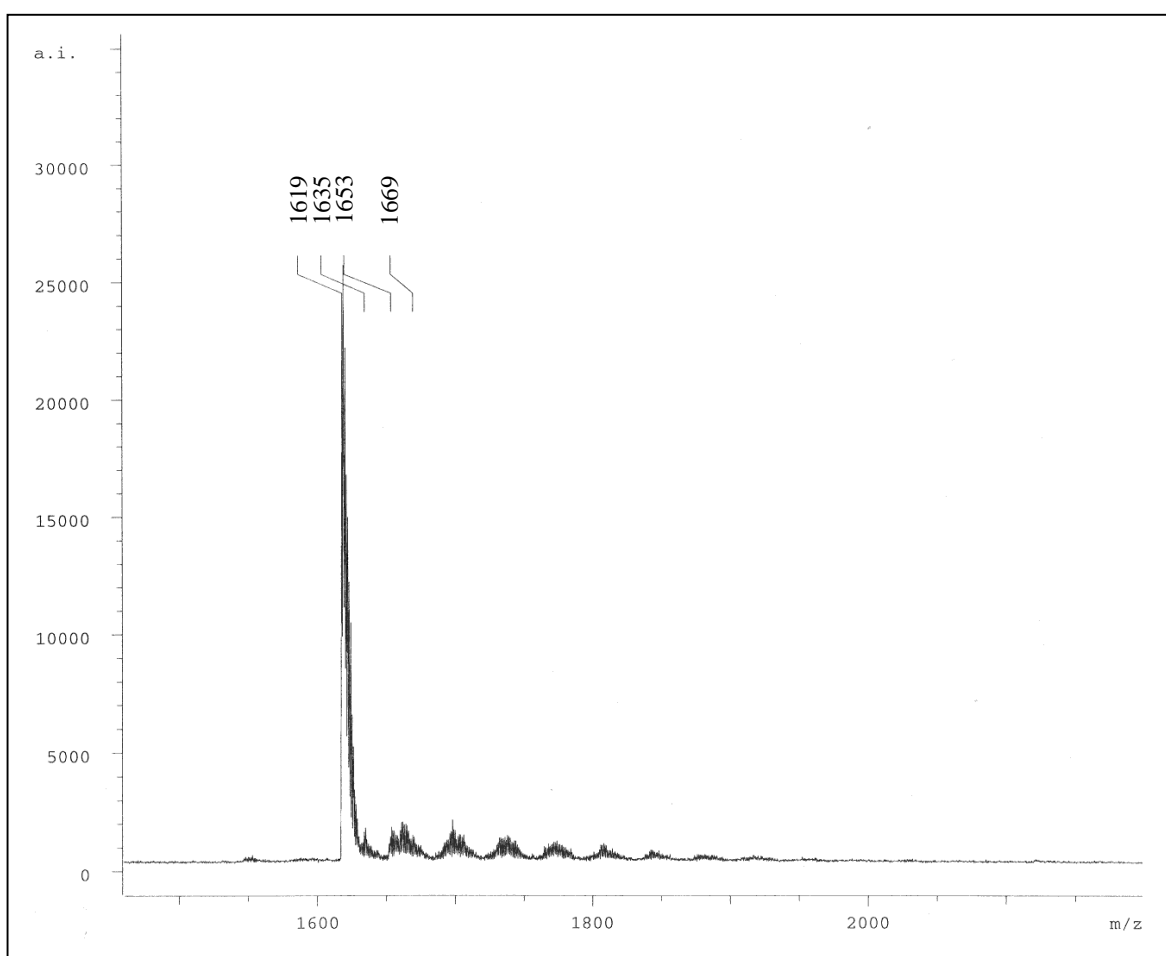
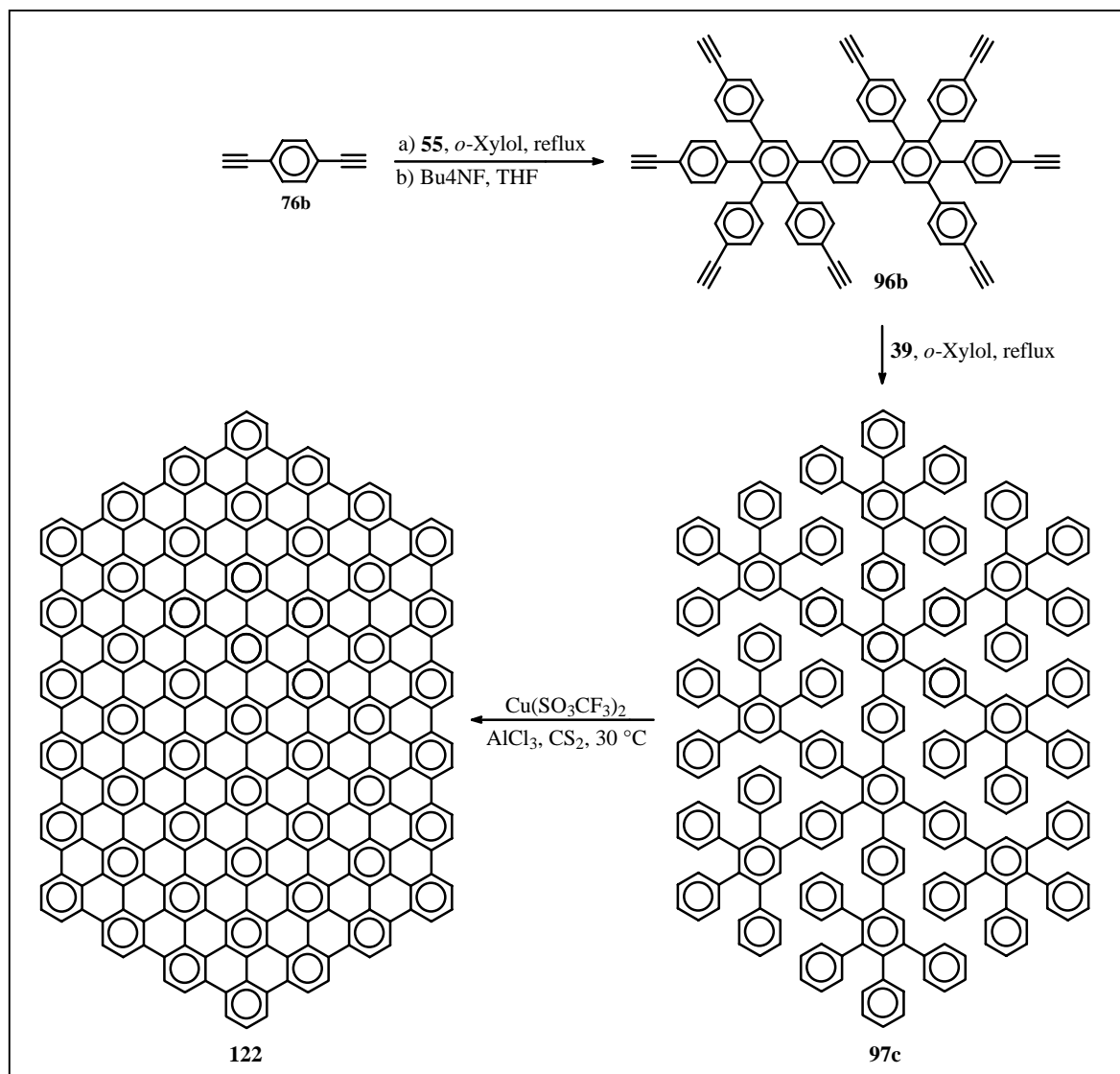


Abbildung 49: MALDI-ToF-Massenspektrum von **107**. Auch hier sind sowohl das Teilcyclisat mit einem nicht eingeebneten Zweig sowie die Chlorierungen beider Kohlenwasserstoffe zu erkennen.

Eine weitere Bestätigung dieser Annahmen findet sich im Spektrum des bereits von F. Morgenroth aus Biph-G1-A₂B-uns. (**34c**) hergestellten PAKs **107**, das nun auch nach der neuen Methode der Probenvorbereitung aufgenommen worden war. Genau wie bei **120** ließen sich im MALDI-ToF-Massenspektrum nun die Serien an chlorierten Produkten sowie deren Ausgangsmaterialien erkennen. Auch hier ist die Serie 16 Da oberhalb der des Hauptproduktes erkennbar. **34c** besteht aus denselben Zweigen wie HPB-G1-A₂B-uns.

(92c), die lediglich um einen anderen Kern angeordnet sind. Dieser Befund untermauert die These des nicht eingebneten Zweiges.

2.5.2 Versuche zur Synthese des PAKs C₃₀₆H₅₀ (122)



Schema 27: Synthese des PAKs **122**. Es handelt sich hierbei um die eingebnete zweite Generation des Dendrimers, das ausgehend von einem 1,4-substituierten Benzol als Kern, mit dem A₄B-Baustein **60** hergestellt wurde.

Bei der Synthese der Polyphenylen-Dendrimere ergaben sich mehrere Oligophenylene, die als Vorläufer von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen angesehen werden können. Neben den bereits oben genannten Molekülen gehört auch **97c** zu den Verbindungen, die alle erwähnten Kriterien - weder Überlappung von Benzolringen noch Bildung von Rotationsisomeren - erfüllen. Ferner ist **97c** das einzige Oligophenylene,

dessen Synthese auf dem A₄B-Baustein beruht und das bei der Herstellung von PAKs verwendet wurde.

Die Synthese dieses Vorläufers erfolgte ausgehend von **96b**, das achtmal mit Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) umgesetzt wurde. Genau wie bei **34c** und **93c** handelt es sich auch bei diesem Molekül um eine Struktur, die auf Grund des dendritischen Gerüsts (bis auf den Kern) ausschließlich aus Tetraphenylbenzoleinheiten aufgebaut ist. In diesem Fall sind es zehn solcher Einheiten. Der Kern bildet keine eigene PAK-Einheit wie im Fall von **93c**, kann jedoch ähnlich wie bei **34c** mit einem der Tetraphenylbenzole ein Pentaphenylbenzol bilden. Dies alles weist darauf hin, dass die oxidative Dehydrierung dieses Oligophenylens zu einem PAK mit 306 Kohlenstoffatomen generell möglich sein sollte.

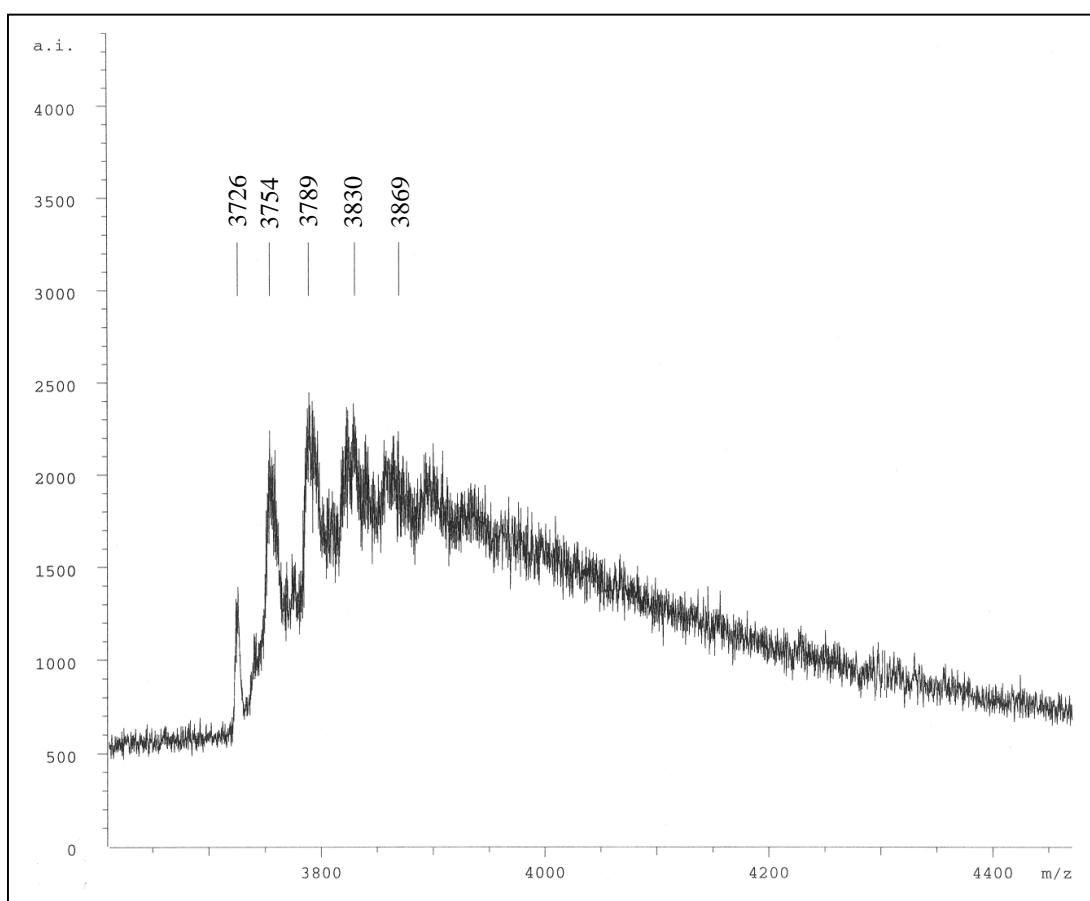


Abbildung 50: MALDI-ToF-Massenspektrum der Planarisierung des Oligophenylens **97c**. Das Signal des PAKs **122** ist deutlich am linken Rand des Spektrums zu erkennen. Das Produktgemisch besteht jedoch hauptsächlich aus dem mehrfach chlorierten PAK.

Auf Grund der Ergebnisse der Cyclodehydrierung von **93c** zu **120** wurde versucht, **97c** mit einem dreifachen Überschuss Kupfer(II)triflat und Aluminiumchlorid (pro zu entfernendem Wasserstoffatom) in 30 °C warmem Schwefelkohlenstoff umzusetzen. Das Kupfer(II)triflat wurde vorher im Vakuum durch Erhitzen getrocknet. In diesem Fall

mussten 156 Wasserstoffatome selektiv entfernt und somit 78 neue intramolekulare Bindungen geknüpft werden. Bei der massenspektroskopischen Analyse des Produktes war die Bildung von **122**, das eine Masse von 3726 Da hat, deutlich sichtbar. Es war ebenfalls ersichtlich, dass sich der Trend zu Chlorierungen fortsetzte. Im Produktgemisch scheint **122** nicht mehr das Hauptprodukt darzustellen und ist nur noch als kleineres Signal am linken Rand des Spektrums erkennbar. Das intensivste Signal rührt diesmal von mehrfach chlorierten Produkten her. Die überlappenden Isotopenverteilungen der verschiedenen Nebenprodukte verhindern die Unterscheidung zwischen Teilcyclisaten und Chlorierungen des eigentlichen PAKs **122**. Es lässt sich daher auch nicht schließen, welches Produkt dem intensivsten Signal tatsächlich zu Grunde liegt. Eindeutig ist hingegen, dass es sich bei der herausragenden Gruppe von verbreiterten Signalen im Abstand von ca. 35 Da um chlorierte PAKs handelt.

Da man bei den Signalen der chlorierten Produkte nicht eindeutig sagen kann, zu welchen Cyclisaten sie gehören, ist eine Aussage über die relativen Mengen der einzelnen Nebenprodukte schwierig. Vergleicht man aber das Integral der gesamten Nebenprodukte mit dem des Hauptproduktes und berücksichtigt man die in Kapitel 2.5.1 eingeführten Faktoren bezüglich der relativen Intensitäten verschieden stark cyclodehydrierter und chlorierter Produkte, zeigt sich, dass in dieser Reaktion hauptsächlich Nebenprodukte entstanden sind.

Interessant ist auch der Vergleich der beiden Proben, die nach zwei Stunden bzw. einem Tag genommen wurden. Zwischen beiden Spektren besteht kaum ein Unterschied. Die erkennbaren Veränderungen der Intensitäten liegen im Bereich der Messgenauigkeit der MALDI-Methode; das heißt, dass nicht nur die eigentliche Planarisierung relativ schnell beendet ist, sondern auch, dass es in diesem Fall schon binnen kurzer Zeit zu Halogenierungen kommt. Wie in Kapitel 2.5.1 bereits erwähnt, hatte J. D. Brand bei $C_{222}H_{42}$ (**120**) versucht, den Einfluss der Reaktionszeit auf die Anzahl und Menge der Nebenprodukte festzustellen. Er fand dabei heraus, dass die Menge an Chlorierungen mit längeren Reaktionszeiten deutlich zunimmt.¹³⁹ Bedenkt man, dass es sich sowohl bei **120** als auch bei **122** um große, unlösliche PAKs des Clar-Typs handelt, ist dieser Unterschied erstaunlich. Die Erklärung liegt darin, dass J. D. Brand mehrere Ansätze dazu benutzte, um dieses Verhalten zu studieren. Wie jedoch in Kapitel 2.5.1 dargelegt, hat die Qualität der Lewissäure und des Oxidationsmittels einen erheblichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Daher ist die Zunahme an Nebenprodukten auch im Fall von **120** nicht durch

längere Reaktionszeiten, sondern durch kleinere Unterschiede in den sonstigen Reaktionsbedingungen, wie verbliebene Spuren von Wasser etc. zu erklären. Dies zeigte sich auch darin, dass die Zunahme sich nicht auf die Chlorierungen beschränkte, sondern auch die Menge an Teilcyclisaten zunahm. Bei der Cyclodehydrierung anderer PAKs hatte sich jedoch gezeigt, dass diese Reaktion nicht reversibel ist. Somit können die unterschiedlichen Produktgemische nicht aus längeren Reaktionszeiten herrühren. Um die Chlorierungen von **122** zu reduzieren, wurde versucht, die Reaktion bei Raumtemperatur durchzuführen. Wie in Abbildung 51 zu erkennen ist, trat der umgekehrte Effekt ein; d.h. es kam zu einer etwas intensiveren Chlorierung.

Eine weitere Möglichkeit, die Reaktionsbedingungen zu verändern, bestand in der erneuten Verwendung von Eisen(III)chlorid als Oxidationsmittel. Hierbei wurde **97c** in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit Eisen(III)chlorid in Nitromethan versetzt. Für jede zu knüpfende Bindung wurde ein sechsfacher Überschuss des Oxidationsmittels verwendet. Wie das Massenspektrum in Abbildung 51 zeigt, konnte nach einwöchiger Reaktion **122** tatsächlich auf diese Weise hergestellt werden. Das Spektrum zeigte aber auch hier, dass die Signale der chlorierten Produkte am intensivsten waren. Man konnte außerdem zwei Nebenprodukte erkennen, bei denen es sich um Teilcyclisate handelte, sowie zwei getrennte Gruppen von Signalen, die aus der Chlorierung von **122** und der Teilcyclisate stammten. Auf Grund des sehr großen Unterschiedes zwischen den Signalen von **122** und seinen chlorierten Derivaten konnte man - auch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die chlorierten Produkte ungefähr doppelt so gut desorbiert und ionisiert werden wie die chlorfreien Moleküle (siehe Kapitel 2.5.1) - schließen, dass **122** im Wesentlichen in der chlorierten Form vorlag. Ob es sich bei den chlorierten Produkten überwiegend um Derivate der Teilcyclisate oder des Vollcyclisats handelte, ließ sich anhand des Spektrums nicht eindeutig sagen. Der Abstand zwischen den Teilcyclisaten und dem Hauptprodukt betrug über 28 Da. Es muss sich daher um ein anderes Teilcyclisat handeln als ein nicht-eingebneter Zweig wie im Fall von **120** und **121**. Durch die Vielzahl an möglichen Strukturen, die zu einem solchen Unterschied in den molekularen Massen führen, kann aber keine eindeutige Zuweisung vorgenommen werden. Bemerkenswert ist allerdings, dass es überhaupt zur Bildung von **122** kam, da die Umsetzung des kleineren Oligophenylen **93c** mit Eisen(III)chlorid nur zu scheinbar chlorfreien Teilcyclisaten, aber nicht zu $C_{222}H_{42}$ (**120**) führte.

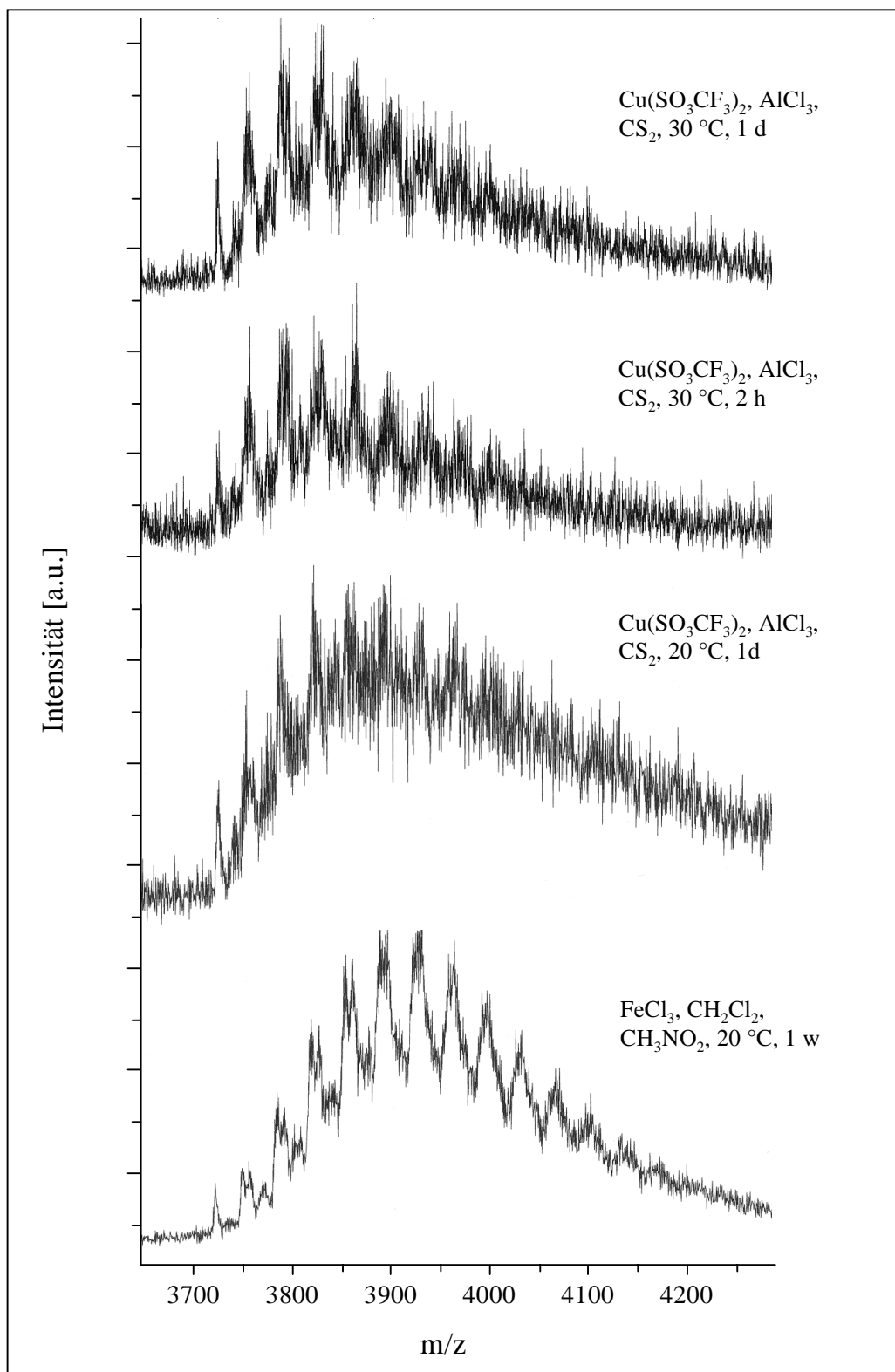


Abbildung 51: Vergleich der verschiedenen Versuche **122** herzustellen. Vor allem das unterste Spektrum zeigt eine so hohe Auflösung, dass deutlich ein Teilcyclisat ca. 16 Da. oberhalb von **122** zu sehen ist. Hinzu kommen noch zwei Gruppen von Signalen, die durch die Chlorierung dieser beiden Produkte entstanden sind.

Auch im Fall von **122** lag es nahe, das chlorierte Mischprodukt mit einer Kalium / Natriumschmelze nachzubehandeln. Hierzu wurden etwas Kalium und Natrium in destilliertem THF gerührt, bis die Schmelze entstanden war, und sodann ca. 50 mg des Mischproduktes zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine Woche lang gerührt und die Reaktion durch Zugabe von *iso*-Propanol beendet. Die Untersuchung des Produktes ergab, wie Abbildung 52 zeigt, dass tatsächlich eine Reaktion stattgefunden hat. Signale sind jetzt nur noch im Bereich zwischen 3220 Da und 3770 Da vorhanden, während vorher Signale bei über 4000 Da noch gut erkennbar waren.

Dies zeigt deutlich, dass das Reaktionsgemisch stark dechloriert wurde. Allerdings hat sich die Intensität des Signals 16 Da über dem Hauptprodukt stark erhöht. Dies entspricht dem nicht eingeebneten Zweig, analog dem Fall von **120** und **121**. Es handelt sich in diesem Fall jedoch auf Grund der Symmetrie von **122** um zwei verschiedene Isomere. Das verbreiterte Signal zwischen 3750 Da und 3770 Da weist auf die Anwesenheit weiterer Teilcyclisate sowie möglicherweise monochlorierter Nebenprodukte hin.

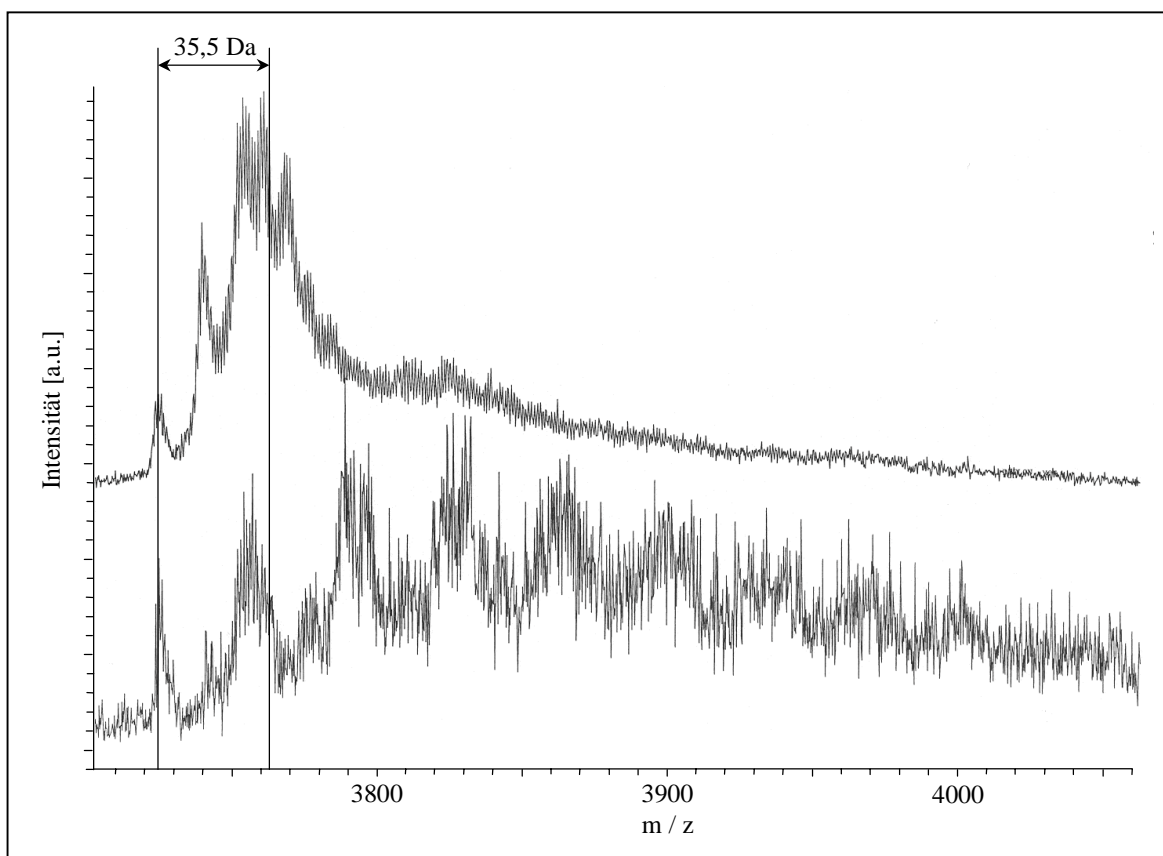


Abbildung 52: Das obere Massenspektrum zeigt C₃₀₆ (**122**) nach der Behandlung mit einer K / Na Schmelze, das untere vor der Behandlung. Die Reduzierung der Chlorierungen ist deutlich zu erkennen.

Zusammenfassend kann daher festgestellt werden, dass die Methode der oxidativen Cyclodehydrierung bei der Synthese von Aromaten mit 222 oder mehr Kohlenstoffatomen an ihre Grenzen stößt. Um ein sauberes Produkt zu erhalten, muss die Reaktion ohne Bildung von Nebenprodukten ablaufen, da Haupt- und Nebenprodukte nicht aufgetrennt werden können. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine von Nebenprodukten freie Cyclodehydrierung nicht reproduzierbar ist. Die Gemische weisen neben den gewünschten PAKs größere Mengen an Teilcyclisaten sowie die chlorierten Derivate dieser Verbindungen auf. Es ist allerdings bemerkenswert, dass $C_{306}H_{50}$ (**122**) in den Reaktionsgemischen überhaupt vorlag. Bei der Betrachtung der Massenspektren muss außerdem bedacht werden, dass Teilcyclisate und chlorierte Nebenprodukte bei der verwendeten MALDI-Methode besser desorbiert werden und die Intensitäten der entsprechenden Signale im Spektrum daher im Verhältnis zum Hauptprodukt zu hoch sind. Das bedeutet, die erwünschten PAKs waren in den Probengemischen stärker vertreten, als die Massenspektren auf den ersten Blick vermuten ließen. Es ist auch erwähnenswert, dass Oligomerisierungen der PAKs während der Reaktion keine nennenswerte Rolle zu spielen scheinen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die bei der Cyclodehydrierung entstandenen unlöslichen Produktgemische mittels Kalium / Natriumschmelze nachträglich nahezu vollständig enthalogeniert werden können. Aus dem Vergleich der Spektren vor und nach der reduktiven Behandlung konnte geschlossen werden, dass die chlorierten Derivate größenordnungsmäßig einen um Faktor Zwei intensivere Signale lieferten als ihre halogenfreien Analoga und deshalb im Massenspektrum überbetont waren.

2.6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist synthetisch orientiert und behandelt im Wesentlichen den Aufbau neuer Polyphenylen-Dendrimere durch die Anwendung wiederholter Diels-Alder- und Desilylierungs-Reaktionen. Die Arbeit gliedert sich dabei in mehrere Teile, in denen die Synthese der einzelnen Bausteine, die Synthese der verschiedenen Dendrimere sowie deren Charakterisierung diskutiert werden. Im letzten Kapitel wird die oxidative Cyclodehydrierung von einigen geeigneten Dendrimeren zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben.

Der erste Teil behandelt die Synthese der verwendeten Verzweigungsbausteine und Kerne. Aufbauend auf dem bereits von F. Morgenroth verwendeten 3,4-Di-[4-(tri-*iso*-propylsilyl)ethinyl]phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**33**) wird durch Tri-*iso*-propylsilylethinylsubstitution der beiden Phenylringe in den Positionen 2 und 5 ein neuer A₄B-Baustein **60** dargestellt, bei dem es sich um den ersten in der Dendrimersynthese verwendeten Baustein handelt, der die Multiplizität „vier“ besitzt. Des Weiteren handelt es sich um die höchste Verzweigungsrate, die bisher in der Synthese von Kohlenwasserstoffdendrimeren verwendet wurde.

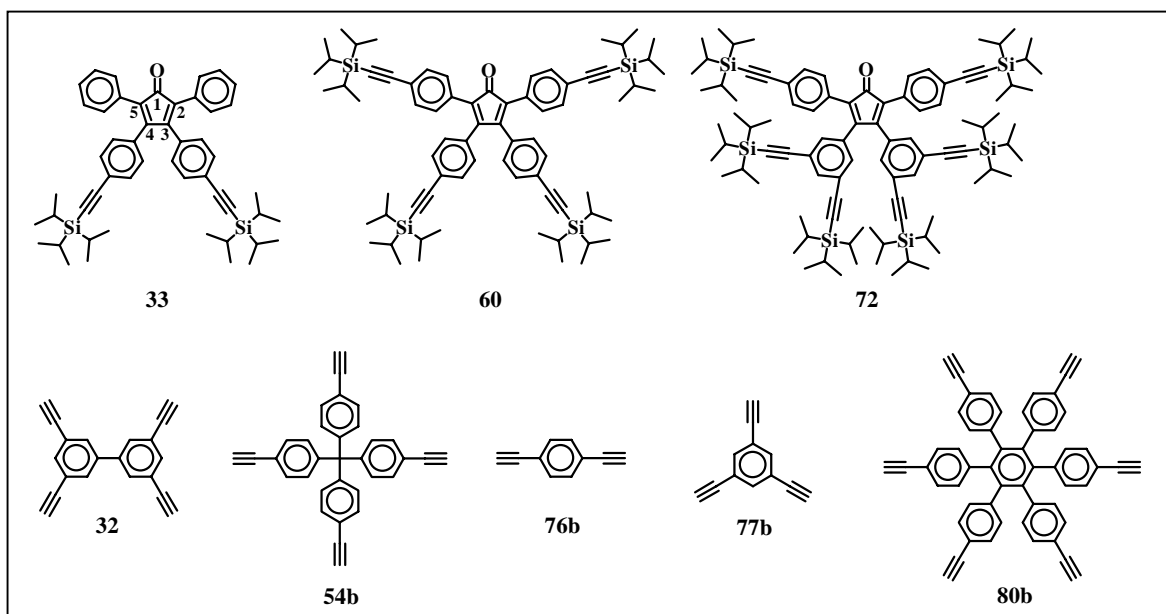
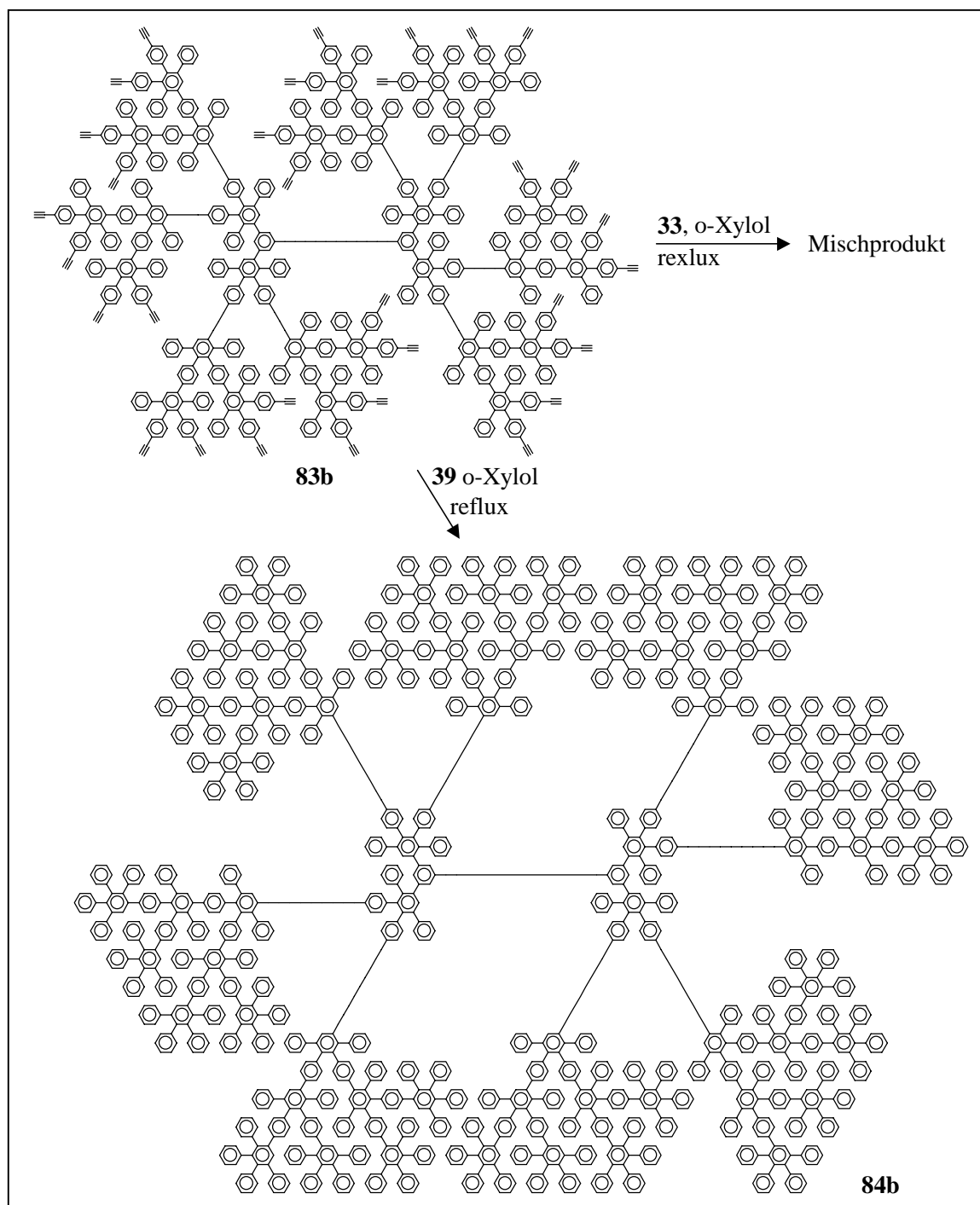


Abbildung 53: Die in dieser Arbeit dargestellten Verzweigungsbausteine und Kerne.

Es folgt eine erneute Erhöhung der Multiplizität durch den Austausch der beiden 4-(Tri-*iso*-propylsilylethinyl)phenylgruppen in den Positionen 3 und 4 durch 3,5-Di(tri-*iso*-propylsilylethinyl)phenylgruppen. Man erhält so den A₆B-Baustein **72**, von dem aus sechs

neue Zweige wachsen können. Neben den Verzweigungsbausteinen wird in diesem Teil der Arbeit auch die Synthese der fünf Kerne beschrieben, die bei der in Kapitel 2.2 und 2.3 beschriebenen Dendrimersynthese verwendet werden.



Schema 28: Synthese von Biph-G4-A₂B-uns. (84b). Hierbei handelt es sich um die höchsten Generationen, die mit dem A₂B-Baustein monodispers synthetisiert werden können.

Der nächste Teil behandelt die Synthese der höchsten Generation, die mit dem A₂B-Baustein 33 hergestellt werden kann. Wie die Umsetzung verschiedener entschützter dritter

Generationen mit **33** zeigt, können die jeweiligen vierten Generationen zwar auf diesem Wege hergestellt werden, es kommt aber zu *in situ*-Entschützungen der neu hinzuaddierten Tri-*iso*-propylsilylacetylene und dadurch zu einem weiteren Umsatz mit **33**. Zurückzuführen ist dies darauf, dass der Platz innerhalb der äußersten Schale bereits so limitiert ist, dass die sterisch anspruchsvollen Schutzgruppen während der Wachstumsreaktion abgespalten werden. Durch den Austausch des Cyclopentadienons **33** durch das unsubstituierte und daher erheblich kleinere Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) ist die monodisperse Synthese der vierten Generation in ihrer unsubstituierten Form dennoch möglich. Da diese *in situ*-Entschätzung in der vierten Generation immer auftritt, unabhängig vom Kern, auf dem das Dendrimer beruht, kann geschlossen werden, dass der Zustand der dichten Packung innerhalb der äußeren Schale der einzelnen Zweige eintritt, nicht aber im gesamten Dendrimer.

Der Versuch, Biph-G3-A₂B-Ethynyl₃₂ (**83b**) mit der konvergent erhaltenen zweiten Generation Cyclopentadienon-G2-A₂B-uns. (**86**) umzusetzen, zeigt, dass die fünfte Generation generell hergestellt werden kann. Da es sich sowohl bei **83b** als auch bei **86** um sterisch anspruchsvolle Moleküle handelt, kommt es in einigen Fällen nur zu einer 30- oder 31-fachen Umsetzung von **83b** mit **86**. Das Hauptprodukt stellt jedoch die fünfte Generation **85** dar.

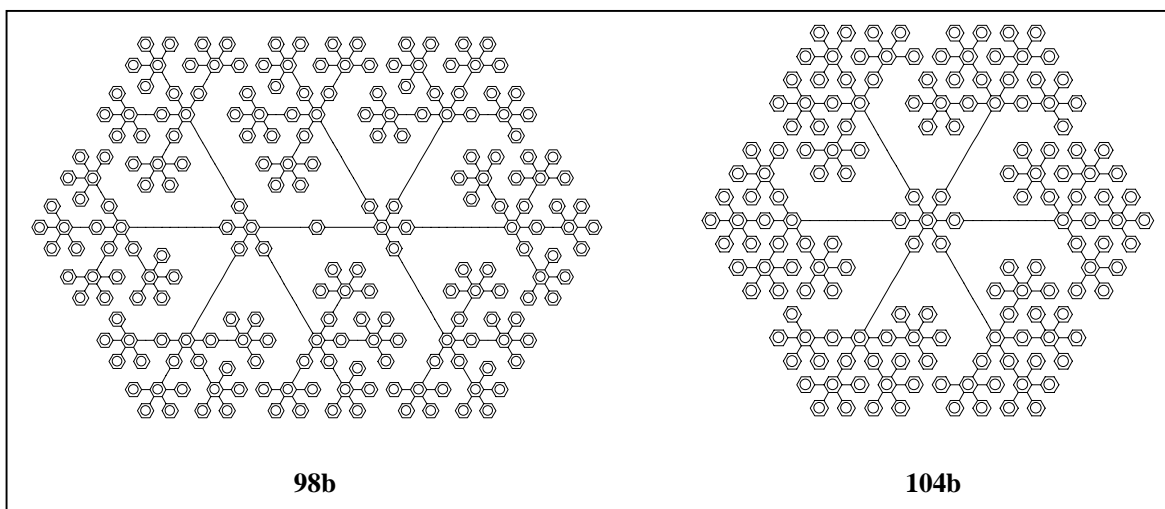


Abbildung 54: Di-G3-A₄B-uns. (**98b**) und HPB-G2-A₄B-uns. (**104b**). Hierbei handelt es sich um die beiden größten Dendrimere, die mit dem A₄B-Baustein monodispers synthetisiert werden können.

Der darauf folgende Teil behandelt den Aufbau von Dendrimeren mit dem A₄B-Baustein **60**. Wie zu erwarten zeigt sich hierbei die äußerst hohe Zunahme der Dichte. Ausgehend von 1,4-Diethynylbenzol (**76b**) können in diesem Fall nur die ersten drei Generationen

dieses Dendrimers monodispers hergestellt werden. Allerdings verfügt die dritte Generation über 211 Benzolringe, während der A_2B -Analog bei gleicher maximaler Ausdehnung nur aus 71 Ringen besteht. Außerdem wird in diesem Teil dargelegt, dass es bei der Verwendung des A_4B -Bausteins zu einer Wechselwirkung zwischen den Zweigen kommt. Die Dendrimere, bei denen ein Kern, der das Wachstum von vier Zweigen erlaubt, verwendet wird, können nur bis zur zweiten Generation monodispers hergestellt werden. Erstaunlich ist in diesem Zusammenhang, dass bei der Verwendung eines sechsfach ethynylsubstituierten Kerns die unsubstituierte zweite Generation HPB-G2- A_4B -uns. (**104b**) immer noch hergestellt werden kann. In allen Fällen zeigt der Vergleich mit den entsprechenden A_2B -Dendrimern, dass bei gleicher Ausdehnung die Anzahl der Benzolringe und damit die Dichte bei den A_4B -Dendrimern mehr als 60 % höher ist.

Der vierte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung der Dendrimere. So werden hier die Ergebnisse aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen der vierten Generation Biph-G4- A_2B -uns. (**84b**) beschrieben.¹⁴⁵ Auf den Bildern, die nach einer Wolfram / Tantal-Beschichtung aufgenommen wurden, sind die einzelnen Dendrimermoleküle deutlich zu erkennen. Die elliptische Form auf der Aufnahme spiegelt die dreidimensionale Struktur des Dendrimers wieder. Vergleicht man das Bild mit den am Ende dieses Teils der Arbeit gezeigten computergenerierten Modellen des Makromoleküls, so wird deutlich, dass eine Ablagerung der Wolfram / Tantal-Teilchen tatsächlich ein elliptisches Aussehen erwarten lässt.

Weiterhin werden in diesem Teil Versuche zu Lösungsmiteleinlagerungen in der Festphase diskutiert.¹⁵² Hierbei wurde beobachtet, dass drei Kriterien die Intensität der Einlagerung steuern: Zum Ersten dürfen die Lösungsmittel nicht unpolar sein, aber auch nicht so polar, dass sie bereits wasserlöslich sind. Zum Zweiten dürfen sie nicht leicht flüchtig sein, zum Dritten werden aromatische Lösungsmittel aliphatischen vorgezogen. Die gemessenen Einlagerungswerte sind im Vergleich zu anderen Dendrimern sehr hoch.^{153,154} Der Vergleich der zweiten Generation Biph-G2- A_2B -uns. (**82c**) mit der entsprechenden dritten Generation Biph-G3- A_2B -uns. (**83c**), zeigt, dass es bei **83c** zu einer mehr als viermal so hohen Einlagerung an Lösungsmittelmolekülen pro Dendrimer kommt, obwohl die Masse von **83c** nur circa doppelt so groß ist wie die von **82c**. Dies ist nur möglich, wenn die Dendrimere eine Struktur besitzen, in der sich größere Hohlräume befinden, und wenn diese Hohlräume von Generation zu Generation zunehmen. Bei einem

Makromolekül, dessen Struktur „kollabiert“ ist, wäre bei einer Erhöhung der Masse ein linearer Anstieg der Einlagerung zu erwarten.

Aufschlussreich bei der Analyse der dreidimensionalen Form der Dendrimere sind Molekülmechanikrechnungen¹⁵⁶ und ihr Vergleich mit experimentellen Ergebnissen. Die Berechnungen zeigen, dass sich bei den Dendrimeren, die mit dem A₂B-Baustein synthetisiert werden, die Struktur des Kerns im gesamten Dendrimer widerspiegelt. Bei den Dendrimeren, die mit dem A₄B-Baustein aufgebaut werden, kann die ausladende Form der Zweige den Effekt des Kerns in manchen Fällen überlagern. Somit kommt es zu einer im Ganzen kugelförmigen Struktur. Moleküldynamikrechnungen zeigen zusätzlich, dass die hier beschriebenen Makromoleküle eine Restbeweglichkeit besitzen. Die einzelnen Zweige der Dendrimere können sich aufeinander zubiegen, so dass sich der Hohlraum zwischen ihnen zum Teil verkleinert, zum Teil vergrößert. Hierin unterscheiden sie sich von den starren Iptycenen von Hart *et al.*^{42,46}

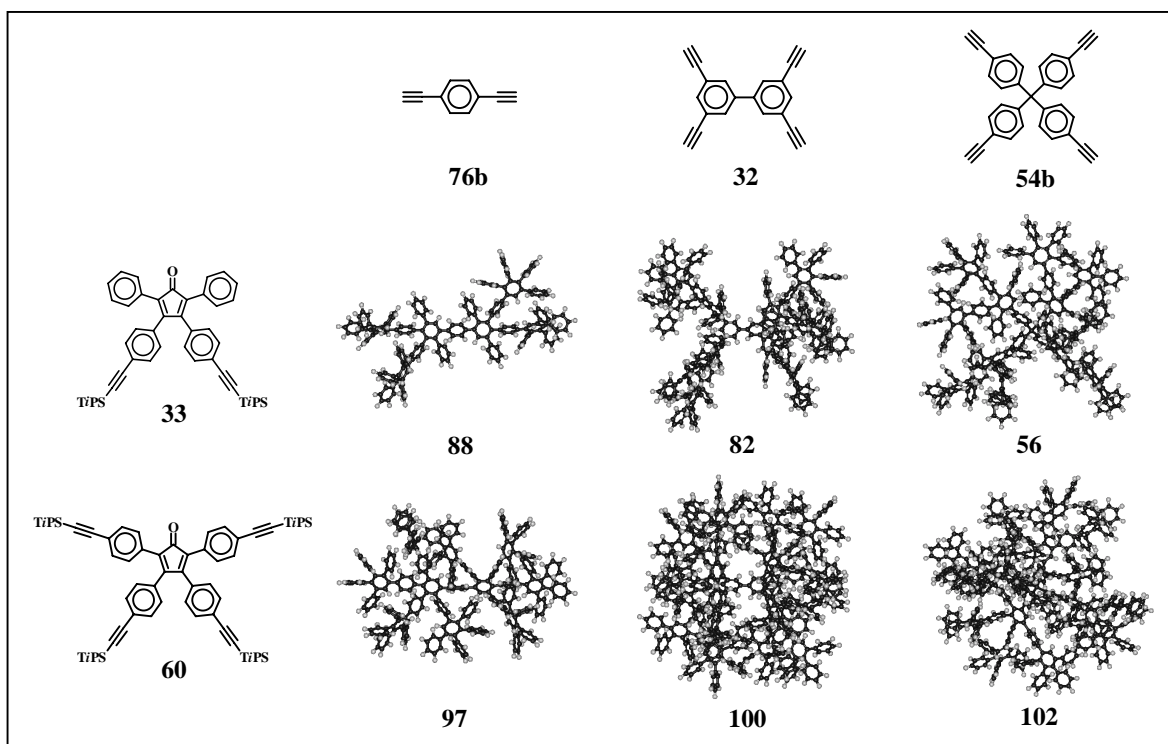


Abbildung 55: Die bei der Dendrimersynthese verwendeten Verzweigungsbausteine sowie drei der Kerne zusammen mit den Computermodellen der jeweiligen zweiten Generationen.

Der Vergleich mit den Ergebnissen der Elektronenmikroskopie, der Lichtstreuung und Dichtemessungen zeigt, dass die Ergebnisse der Molekülmechanik- und Moleküldynamikrechnungen mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Man kann daher schließen, dass es sich bei den in dieser Arbeit beschriebenen Polyphenylen-Dendrimeren um Nanopartikel handelt, die keine vollkommen starre Struktur besitzen. Ihre Form ist aber

insofern persistent, als ein „Abtauchen“ der funktionellen Gruppen von den Oberflächen der Dendrimere nicht möglich ist. Hierdurch ergeben sich zwei wesentliche Vorteile: die Anpassungsfähigkeit, welche die beweglichen Dendrimere wie die Polyamindendrimere von Vögtle aufweisen,^{68,69} sowie die Zugänglichkeit aller Endgruppen, wie sie die starren Makromoleküle von Hart *et al.* oder Moore und Xu zeigen.^{42,45,46,49,79}

Abschließend wird in diesem Kapitel die Kristallstruktur von HPB-G1-A₂B-uns. (**93c**) präsentiert. Damit handelt es sich um das größte Oligophenylene, dessen Kristallstruktur bisher bestimmt werden konnte. Bemerkenswert an dieser Struktur ist, dass die einzelnen Moleküle parallel zueinander angeordnet sind und es zur Ausbildung von Kanälen kommt, die den ganzen Kristall in einer Richtung durchziehen.¹⁷⁹ Diese Kanäle sind mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschreibt Versuche zur oxidativen Cyclodehydrierung von zwei unsubstituierten Dendrimeren, HPB-G1-A₂B-uns. (**86c**) und Di-G2-A₄B-uns. (**97c**), zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen des Clar-Typs.¹⁸⁰ Es wird dargelegt, dass die PAKs **120** und **122** prinzipiell synthetisiert werden können. Da auf Grund der Unlöslichkeit der Produkte eine Aufreinigung nicht möglich ist, müssen die Produkte quantitativ erhalten werden. Mit zunehmender Größe der Moleküle zeigt sich jedoch eine verstärkte Tendenz zur Bildung von Teilcyclisaten und chlorierten Derivaten. Auch sind die Cyclodehydrierungsversuche schwer zu reproduzieren, und es kommt zu Schwankungen in den Konzentrationen der Nebenprodukten.

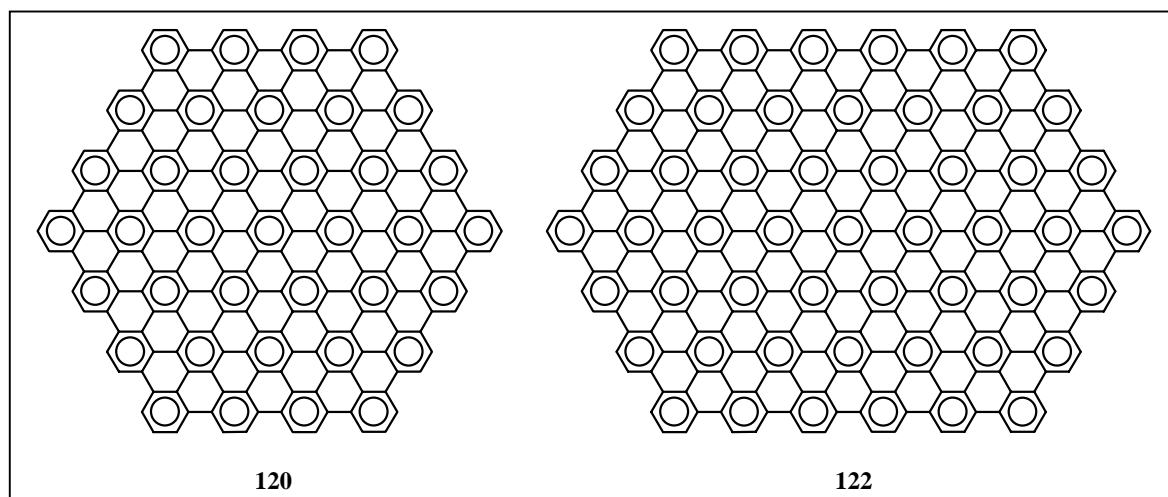


Abbildung 56: Die beiden größten bisher bekannten PAKs $C_{222}H_{42}$ (**120**) und $C_{306}H_{50}$ (**122**).

In diesem Teil der Arbeit wird ebenfalls beschrieben, dass es durch Behandlung mit einer Kalium / Natrium-Schmelze möglich ist, Chlorierungen an den unlöslichen PAKs zu

entfernen. Ein Vergleich der Massenspektren, die vor und nach der Enthalogenerung aufgenommen wurden, lässt erkennen, dass die mit Chlor substituierten Produkte eine höhere Wahrscheinlichkeit besitzen, im MALDI-ToF-Massenspektrometer detektiert zu werden als die chlorfreien; d.h. die Signale der halogenierten Produkte sind im Verhältnis zu den halogenfreien in den Massenspektren zu intensiv.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es sich bei den hier beschriebenen Dendrimern um formstabile Systeme handelt, bei denen die Vielseitigkeit der Kerne als auch der Verzweigungsbausteine die Möglichkeit bieten, Nanoteilchen verschiedener Form und Größe herzustellen, die alle über ein rein polyphenylenisches Gerüst und die damit verbundenen Eigenschaften verfügen.

3. Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines

Chemikalien und Lösungsmittel

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

Schutzgas

Für Arbeiten unter Inertgasatmosphäre diente Argon (Fa. Linde). Aus dem Edelgas wurden zuvor Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Feuchtigkeitsspuren mit Hilfe eines BTS-Katalysators (Fa. 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 Korngröße 0.04 - 0.063 mm für Schwerkraftsäulen (Geduran Si 60) der Firma Merck. Die eingesetzten Laufmittel waren substanzspezifisch und werden daher im Zusammenhang mit den jeweiligen experimentellen Details genannt. Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete 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 Synthese in diesem Teil der Arbeit beschrieben ist, wurden die folgenden Geräte verwendet:

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

Varian Gemini 200, 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

Thermogravimetrische Analysen (TGA):

Mettler 500 thermogravimetric analyzer

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, wie den unsubstituierten und den entschützten Dendrimern, können die gefundenen Werte für den Kohlenstoffgehalt infolge unvollständiger Verbrennung („Rußen“) zu niedrig liegen.

IR-Spektroskopie:

Nicolet FT-IR 320

3.2 Synthesen

3.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

I) Kupplung eines bromierten Aromaten mit einer einfach substituierten Ethinylverbindung nach Heck, Cassar, Hagihara und Sonogashira:

Der Bromaromat wird in einem ausgeheizten 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)-chlorid sowie ca. 10 mol% Kupfer-(II)-iodid und Triphenylphosphin der Lösung zugegeben. Das Ganze wird auf ca. 60 °C erhitzt und ein 1,1 - 1,5 facher Überschuss pro Brom am Bromaromaten der Ethinylverbindung zugegeben. Die Reaktionslösung wird nun bei 80 °C gerührt, bis kein Umsatz mehr festzustellen ist. Dies ist meist nach ca. 2 - 5 h der Fall, jedoch kann der Verlauf der Reaktion normalerweise leicht 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.

II) [2+4]-Cycloaddition eines Tetraphenylcyclopentadienons an einen ethinyl-substituierten Aromaten

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden der ethinylsubstituierte Aromat sowie ein 1,5-facher Überschuss pro Ethinylgruppe des Tetraphenylcyclopentadienons in entgastem *ortho*-Xylol (ca. 10-20 ml pro Gramm Aromat plus 2 ml pro Gramm Cyclopentadienon)

gelöst. Das Ganze wird unter leichtem Stickstoffstrom zwischen 2 h und 7 d 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.

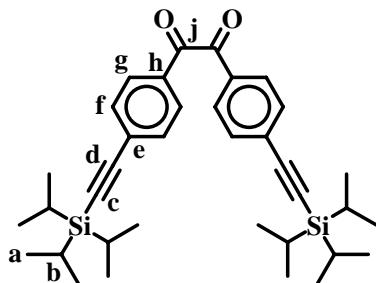
III) Desilylierung von Tri-*iso*-propylsilylethinyl-substituierten Aromaten

Der Aromat wird zusammen mit Ammoniumfluorid in 100 - 200 ml entgastem Tetrahydrofuran pro Gramm Aromat gelöst. Pro Silylgruppe wird ein doppelter molarer Überschuss Ammoniumfluorid eingesetzt. Dieser Lösung werden langsam 10 mol% Tetra-butylammoniumfluoridtrihydrat in etwas Tetrahydrofuran zugespritzt. Die Reaktionszeit beträgt zwischen 2 und 9 h, abhängig von der Anzahl der Silylsubstituenten am Aromaten. Die Reaktion kann jedoch mittels Dünnschichtchromatographie (Petrolether / Dichlormethan 2:1) verfolgt werden.

Wenn die Reaktion beendet ist, wird die Reaktionslösung mit dem doppelten Volumen destilliertem Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter leichtem Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt in etwas Dichlormethan erneut gelöst und in Methanol getropft. Das Produkt fällt aus, wird abfiltriert und unter Ölpumpenvakuum getrocknet.

3.2.2 Spezifische Arbeitsvorschriften

4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)benzil (50)¹⁵



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I) werden 36,0 g (97,8 mmol) 4,4'-Dibrombenzil (**49**) in Gegenwart von 8,42 g (12,0 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid, 3,73 g (19,6 mmol) Kupfer(I)-iodid und 5,13 g (19,6 mmol) Triphenylphosphin mit 48 ml (39,28 g, 215,4 mmol) Tri-*iso*-propylsilylethin in einer Lösung von 500 ml

Triethylamin und 250 ml Toluol umgesetzt.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, unter Verwendung eines Gemisches aus zwei Volumenteilen niedrig siedendem Petrolether und einem Volumenteil Dichlormethan. Man erhält 47,3 g (82,8 mmol, 85 %) der gewünschten Substanz als gelbes Öl, das bei 5 °C erstarrt.

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

7.96 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, H_g); 7.64 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, H_f); 1.19-1.07 (br, 42H, H_{a&b}).

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

193.8 (C_j); 133.1; 132.9; 130.9; 130.4; 106.6 (C_d); 97.3 (C_c); 19.2 (C_a); 12.1 (C_b).

FD-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 570.2 (100 %, M⁺).

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm⁻¹]:

2158 (w) [(C≡C)_{Valenz}]; 1673 (s) [(C=O)_{Valenz}]; 1595 (m); 1553 (m) [(C=C)_{Valenz, aromatisch}]; 1391 (m); 1370 (m) [{"-CH(CH₃)₂"}_{symmetrische Deformation}]; 843 (s) [(C-H)_{out of plane, 1,4-disubstituiertes Benzol}].

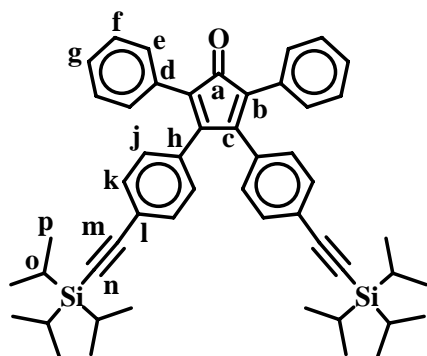
Elementaranalyse:

C₃₆H₅₀O₂Si₂ Ber.: C 75.73; H 8.83

Gef.: C 75.50; H 8.88

3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (33)¹⁵

20,0 g (32,0 mmol) 4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzil (**50**) und 7,4 g (35,0 mmol)



1,3-Diphenylpropan-2-on (**51**) werden in 40 ml entgastem *tert*-Butanol gelöst und auf 40 °C erhitzt. Durch Verwendung eines mit Argon gefüllten Ballons wird ein permanenter Schutzgasüberdruck aufrecht erhalten. Nach Erhitzen auf 80 °C werden 24,3 ml einer entgasten 0,8 M Lösung Tetrabutylammoniumhydroxid (19,5 mmol) langsam zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wird weitere

10 min gerührt und dann heiß filtriert. Der Rückstand wird mit Methanol, destilliertem Wasser und nochmals mit Methanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 24,0 g (32,2 mmol, 92 %) des Produkts als rotviolette Kristalle.

Schmelzpunkt: 101 °C

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

7.31 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, H_{arom}); 7.25-7.16 (br, 10H, H_{arom}); 6.95 (d, ³J = 8.4 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 oder h); 132.8 (C_{e,f,g,j} oder k); 132.0 (C_d oder h); 131.3 (C_{e,f,g,j} oder k); 130.7 (C_{e,f,g,j} oder k); 129.1 (C_{e,f,g,j} oder k); 128.6 (C_{e,f,g,j} oder k); 127.1 (C_b); 124.7 (C_l); 108.4 (C_m); 92.5 (C_n); 19.4 (C_p); 12.5 (C_o).

FD-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 744.9 (100 %, M⁺).

IR-Spektrum (KBr-Preßling) ν [cm⁻¹]:

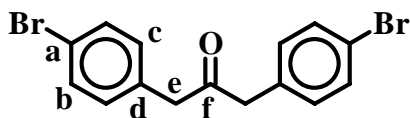
3060 (w), 3030 (w) [(Aryl-H)_{Valenz}]; 2943 (s), 2891 (s), 2865 (s) [(C-H)_{Valenz}, aliphatisch]; 2154 (w) [(C≡C)_{Valenz}]; 1712 (s) [(C=O)_{Valenz} in α,β -ungesättigtem Fünfringketon]; 1602 (m), 1490 (m) [(C=C)_{Valenz}, aromatisch]; 1390 (m), 1370 (m) [{-CH(CH₃)₂}_{symmetrische Deformation}]; 831 (s) [(C-H)_{out of plane}, 1,4-disubstituiertes Benzol]; 753 (s), 695 (s) [(C-H)_{out of plane}, momosubstituiertes Benzol].

Elementaranalyse:

$C_{51}H_{60}OSi_2$ Ber.: C 82.20; H 8.12

Gef.: C 81.92; H 8.18

1,3-Bis-(4-bromphenyl)propan-2-on (58)



In einem Schlenk Kolben werden zu einer entgasten Lösung aus 32,80 g (0,82 mol) Natriumhydroxid in 18 ml destilliertem Wasser 450 ml Dichlormethan,

1,44 g (6,74 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator sowie 50,00 g (0,19 mol) 4-Brombenzylbromid (**57**) gegeben. Durch Einsatz eines mit Argon gefüllten Ballons wird ein permanenter Schutzgasüberdruck aufrecht erhalten. Sobald sich das 4-Brombenzylbromid und das Benzyltriethylammoniumchlorid vollständig gelöst haben, werden 13,20 ml (19,60 g, 0,10 mol) Eisenpentacarbonyl in das Reaktionsgemisch injiziert. Das Ganze wird nun 12 h bei ca. 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 400 ml Salzsäure (6 M) gesäuert und die organische Phase abgetrennt. Letztere wird erneut mit 400 ml Salzsäure (6 M) gewaschen, gefolgt von 400 ml destilliertem Wasser. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel bei reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird daraufhin säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Petrolether niedrig siedend / Dichlormethan 2:1). Man erhält das Produkt als weißen Feststoff (15,70 g, 43 mmol, 45 %).

Schmelzpunkt: 116 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.47 (d, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, 4H, H_b); 7.04 (d, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, 4H, H_c); 3.69 (s, 4H, H_e).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_3 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

205.1 (C_f); 133.0 (C_b); 132.3 (C_c); 131.6 (C_d); 121.7 (C_a); 48.9 (C_e).

FD-Massenspektrum:

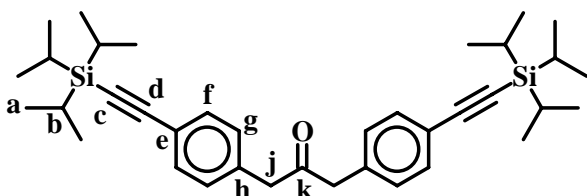
m/z [ue^{-1}]: 367.7 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$C_{15}H_{12}Br_2O$: Ber: C 48.95; H 3.29

Gef.: C 48.71; H 3.05

1,3-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]propan-2-on (**59**)



30.00 g (81.50 mmol) 1,3-Bis-(4-bromophenyl)-propan-2-on (**58**), 40,2 ml (32,7 g, 179,3 mmol) Tri-*iso*-propylsilylethin, 7,16 g (10,2 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-chlorid, 3,10 g

(16,3 mmol) Kupfer-(II)-iodid sowie 4,26 g (16,3 mmol) Triphenylphosphin werden nach der allgemeinen Arbeitsanweisung I) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (niedrig siedender Petrolether / Dichlormethan 2:1) erhält man 29,3 g (51 mmol, 63%) der Substanz als gelben Feststoff.

Schmelzpunkt: 67 °C

1H -NMR-Spektrum (200 MHz, $CDCl_3$, 303 K) δ_H [ppm]:

7.46 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, H_f); 7.10 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, H_g); 3.71 (s, 4H, H_j); 1.17 (s, 42H, $H_{a\&b}$).

^{13}C -NMR-Spektrum (50 MHz, $CDCl_3$, 303 K) δ_c [ppm]:

204.8 (C_k); 134.6 (C_h); 132.9 (C_f); 129.9 (C_g); 123.0 (C_b); 107.3 (C_d); 91.4 (C_c); 19.2 (C_a); 11.9 (C_b).

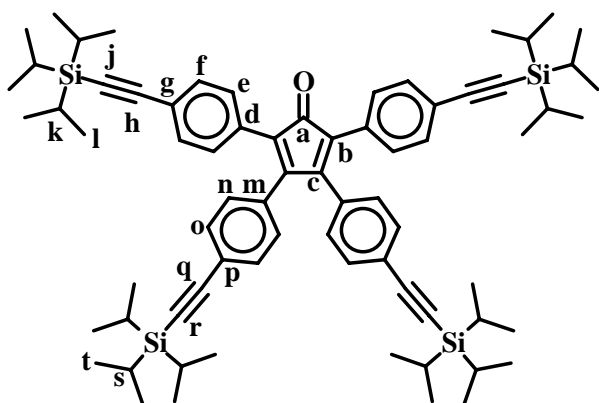
FD-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 570.9 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$C_{37}H_{54}OSi_2$: Ber.: C 77.83; H 9.53

Gef.: C 77.75; H 9.54

2,3,4,5-Tetrakis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]cyclopentadienon (60)

In einem ausgeheizten und mit einem Argonballon versehenen Schlenkkolben werden 2,24 g (3,91 mmol) 4,4'-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzil (**50**) und 2,00 g (3,50 mmol) 1,3-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilyl)-ethynylphenyl]-propan-2-on (**59**) in 5ml entgasstem Ethanol bei 60 °C gelöst und zum

Rückflusskochen gebracht. Dem Reaktionsgemisch wird nun eine Lösung aus 125 mg (2,18 mmol) Kaliumhydroxid in 1 ml Ethanol langsam zugegeben. Nach ca. 10 – 15 min. wird das Reaktionsgemisch in 250 ml destilliertes Wasser gegeben und mit demselben Volumen Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether / Dichlormethan 4:1). Man erhält 3,20 g (2,73 mmol, 83 %) des gewünschten Cyclopentadienons als rote Kristalle.

Schmelzpunkt: > 300°C

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

7.35 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, H_f oder o); 7.34 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, H_f oder o); 7.19 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H, H_e oder n); 6.96 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, H_e oder n); 1.17-1.14 (br, 84H, H_{r&s}).

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

199.2 (C_a); 155.0 (C_c); 134.3 (C_d oder m); 133.0 (C_{e,f,n} oder o); 132.7 (C_{e,f,n} oder o); 132.2 (C_d oder m); 131.2 (C_{e,f,n} oder o); 130.6 (C_{e,f,n} oder o); 126.5 (C_b); 125.0; 123.7 (C_{g&p}); 108.7; 108.2 (C_{h&q}); 92.9; 92.1 (C_{j&r}); 19.4 (C_{l&t}); 12.5 (C_{k&s}).

IR-Spektrum (KBr-Pellet) ν [cm⁻¹]:

3060 (w), 3030 (w) [(Aryl-H)_{valency}]; 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), 995 (m).

FD-Massenspektrum:

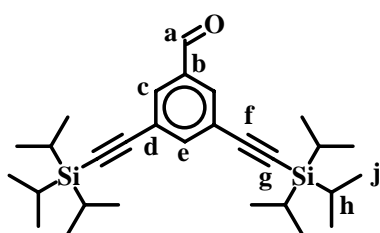
m/z [ue^{-1}]: 1105.2 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$C_{73}H_{100}OSi_4$: Ber.: C 79.28; H 9.11

Gef.: C 79.31; H 9.02

3,5-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethinyl)benzaldehyd (68)



Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung I) werden 2,00 g (7,58 mmol), 3,5-Dibrombenzaldehyd (67), 532 mg (0,76 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid, 289 mg (1,52 mmol) Kupfer-(II)-iodid und 398 mg (1,52 mmol) Triphenylphosphin mit 3,74 ml (3,04 g, 16,67 mmol) Tri-*iso*-propylsilylethin in

40 ml Triethylamin umgesetzt. In diesem Fall wurde kein Toluol verwendet, da das eingesetzte Aldehyd bereits in reinem Triethylamin gut löslich ist. Nach einer säulenchromatographischen (Petrolether / Dichlormethan 4:1) Aufreinigung erhält man 3,50 g (7,50 mmol, 98 %) des gewünschten Produktes als gelbes Öl, das bei 4 °C erstarzt.

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

9.95 (s, 1H, H_a); 7.93 (d, $^4J = 1.6$ Hz, 2H, H_c); 7.76 (tr, $^4J = 1.6$ Hz, 1H, H_e); 1.17 (s, 42H, $H_{h\&j}$).

^{13}C -NMR-Spektrum (63 MHz, THF, 303 K) δ_c [ppm]:

190.9 (C_a); 140.1 (C_e); 138.2 (C_c); 133.2 (C_b); 125.5 (C_d); 105.9 (C_f); 93.5 (C_g); 19.0 (C_j); 12.2 (C_h).

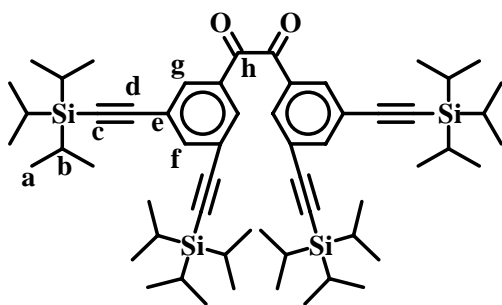
FD-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 466.2 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$C_{29}H_{46}OSi_2$: Ber.: C 74.61; H 9.93

Gef.: C 74.54; H 9.95

3,3',5,5'-Tetrakis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)benzil (71)

In einem ausgeheizten, mit einem KOH Trockenrohr versehenen Mehrhalskolben werden 13,80 g (28,6 mmol) 3,5-Bis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzaldehyd (**68**) und 1,06 g (4,2 mmol) 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazoliumbromid in einem Gemisch aus 150 ml Ethanol und 15 ml

Triethylamin gelöst und 3 h refluxiert. Sobald die Reaktionslösung abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Als Zwischenprodukt erhält man 3,3',5,5'-Tetrakis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-benzoin (**70**). Eine Reinigung des Rohproduktes wurde nicht durchgeführt, da das Benzoin sich bei der säulenchromatographischen Behandlung zersetzt. Stattdessen wurde das Rohprodukt zusammen mit 759 mg (6,4 mmol) Kupfer-(II)-acetat und 2,57 g (32,1 mmol) Ammoniumnitrat in 60 ml Essigsäure gelöst und nochmals 3 h refluxiert. Nach dem Erkalten wird die Reaktionslösung mit 500 ml *tert*-Butylethylether verdünnt und mit destilliertem Wasser extrahiert. Danach wird die organische Phase mit einer 2 M Natriumcarbonatlösung, destilliertem Wasser und einer kaltgesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Nach der Trocknung über Magnesiumsulfat werden unter reduziertem Druck die Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether / Dichlormethan 9:1). Man erhält 5,05 g (5,4 mmol, 38 %) des gewünschten Benzils **71**.

Schmelzpunkt: 82 °C

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

8.04 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2H, H_f); 7.82 (tr, ⁴J = 1.5 Hz, 4H, H_g); 1.16 (s, 42H, H_{a&b}).

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

191,3 (C_j); 141.2 (C_g); 134.8 (C_h); 134.0 (C_f); 125.8 (C_e); 105.9 (C_d); 94.2 (C_c); 19.4 (C_a); 12.5 (C_b).

FD-Massenspektrum:

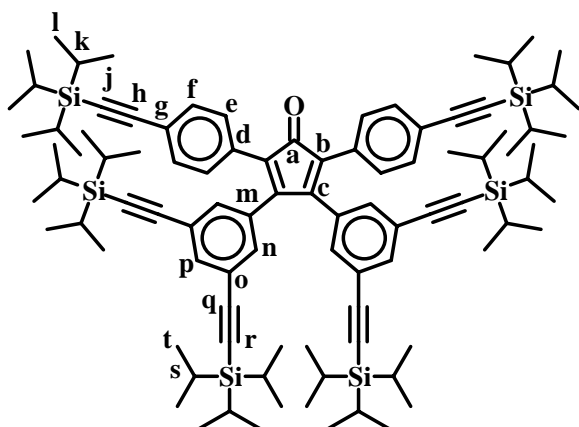
m/z [ue^{-1}]: 933.5 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$C_{58}H_{90}OSi_4$: Ber.: C 74.77; H 9.74

Gef.: C 74.70; H 9.72

3,4-Bis-[3,4-di(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-phenyl]cyclopentadienon (72)



In einem ausgeheizten und mit einem Argonballon versehenen Schlenkcolben werden 0,50 g (0,54 mmol) 3,3',5,5'-Tetrakis-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)benzil (**71**) und 0,28 g (0,48 mmol) 1,3-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilyl)-ethynylphenyl]propan-2-on (**59**) in 2 ml entgastem Ethanol bei 60 °C gelöst und zum Rückflusskochen gebracht. Dem Reak-

tionsgemisch wird nun eine Lösung aus 80 mg (1,43 mmol) Kaliumhydroxid in 1 ml Ethanol langsam zugegeben. Nach ca. 20 min. wird das Reaktionsgemisch in 100 ml destilliertes Wasser gegeben und mit demselben Volumen Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter reduziertem Druck, wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether / Dichlormethan 9:1). Man erhält 200 mg (0,14 mmol, 25 %) des gewünschten Cyclopentadienons (**72**) als roten Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

1H -NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 303 K) δ_H [ppm]:

7.40 (tr, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, H_p); 7.37 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4H, H_f); 7.26 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4H, H_e); 6.97 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 4H, H_n); 1.15 (s, 42H, $H_{k\&l}$); 1.09 (s, 84H, $H_{s\&t}$).

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

199.2 (C_a); 153.5 (C_c); 135.2 (C_p); 134.6 ($\text{C}_{e, f}$ oder n); 134.3 (C_d oder m); 132.8 ($\text{C}_{e, f}$ oder n); 131.8 (C_d oder m); 131.1 ($\text{C}_{e, f}$ oder n); 126.7 (C_b); 124.8 (C_o); 124.1 (C_g); 108.8 (C_h); 106.9 (C_q); 92.9 (C_r); 92.0 (C_j); 19.4 (C_i); 19.3 (C_t); 12.6 (C_k); 12.5 (C_s).

FD-Massenspektrum:

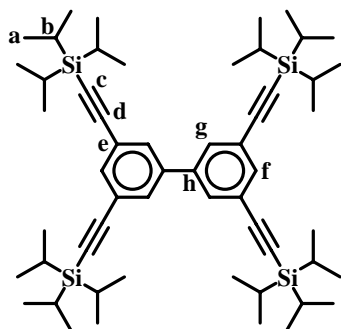
m/z [ue^{-1}]: 1467.9 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{95}\text{H}_{140}\text{OSi}_6$ Ber.: C 77.80; H 9.62

Gef.: C 77.78; H 9.60

3,3',5,5'-Tetrakis(tri-*iso*-propylsilylethynyl)biphenyl (74)



Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung I) werden 21,00 g (44,70 mmol) 3,3',5,5'-Tetrabrombiphenyl (**52**), 6,27 g (8,94 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-chlorid, 3,40 g (17,88 mmol) Kupfer-(I)-iodid, 4,69 g (17,88 mmol) Triphenylphosphin und 44 ml (35,87 g, 196,68 mmol) Trimethylsilylethin in 300 ml Triethylamin und 100 ml Toluol umgesetzt. Das Rohprodukt wird säu-

lenchromatographisch mit einem Petrolether / Dichlormethan Gemisch im Verhältnis 9:1 als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält 35,00 g (39,96 mmol, 89 %) des gewünschten Produktes als weißen Feststoff.

^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, THF, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.58 (s, 4H, H_g); 7.55 (s, 2H, H_f); 1,24 (s, 84H, $\text{H}_{a\&b}$).

^{13}C -NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl_3 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

139.8 (C_h); 135.2 (C_f); 130.8 (C_g); 121.7 (C_e); 106.8 (C_d); 90.5 (C_c); 19.2 (C_a); 12.0 (C_b).

FD-Massenspektrum:

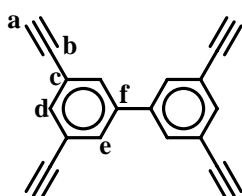
m/z [ue^{-1}]: 876.2 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

C₅₆H₉₀Si₄: Ber.: C 76.81; H 10.36

Gef.: C 76.74; H 10.29

3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl (32)¹⁵



7,61 g (8,69 mmol) 3,3',5,5'-Tetrakis(tri-*iso*-propylsilylethynyl)biphenyl (**74**) werden in einem Schlenkkolben in 500 ml entgastem Tetrahydrofuran gelöst. Als nächstes werden 16,45 g (52,14 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat gelöst in 100 ml entgastem Tetrahydrofuran langsam zugegeben. Das Ganze wird 3 h gerührt,

mit 2 l Dichlormethan verdünnt und zweimal mit destilliertem Wasser extrahiert. Die organische Phase wird daraufhin über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter leichtem Unterdruck abdestilliert. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationärer Phase gereinigt. Als Laufmittel verwendet man ein Gemisch aus Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 9:1. Man erhält 1,84 g (7,35 mmol, 87 %) des gewünschten Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: 189 °C (Zersetzung)

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, 303 K) δ_H [ppm]:

7.66 (s, 4H, H_e); 7.62 (s, 2H, H_d); 3.14 (s, 4H, H_a).

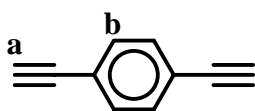
¹³C-NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl₃, 303 K) δ_C [ppm]:

139.9 (C_f); 134.9 (C_d); 131.0 (C_e); 123.4 (C_c); 82.3 (C_b); 78.4 (C_a).

FD-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 250.1 (100 %, M⁺).

Da die Verbindung relativ instabil ist, wird sie ohne weitere Charakterisierung für die anschließenden Reaktionen verwendet.

1,4-Diethinylbenzol (76b)^{106,216}

Zu einer Lösung von 1,00 g (3,70 mmol) 1,4-Di(trimethylsilyl-ethinyl)benzol (**76a**) in 150 ml entgastem THF werden langsam 3,50 g (10,09 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat in weiteren 150 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 1000 ml Dichlormethan verdünnt und zweimal mit destilliertem Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationärer Phase gereinigt. Als Laufmittel verwendet man ein Gemisch aus Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 2:1. Man erhält 400 mg (3,17 mmol, 86 %) des gewünschten Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei Raumtemperatur

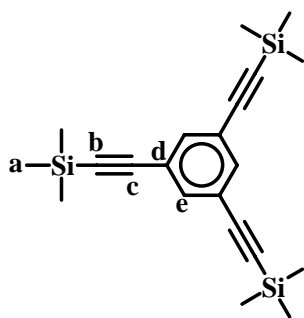
¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, THF, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.53 (s, 4H, H_b); 3.12 (s, 22H, H_a).

EI-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 126.1 (100 %, M⁺).

Da die Verbindung relativ instabil ist, wird sie ohne weitere Charakterisierung für die anschließenden Reaktionen verwendet.

1,3,5-Tri(trimethylsilylethinyl)benzol (77a)⁹⁹

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung I) werden 8,00 g (25,41 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol (**75**), 3,57 g (5,08 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-chlorid, 1,56 g (8,18 mmol) Kupfer-(I)-iodid, 2,15 g (8,18 mmol) Triphenylphosphin und 14,13 ml (9,82 g, 100,0 mmol) Trimethylsilylethin in 200 ml Triethylamin umgesetzt. Das 1,3,5-Tribrombenzol sollte vor seiner Verwendung durch

Umkristallisation aufgereinigt werden. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit einem Petrolether / Dichlormethan Gemisch im Verhältnis 9:1 als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält 8,02 g (21,87 mmol, 86 %) des gewünschten Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: 56 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.50 (s, 3H, H_e); 0.26 (s, 27H, H_a).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (50 MHz, CDCl_3 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

135.4 (C_e); 124.2 (C_d); 103.7 (C_c); 96.0 (C_b); 0.3 (C_a).

FD-Massenspektrum:

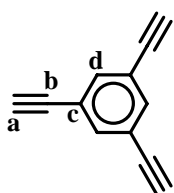
m/z [ue^{-1}]: 365.9 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Si}_3$ Ber.: C 68.78; H 8.25

Gef.: C 68.79; H 8.23

1,3,5-Triethinylbenzol (**77b**)⁹⁹



Zu einer Lösung von 500 mg (1,36 mmol) 1,3,5-Tri(trimethylsilylethynyl)benzol (**77a**) in 50 ml entgastem THF werden langsam 540 mg (2,04 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat in 20 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 500 ml Dichlormethan verdünnt und zweimal mit destilliertem

Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationärer Phase gereinigt. Als Laufmittel verwendet man ein Gemisch aus Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 2:1. Man erhält 184 mg (1,23 mmol, 90 %) des gewünschten Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei Raumtemperatur

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

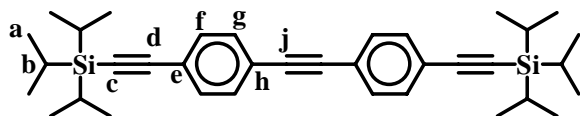
7.58 (s, 3H, H_d); 3.11 (s, 3H, H_a).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (50 MHz, CDCl_3 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

136.1 (C_d); 123.4 (C_c); 82.1 (C_b); 79.1 (C_a).

Da die Verbindung relativ instabil ist, wird sie ohne weitere Charakterisierung für die anschließenden Reaktionen verwendet.

4,4'-Di(tri-*iso*-propylsilylethynyl)tolan (**79a**)



Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung

I) werden 8,00 g (23,81 mmol) 4,4'-Dibromtolan (**78**), 1,67 g (2,34 mmol)

Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-

chlorid, 0,91 g (4,78 mmol) Kupfer-(I)-iodid, 1,25 g (4,77 mmol) Triphenylphosphin und 12,80 ml (10,42 g, 57,13 mmol) Tri-*iso*-propylsilylethin in einem entgasten Gemisch aus 140 ml Triethylamin und 70 ml Toluol umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt, wobei Petrolether als Laufmittel verwendet wird. Man erhält 9,53 g (1,77 mmol, 74 %) des gewünschten Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: 108 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.51 (m, 8H, $\text{H}_{f\&g}$); 1.20 (br, 42H, $\text{H}_{a\&b}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75.5MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

135.1 ($\text{C}_{f\text{ or }g}$); 134.5 ($\text{C}_{f\text{ or }g}$); 126.7 ($\text{C}_{e\text{ or }h}$); 125.9 ($\text{C}_{e\text{ or }h}$); 109.6 (C_d); 96.3 (C_j); 94.1 (C_c); 21.8 (C_a); 14.4 (C_1).

FD-Massenspektrum:

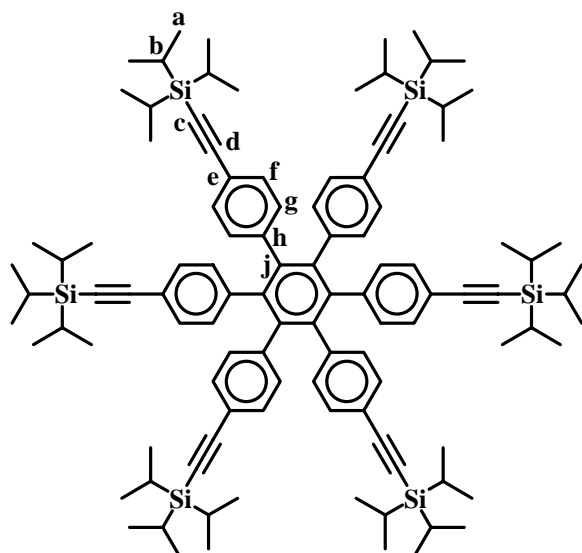
m/z [ue^{-1}]: 538.2 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$C_{36}H_{50}Si_2$ Ber.: C 80.23; H 9.35

Gef.: C 80.01; H 9.50

1,2,3,4,5,6-Hexa[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]benzol (**80a**)



0,565 mg (1,05 mmol) 4,4'-Di(tri-*iso*-propylsilylethynyl)tolan (**79a**) und 1,26 mg (1,15 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-cyclopentadienon (**60**) werden in 7 ml entgastem Diphenylether gelöst, und 11 d bei 200 °C in einem konstanten Stickstoffdurchfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 5 ml Dichlormethan verdünnt und langsam in 100 ml Methanol getropft.

Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert, erneut in ca. 10 ml Dichlormethan gelöst und nochmals mit Hilfe von 250 ml Methanol gefällt. Man erhält 1,23 g (0,76 mmol, 72 %) des gewünschten Hexaphenylbenzols.

Schmelzpunkt: > 300 °C

1H -NMR-Spektrum (200 MHz, $CDCl_3$, 303 K) δ_H [ppm]:

7.05 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 12H, H_g); 6.73 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 12H, H_f); 1.10 (br, 126H, $H_{a\&b}$).

^{13}C -NMR-Spektrum (50 MHz, $CDCl_3$, 303 K) δ_c [ppm]:

140.5 ($C_{h\text{ or }j}$); 140.4 ($C_{h\text{ or }j}$); 131.4($C_{f\&g}$); 121.2 (C_e); 107.8 (C_d); 90.8 (C_c); 19.1 (C_a); 11.8 (C_b).

FD-Massenspektrum:

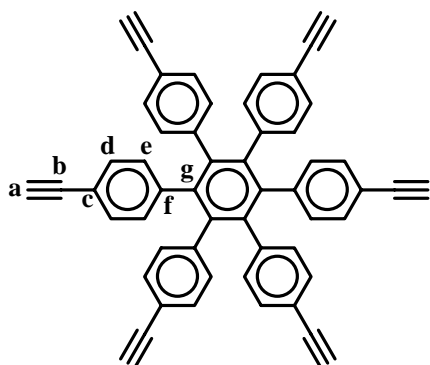
m/z [ue^{-1}]: 1617.3 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$C_{108}H_{150}Si_6$ Ber.: C 80.23; H 9.35

Gef.: C 80.01; H 9.42

1,2,3,4,5,6-Hexa(4-ethinylphenyl)benzol (**80b**)²¹⁷



400 mg (0,25 mmol) 1,2,3,4,5,6-Hexa[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]benzol (**80a**) werden in 30 ml entgastem THF gelöst. Der Lösung werden sodann 703 mg (2,23 mmol) Tetrabutylammonium-fluoridtrihydrat in 10 ml THF zugegeben. Nach 2 h wird die Reaktionslösung mit 600 ml Dichlormethan verdünnt und zweimal mit 600 ml destilliertem Wasser extrahiert. Die organische Phase

wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei leichtem Unterdruck abdestilliert. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung des Rohproduktes mit Kieselgel als stationärer Phase und einem Petrolether / Dichlormethangemisch (Volumenanteile 1:1) erhält man 150 mg (0,22 mmol, 89 %) 1,2,3,4,5,6-Hexa(4-ethinylphenyl)benzol als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

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

7.04 (d, ³J = 8.0 Hz, 12H, H_e); 6.73 (d, ³J = 8.0 Hz, 12H, H_d); 3.00 (s, 6H, H_a).

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

141.3 (C_{f or g}); 140.6 (C_{f or g}); 131.9 (C_{d or e}); 131.5 (C_{d or e}); 120.3 (C_c); 84.0 (C_b); 77.9 (C_a).

FD-Massenspektrum:

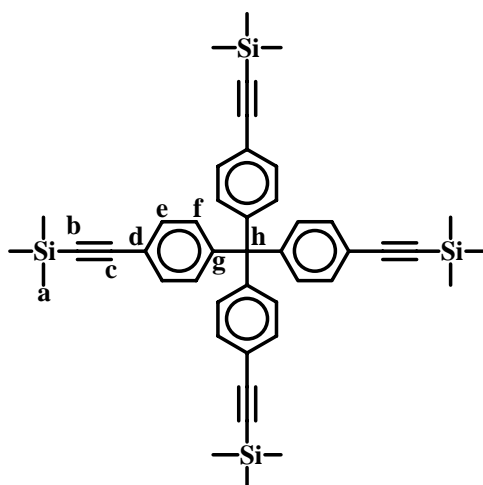
m/z [ue⁻¹]: 678.3 (100 %, M⁺).

Elementaranalyse:

C₅₄H₃₀ Ber.: C 95.53; H 4.45

Gef.: C 95.08; H 4.29

Tetrakis-[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]methan (54a)¹⁵



Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung I) werden 5,00 g (6,07 mmol) Tetra-(4-iodphenyl)-methan (**53**), 0,85 g (1,21 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-chlorid, 0,46 g (2,43 mmol) Kupfer-(I)-iodid, 0,64 g (2,43 mmol) Triphenylphosphin und 3,77 ml (2,62 g, 26,70 mmol) Trimethylsilylethin in einem entgasten Gemisch aus 50 ml Triethylamin und 25 ml Toluol umgesetzt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel

mit einem Laufmittel, bestehend aus gleichen Volumenanteilen Petrolether und Dichlormethan. Man erhält 3,08 g (4,37 mmol, 72 %) des Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, 303 K) δ_H [ppm]:

7.36 (d, ³J = 8.4 Hz, 8H, H_e); 7.11 (d, 8H, ³J = 8.4 Hz, H_f); 0.25 (s, 36H, H_a).

¹³C-NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl₃, 303 K) δ_C [ppm]:

146.8 (C_g); 132.0 (C_e or f); 131.5 (C_e or f); 122.0 (C_d); 105.3 (C_c); 95.4 (C_b); 65.6 (C_h); 0,4 (C_a).

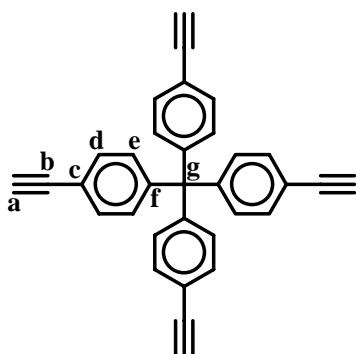
FD-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 704.9 (100 %, M⁺).

Elementaranalyse:

C₄₅H₅₂Si₄ Ber.: C 76.64; H 7.43

Gef.: C 76.61; H 7.44

Tetra-(4-ethinylphenyl)menthan (54b)¹⁵

3,69 g (0,523 mmol) Tetrakis-[4-(trimethylsilylethynyl)-phenyl]menthan (**54a**) werden in 300 ml entgastem Tetrahydrofuran gelöst, und 13,21 g (41,87 mmol) Tetra-butylammoniumfluorid - gelöst in 50 ml entgastem Tetrahydrofuran - werden langsam zugegeben. Das Ganze wird 2 h gerührt und dann in 500 ml destilliertes Wasser gegeben. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert.

Anschließend wird der Feststoff in etwas Dichlormethan gelöst und in der Hitze mit Methanol umgefällt. Man erhält 2,03 g (4,87 mmol, 93 %) Tetra-(4-ethinylphenyl)menthan als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl₃, 303 K) δ_H [ppm]:

7.41 (d, 8H, ³J = 8.4 Hz, H_d); 7.16 (d, 8H, ³J = 8.4 Hz, H_e); 3.12 (s, 4H, H_a).

¹³C-NMR-Spektrum (50 MHz, CDCl₃, 303 K) δ_C [ppm]:

147.1 (C_f); 132.3 (C_{d or e}); 131.5 (C_{d or e}); 121.0 (C_c); 83.8 (C_b); 78.2 (C_a); 65.6 (C_g).

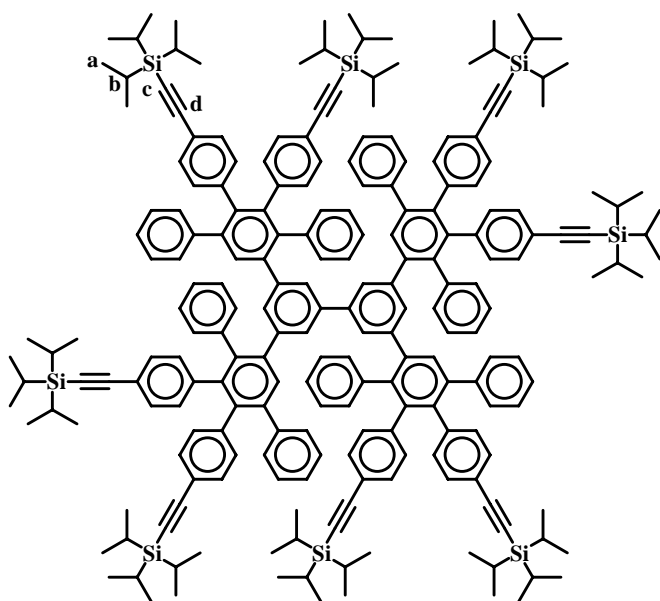
FD-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 416.1 (100 %, M⁺).

Elementaranalyse:

C₃₃H₂₀ Ber.: C 95.16; H 4.84

Gef.: C 94.91; H 4.87

Biph-G1-A₂B-TiPS₈ (34a)¹⁵

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 0,50 g (2,00 mmol) 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl (**32**) mit 8,93 mg (12,00 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**33**) in 30 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 30 ml Dichlormethan verdünnt und in 500 ml Methanol getropft. Das

sich niederschlagende Rohprodukt wird abfiltriert, erneut in 20 ml Dichlormethan gelöst und in 500 ml siedendes Ethanol getropft. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 5,55 g (1,78 mmol, 89 %) des erwünschten weißen Feststoffes.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 335 K) δ_H [ppm]:

7.21-7.11 (br, 24H, H_{arom.}); 7.03 (d, ³J = 8.1 Hz, 8H, H_{arom.}); 6.96 (d, ³J = 8.1 Hz, 8H, H_{arom.}); 6.89 (br, 2H, H_{arom.}); 6.81 (d, ³J = 8.1 Hz, 8H, H_{arom.}); 6.74-6.71 (br, 28H, H_{arom.}); 6.53-6.51 (br, 4H, H_{arom.}); 1.11-1.10 (br, 168H, H_{a&b}).

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K) δ_C [ppm]:

141.9; 141.3; 141.1; 141.1; 140.9; 140.9; 140.6; 140.1; 139.8; 139.5; 138.7; 133.9; 133.0; 132.0; 131.9; 131.8; 131.7; 131.6; 131.0; 130.8; 130.3; 128.0; 127.5; 127.2; 127.2; 127.1; 126.8; 126.2; 121.3; 121.0; 108.1 (C_d); 108.0 (C_d); 103.3 (C_d); 90.6 (C_c); 90.5 (C_c); 82.8 (C_c); 19.0 (C_a); 11.9 (C_b).

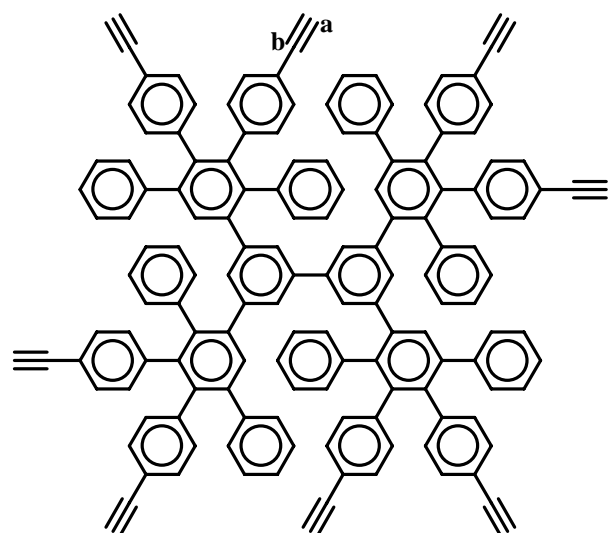
FD-Massenspektrum:

m/z (ue⁻¹): 3117.8 (100 %, M⁺).

Elementaranalyse:

C₂₂₀H₂₅₀Si₈ Ber.: C 84.72; H 8.08

Gef.: C 84.57; H 7.92

Biph-G1-A₂B-Ethynyl₈ (34b)¹⁵

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift III) werden 520 mg (0,17 mmol) Biph-G1-A₂B-TiPS₈ (**34a**) in 50 ml THF gelöst und mit 100 mg (2,67 mmol) Ammoniumfluorid und 5 mg (0,016 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat desilyliert. Man erhält 290 mg (0,16 mmol, 96 %) Biph-G1-A₂B-Ethynyl₈ als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:7.25-7.21 (br, 12H, H_{arom.}); 7.14-6.97 (br, 28H, H_{arom.}); 6.88-6.68 (br, 38H, H_{arom.}); 6.45-6.38 (br, 4H, H_{arom.}); 3.03-3.00 (br, 8H, H_a).¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:141.5; 141.5; 141.3; 141.1; 141.0; 140.7; 140.0; 139.5; 139.3; 138.7; 132.1; 131.8; 131.8; 131.8; 131.2; 130.8; 130.3; 128.1; 127.6; 127.0; 126.9; 126.5; 119.8; 119.5; 83.8 (C_b); 77.4 (C_a); 77.3 (C_a).

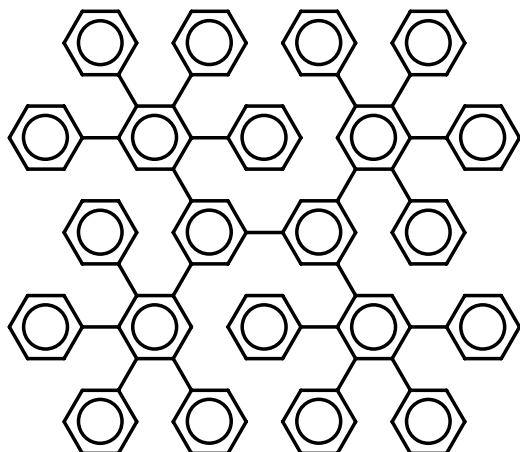
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 1907.2 (100 %, [M,K]⁺).

Elementaranalyse:

C₁₄₈H₉₀ Ber.: C 95.14; H 4.86

Gef.: C 94.09; H 4.88 (siehe Anmerkung S. 147)

Biph-G1-A₂B-uns. (34c)⁸⁰

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 60 mg (0,240 mmol) 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl (**32**) mit 554 mg (1,44 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) in 10 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 30 ml Dichlormethan verdünnt und in 100 ml Methanol getropft. Das sich niederschlagende Rohprodukt wird abfiltriert, erneut in 20 ml Dichlormethan gelöst und in

100 ml siedendes Ethanol getropft. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 370 g (0,22 mmol, 92 %) des erwünschten weißen Feststoffes.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K) δ_H [ppm]:

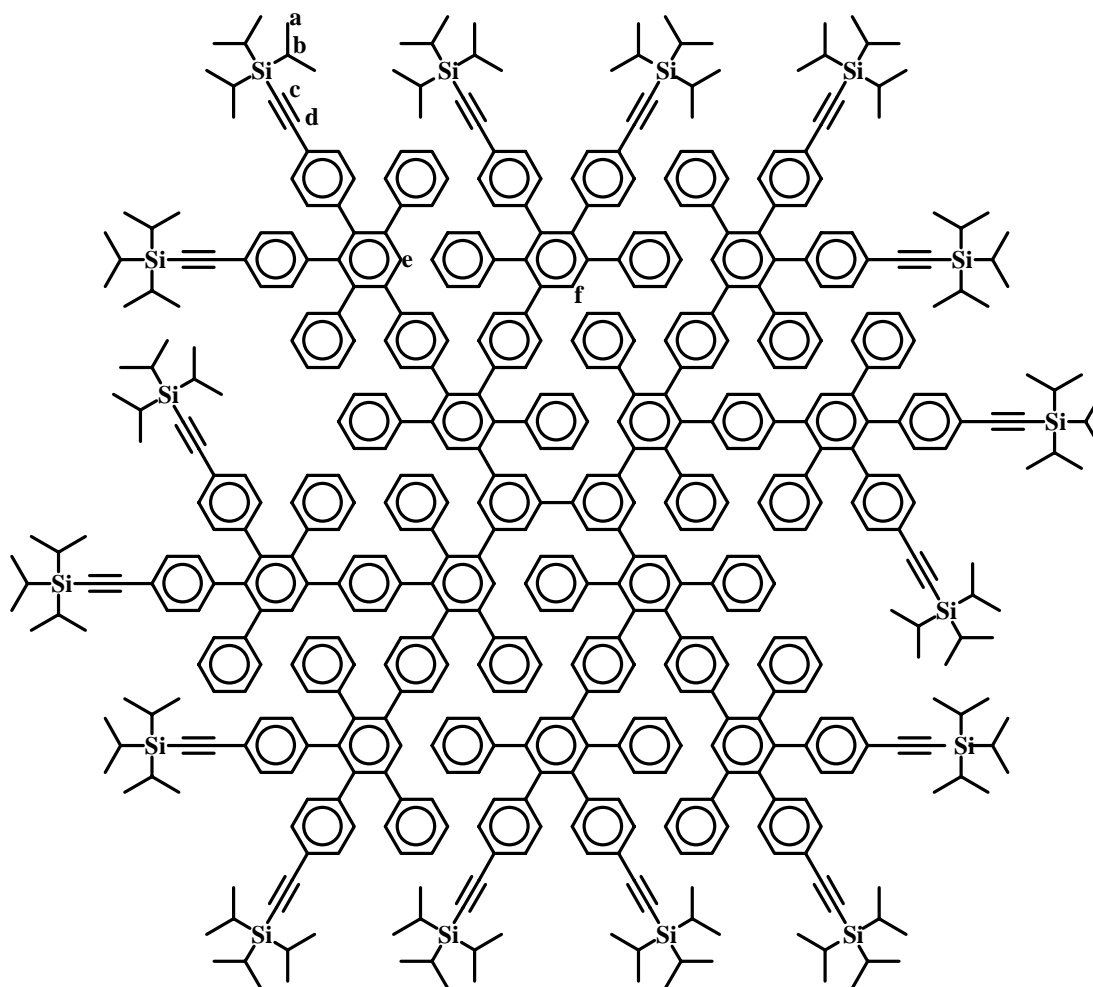
7.19-7.02 (br, 25 H); 6.90-6.65 (br, 65 H).

FD-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 1676.6 (100 %, M⁺).

Elementaranalyse:

C ₁₃₂ H ₉₀	Ber.: C 94.59; H 5.41
	Gef.: C 94.23; H 5.36

Biph-G2-A₂B-TiPS₁₆ (82a)¹⁵

2,00 g (1,07 mmol) Biph-G1-A₂B-Ethynyl₈ (**34b**) und 9,57 g (12,85 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**33**) werden in 30 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt, wie in der allgemeinen Arbeitsanweisung II) beschrieben. Das Rohprodukt wird in etwas Dichlormethan gelöst und langsam in 1000 ml siedendes Ethanol getropft. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und im Soxhlet 4 h mit Ethanol extrahiert. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 7,08 g (9,31 mmol, 87 %) Biph-G2-A₂B-TiPS₁₆ als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 393 K) δ_H [ppm]:

7.47 (s, 4H, H_e or f); 7.40 (s, 4H, H_e or f); 7.21-7.05 (br, 96H, H_{arom}); 7.00-6.89 (br, 28H, H_{arom}); 6.84-6.69 (br, 82H, H_{arom}); 6.62 (d, ³J = 7.9 Hz, 12H, H_{arom}); 6.53 (d, ³J = 7.9 Hz, 96H, H_{arom}); 1.19-1.17 (br, 168H, H_{a&b}).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

142.3; 141.8; 141.7; 141.6; 141.5; 141.2; 140.5; 140.0; 139.9; 139.0; 132.4; 132.2; 132.2;
131.8; 131.7; 131.5; 131.2; 130.9; 130.6; 130.6; 129.3; 129.0; 128.5; 128.4; 127.8; 127.3;
126.6; 121.6; 121.3; 107.7 (C_d); 91.4 (C_c); 91.3 (C_c); 19.2 (C_a); 12.4 (C_b); 12.1 (C_b); 12.0
(C_b); 11.9 (C_b).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

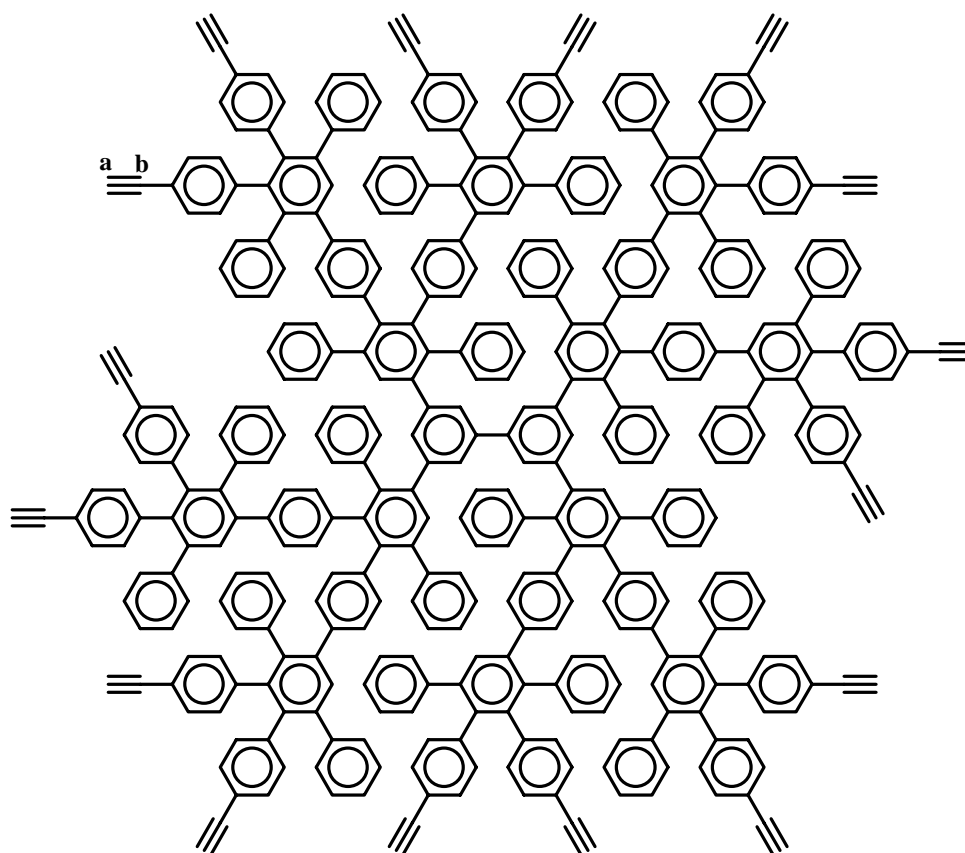
m/z [ue^{-1}]: 7644 (100 %, $[\text{M},\text{K}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{548}\text{H}_{570}\text{Si}_{16}$ Ber.: C 86.54; H 7.55

Gef.: C 86.43; H 7.31

Biph-G2-A₂B-Ethynyl₁₆¹³¹



Einer Lösung von 5.00 g (0.664 mmol) Biph-G2-A₂B-Ethynyl₁₆ in 200 ml entgastem Tetrahydrofuran wird eine Mischung aus 6.64 g (21.04 mmol) Tetrabutylammonium-

fluoridtrihydrat und 200 ml Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Das Ganze wird ca. 4 h gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit 1000 ml Dichlormethan verdünnt und mit destilliertem Wasser mehrmals extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und Lösungsmittel bei leichtem Vakuum entfernt. Das Rohprodukt nimmt man in 30 ml Aceton auf, tropft die erhaltene Lösung unter Rühren in ca. 1000 ml siedendes Ethanol und lässt über Nacht abkühlen. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, auf dem Filter dreimal mit wenig Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 3,22 g (0,63 mmol, 96 %) des erwünschten Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.43-6.45 (br, 234H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 3.03-2.99 (br, 16H, H_{a}).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

142.2; 141.7; 141.7; 141.3; 141.2; 141.1; 140.4; 139.9; 139.5; 139.4; 139.0; 138.6; 131.9; 131.8; 131.4; 131.3; 131.2; 130.9; 130.5; 130.2; 128.9; 128.6; 128.1; 128.0; 127.4; 126.9; 126.3; 126.2; 121.3; 119.8; 119.5; 102.7 (C_{b}); 83.8 (C_{a}); 77.4 (C_{a}); 77.3 (C_{a}).

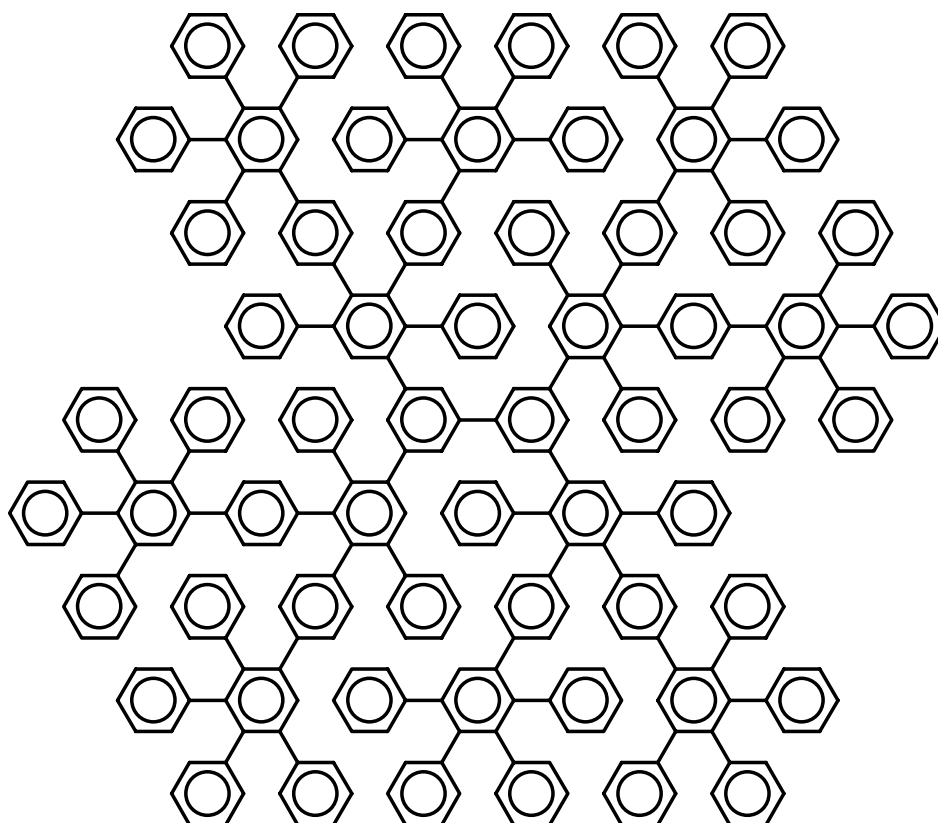
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 5146 (100 %, $[\text{M},\text{K}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{404}\text{H}_{250}$ Ber.: C 95.06; H 4.94

Gef.: C 93.84; H 4.97 (siehe Anmerkung S. 147)

Biph-G2-A₂B-uns. (82c)⁸⁰

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 270 mg (0,14 mmol) Biph-G1-A₂B-Eth1nyl₈ (**34b**) und 667 mg (1,73 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) in 3 ml *o*-Xylol umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung mit 5 ml Dichlormethan verdünnt und in 100 ml Pentan getropft. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert, mehrmals mit 50 ml Pentan gespült und im Vakuum getrocknet. Man erhält 510 mg (0,11 mmol, 78 %) des unsubstituierten Polyphenylens als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K) δ_H [ppm]:

6.79 (br, 4H, H_{arom.}); 6.73 (br, 4H, H_{arom.}); 6.49-6.39 (br, 66H, H_{arom.}); 6.31-5.79 (br, 176H, H_{arom.}).

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD₂Cl₂, 373 K) δ_C [ppm]:

142.31; 142.08; 141.39; 140.83; 140.70; 140.49; 139.48; 139.41; 138.99; 138.66; 138.32; 132.73; 132.01; 131.86; 131.55; 131.27; 130,40; 130.23; 128.86; 128.57; 127.69; 127.18; 126.97; 126.67; 126.32; 125.90; 125.63; 125.35.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

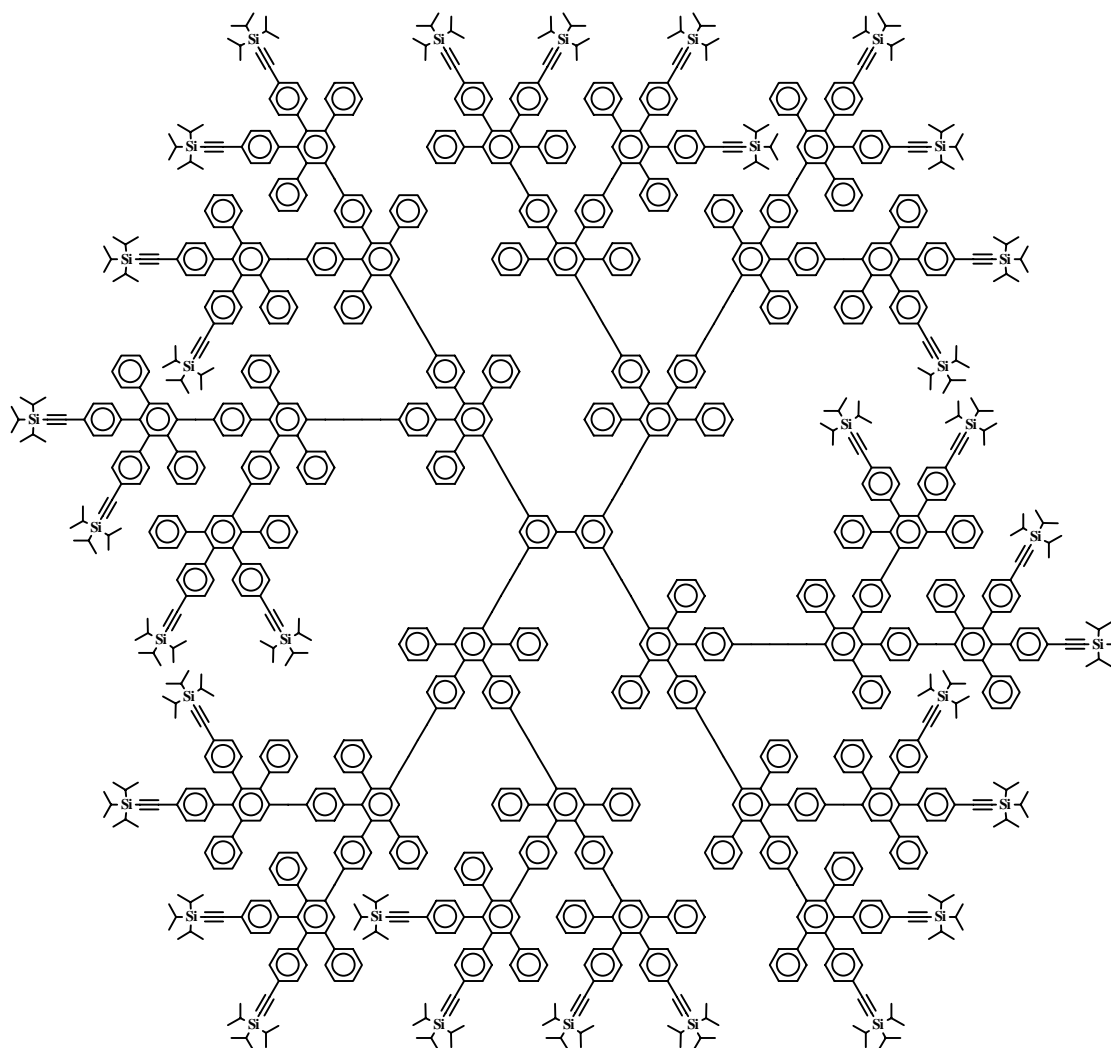
m/z [ue^{-1}]: 4827.1 (100 %, $[M,Ag]^+$).

Elementaranalyse:

$C_{372}H_{250}$ Ber.: C 94.66; H 5.34

Gef.: C 94.38; H 5.31

Biph-G3-A₂B-TiPS₃₂ (**83a**)¹³¹



Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 700 mg (0,14 mmol) Biph-G2-A₂B-Ethynyl₁₆ (**82a**) und 3,27 g (4,39 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**33**) in 15 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt. Die Reaktionszeit beträgt 12 h. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung mit 15 ml Dichlormethan verdünnt und langsam in 250 ml siedendes Ethanol getropft. Der ausfallende Feststoff wird

abfiltriert, erneut in ca. 10 ml Dichlormethan gelöst und wiederum mit Hilfe von 500 ml siedendem Ethanol gefällt. Nach Absaugen und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 2,02 g (0,12 mmol, 89%) des Produkts als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.43-6.41 (br, 538H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 1.21-0.99 (br, 672H, H_{TiPS}).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

142.2; 141.9; 141.5; 141.2; 141.1; 140.8; 140.4; 140.3; 140.0; 139.5; 139.5; 138.9; 138.7; 138.5; 138.2; 131.8; 131.4; 131.2; 131.1; 130.8; 130.5; 130.2; 128.9; 128.6; 128.1; 128.0; 127.4; 127.2; 126.9; 126.2; 121.2; 120.9; 119.2; 107.3 [$\text{C}_{\text{acetylen.}}$]; 91.0 [$\text{C}_{\text{acetylen.}}$]; 90.9 [$\text{C}_{\text{acetylen.}}$]; 18.8 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 18.5 [$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$]; 11.9 [$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]; 11.7 [$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]; 11.5 [$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$].

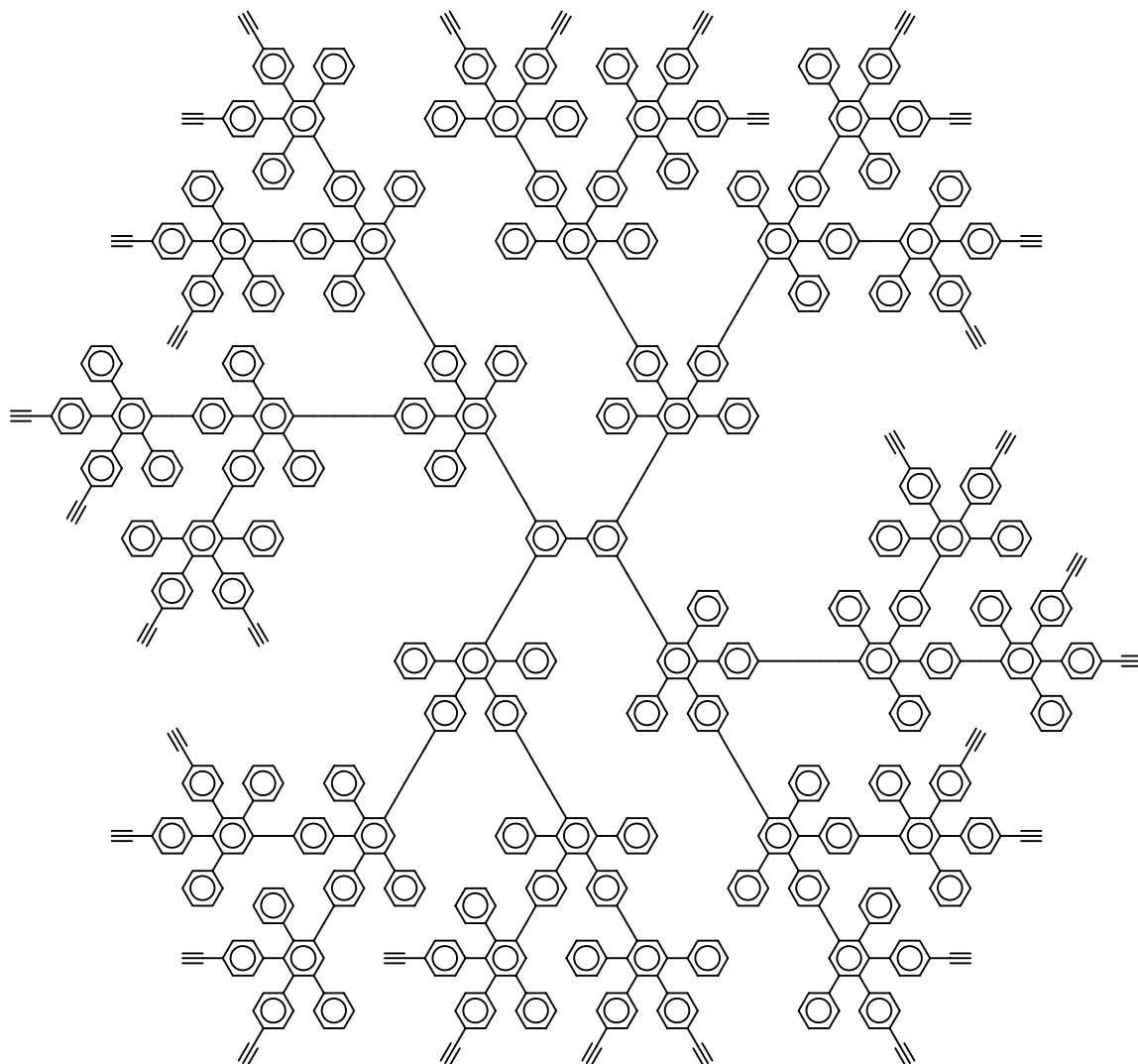
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 16684 (100 %, [M,Ag] $^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{1204}\text{H}_{1210}\text{Si}_{32}$ Ber.: C 87.22; H 7.36

Gef.: C 86.81; H 7.31

Biph-G3-A₂B-Ethynyl₃₂ (83b)

Wie in der allgemeinen Arbeitsanweisung III) beschrieben, werden 1,20 g (0,073 mmol) Biph-G3-A₂B-TiPS₃₂ (**83a**) mit 3 mg (10 μ mol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat und 172 mg (4,62 mmol) Ammoniumfluorid in 200 ml entgastem Tetrahydrofuran desilyliert. Man erhält 770 mg (0,067 mmol, 91 %) des erwünschten Produktes.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.50-6.40 (br, 538H, H_{arom}); 3.07-3.04 (br, 32H, H_{acetylen}).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K) δ_{C} [ppm]:

142.8; 142.3; 142.2; 142.1; 141.9; 141.0; 140.5; 140.4; 139.9; 139.7; 139.6; 139.5; 132.7;
232.6; 132.5; 132.4; 131.8; 131.5; 131.1; 131.0; 129.8; 129.5; 128.8; 128.6; 128.2; 127.6;
127.0; 126.3; 121.3; 121.0 (C_{arom}); 84.6; 78.6 ($\text{C}_{\text{acetylen}}$).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 11575 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

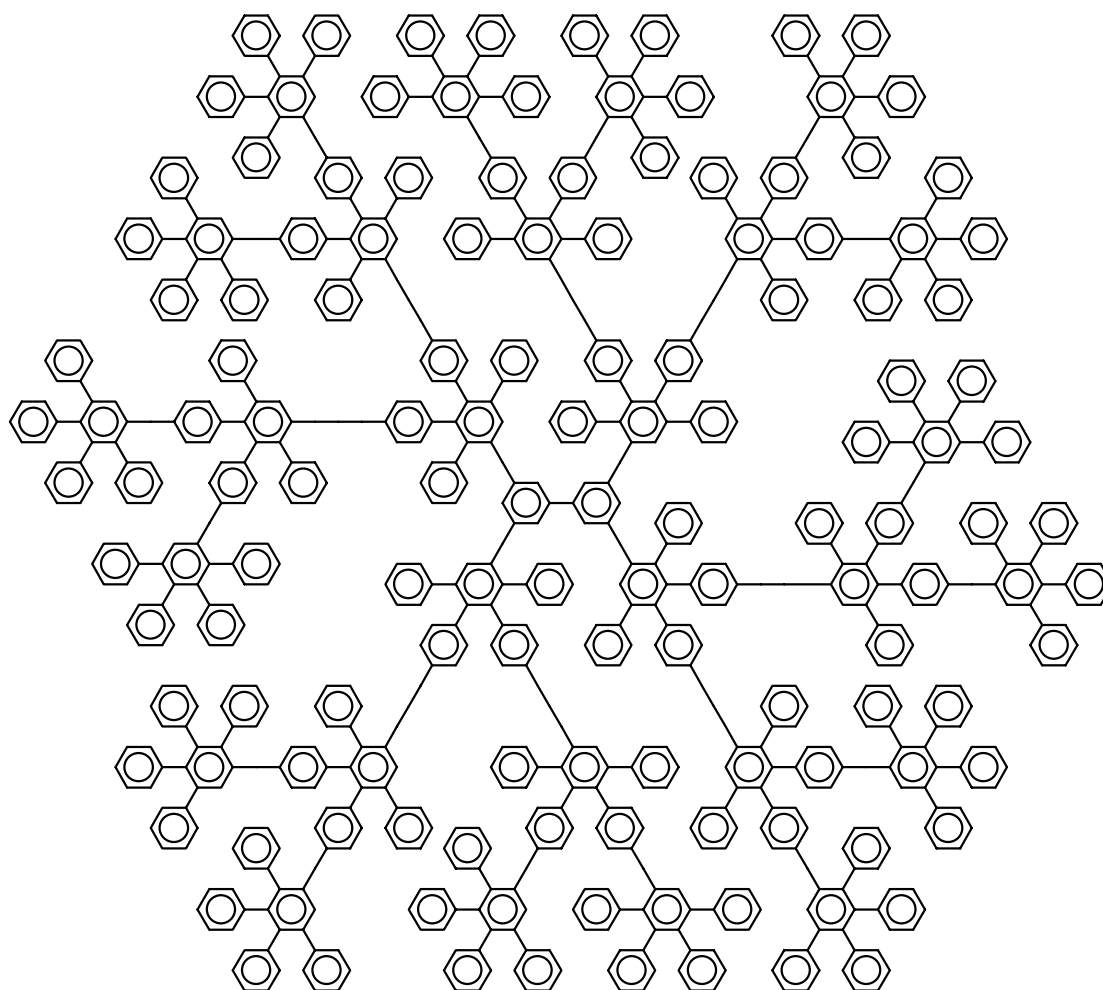
$\text{C}_{916}\text{H}_{570}$

Ber.: C 95.04; H 4.96

Gef.: C 94.08; H 4.93

(siehe Anmerkung S. 147)

Biph-G3-A₂B-uns. (83c)



In einem Schlenkrohr werden 400 mg (0,078 mmol) Biph-G2-A₂B-Ethynyl₁₆ (**82b**) mit 720 mg (1,88 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) in 6 ml *o*-Xylol nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) umgesetzt, wobei die Reaktionszeit 24 h beträgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung mit 10 ml Dichlormethan verdünnt und langsam in 100 ml siedendes Ethanol getropft. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, erneut in etwas Dichlormethan gelöst und mit Hilfe von 250 ml Pentan erneut gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen unter Ölpumpenvakuum erhält man 728 mg (0,067 mmol, 86 %) des Produktes als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K) δ_H [ppm]:

7.52-6.43 (m, 570H, H_{arom}).

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_C [ppm]:

143.0; 142.9; 142.8; 142.75; 142.7; 142.2; 141.9; 141.8; 141.7; 141.5; 141.4; 141.3; 141.2; 141.1; 141.05; 141.0; 140.5; 140.2; 140.15; 140.1; 140.0; 139.9; 139.8; 139.5; 139.1; 138.9; 132.6; 132.4; 132.1; 132.0; 131.9; 131.0; 130.7; 129.5; 129.2; 128.4; 128.3; 128.0; 127.7; 127.6; 127.3; 127.0; 126.9; 126.7; 126.4; 126,3; 126.2; 126.0.

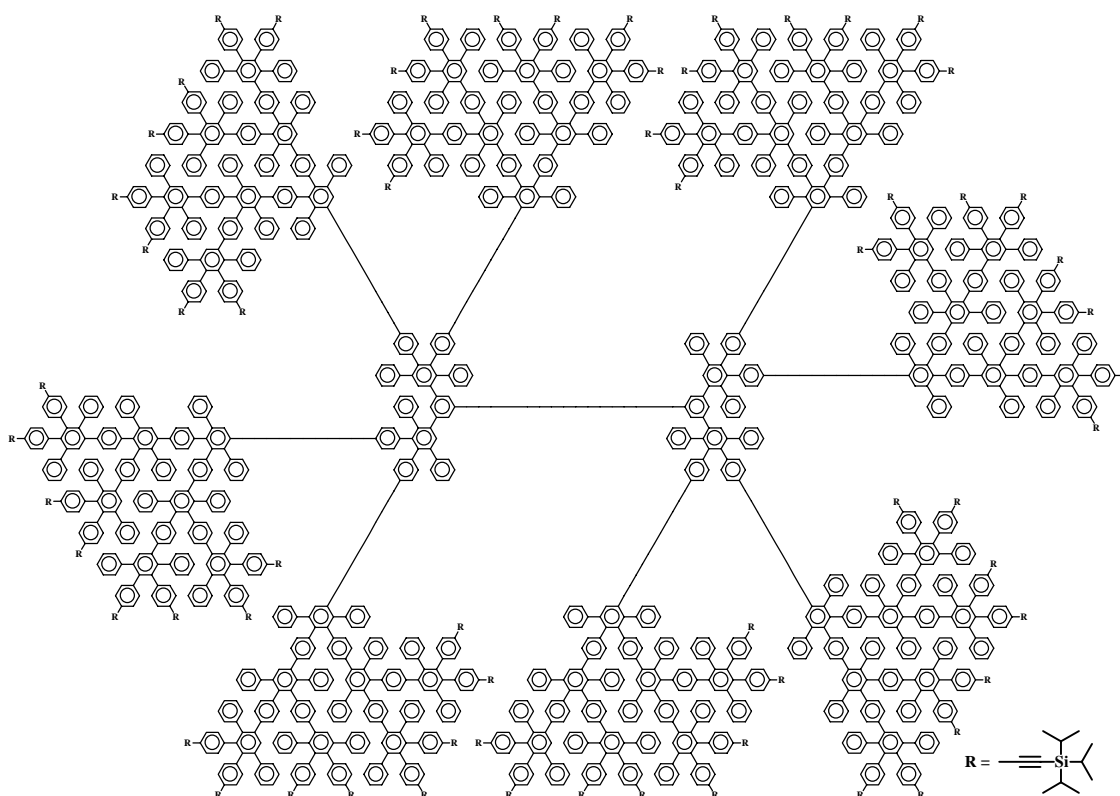
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 10912 (100 %; [M,Ag]⁺).

Elementaranalyse:

C₈₅₂H₅₇₀ Ber.: C 94.68; H 5.32

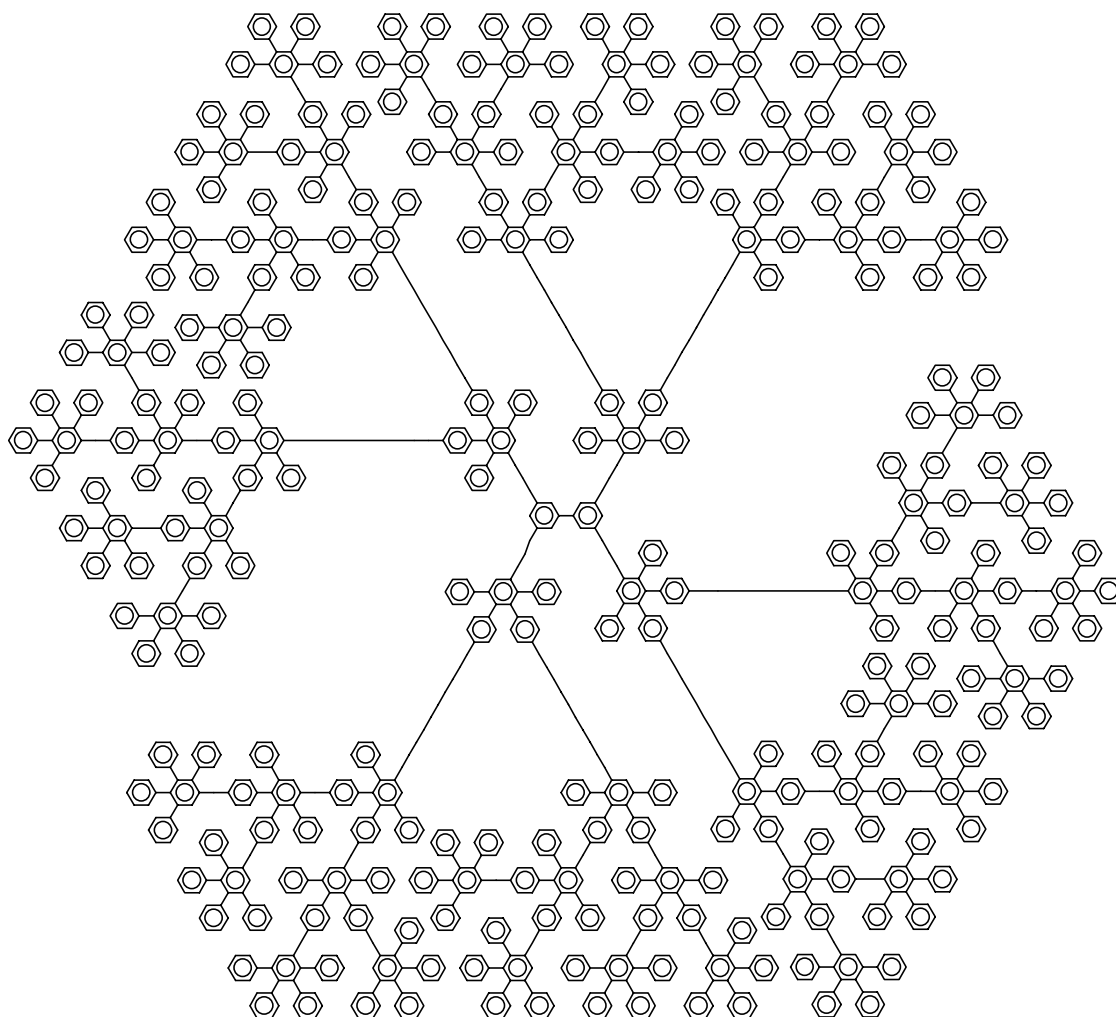
Gef.: C 94.16; H 5.41

Biph-G4-A₂B-TiPS₆₄ (84a)

670 mg (0,90 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**33**) werden in 3 ml entgastem Diphenylether gelöst und auf 195 °C erhitzt. Über 4 h wird eine Lösung aus 130 mg (0,011 mmol) Biph-G3-A₂B-Ethynyl₃₂ (**83b**) in 2 ml Diphenylether und 10 ml *tert*-Butylmethylether im Stickstoffgegenstrom zugetropft. Man lässt weitere 2 h nachreagieren, abkühlen und verdünnt mit 10 ml Methanol. Das ausgefallene Rohprodukt wird massenspektroskopisch untersucht.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 34640 (100 %; $[M, Ag]^+$). (Neben dem Signal des Produktes sind die Signale weiterer Nebenprodukte erkennbar, die aus *in situ*-Entschützungen und anschließenden Diels-Alder Reaktionen stammen; siehe Kapitel 2.2.1.)

Biph-G4-A₂B-uns. (84b)

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 500 mg (0,043 mmol) Biph-G3-A₂B-Ethynyl₃₂ (**83b**) mit 1,06 g (2,76 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) in 5 ml *o*-Xylol umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung mit Dichlormethan verdünnt und in heißes Ethanol getropft. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, erneut in etwas Dichlormethan gelöst und mittels Pentan gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen unter Ölpumpenvakuum erhält man 870 mg (0,034 mmol, 88%) des Produktes als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 303 K) δ_H [ppm]:

7.49-6.47 (m, 1210H, H_{arom}).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 303 K) δ_{C} [ppm]:

142.0; 141.8; 141.2; 140.6; 140,5; 140.4; 140.3; 140.1; 140.0; 139.2; 139.1; 139.0; 138.6;
138.3; 137.9; 131.6; 131.1; 130.0; 127.5; 126.8; 126.5; 126.1; 125.5.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 23091 (100 %, $[\text{M},\text{Ag}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{1812}\text{H}_{1210}$ Ber.: C 94.69; H 5.31

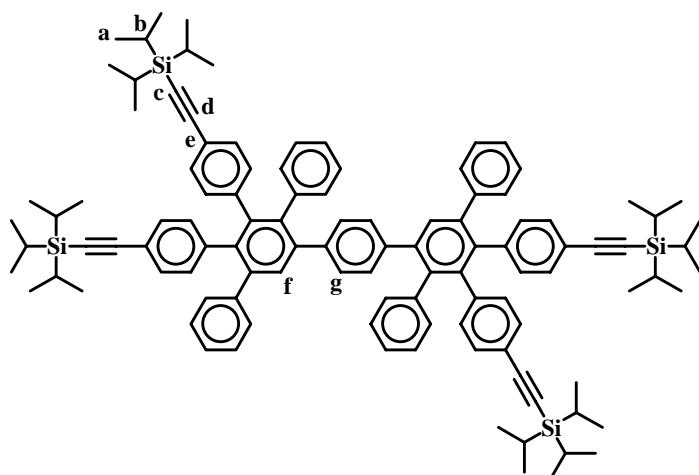
Gef.: C 94.02; H 5.38

Biph-G5-A₂B-uns. (85)

In einem Schlenkkolben werden 237 mg (0,21 mmol) 3,4-Bis-(2',3',5'-triphenyl-*para*-terphenyl)-2,5-diphenylcyclopentadienon (**86**) und 50 mg (0,043 mmol) Biph-G3-A₂B-Ethynyl₃₂ (**83b**) in 10 ml entgastem Diphenylether gelöst und 15 d refluxiert. Das Rohprodukt wird nach dem Abkühlen durch Verdünnen mit etwas Dichlormethan und durch Zugabe zu 100 ml Methanol gefällt. Der Feststoff wird massenspektroskopisch untersucht.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 47496 (100 %; $[\text{M},\text{Ag}]^+$). (Neben dem Signal des Produktes sind die Signale der Produkte erkennbar, die aus der 30- und 31-fachen Addition her stammen; Siehe Kapitel 2.2.1)

Di-G1- A₂B-TiPS₄ (87a)

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 800 mg (0,63 mmol) 1,4-Diethinylbenzol (**76b**) und 1,42 mg (1,90 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**33**) in 4 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das

Rohprodukt mit Methanol gefällt und an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhält 860 mg (0,55 mmol, 87%) des erwünschten Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 333 K) δ_H [ppm]:

7.47 (s, 4H, H_f); 7.14-7.10 (br, 10H, H_{arom.}); 7.05 (d, 4H, ³J = 7.9 Hz, H_{arom.}); 6.99 (d, 4H, ³J = 7.9 Hz, H_{arom.}); 6.94-6.93 (br, 6H, H_{arom.}); 6.92 (s, 4H, H_g); 6.83 (d, 4H, ³J = 7.9 Hz, H_{arom.}); 6.79-6.77 (br, 8H, H_{arom.}); 1.12-1.11 (br, 84H, H_{a&b}).

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 333 K) δ_C [ppm]:

142.4; 142.0; 142.9; 142.8; 142.7; 141.4; 140.6; 140.5; 140.2; 139.3; 132.5; 132.4; 132.3; 132.2; 131.6; 131.3; 130.6; 130.0; 128.5; 127.9; 127.3; 126.8; 121.7 (C_e); 121.4 (C_e); 108.6 (C_d); 108.5 (C_d); 90.3 (C_c); 90.1 (C_c); 19.1 (C_a); 12.3 (C_b).

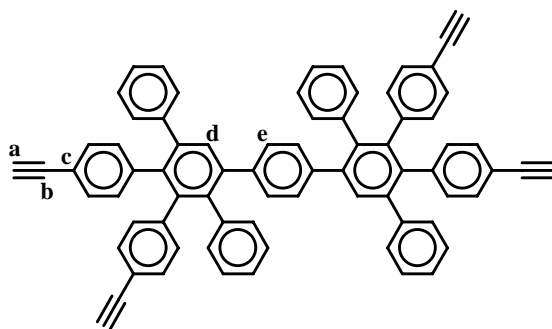
FD-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 1561.1 (100 %; M⁺).

Elementaranalyse:

C₁₁₀H₁₂₆Si₄ Ber.: C 84.66; H 8.14

Gef.: C 84.63; H 8.13

Di-G1-A₂B-Ethynyl₄ (87b)

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung III) werden 720 mg (0,46 mmol) Di-G1-A₂B-TiPS₄ (**87a**) mit 58 mg (0,18 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat und 136 mg (3,69 mmol) Ammoniumfluorid in 10 ml THF desilyliert. In diesem Fall wird das Produkt säulenchromatographisch an

Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel wird Petroether / Dichlormethan 2:1 verwendet. Man erhält 418 mg (0,45 mmol, 97 %) des Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 298 K) δ_{H} [ppm]:

7.43 (s, 2H, H_d); 7.14-7.08 (br, 10H, H_{arom.}); 7.01 (d, 4H, ³J = 7.9 Hz, H_{arom.}); 6.95 (d, 4H, ³J = 8.2 Hz, H_{arom.}); 6.93 (s, 4H, H_e); 6.92-6.90 (br, 6H, H_{arom.}); 6.80 (d, 4H, ³J = 7.9 Hz, H_{arom.}); 6.78-6.76 (br, 4H, H_{arom.}); 6.75 (d, 4H, ³J = 8.2 Hz, H_{arom.}); 3.25 (s, 2H, H_a); 3.22 (s, 2H, H_a).

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 323 K) δ_{C} [ppm]:

142.8; 142.3; 142.2; 141.9; 140.9; 140.8; 140.6; 139.7; 132.8; 132.7; 132.6; 131.8; 131.6; 131.0; 130.4; 128.8; 128.2; 127.5; 127.0; 121.3 (C_c); 121.0 (C_c); 100.0 (C_b); 84.6 (C_b); 78.7 (C_a); 78.6 (C_a).

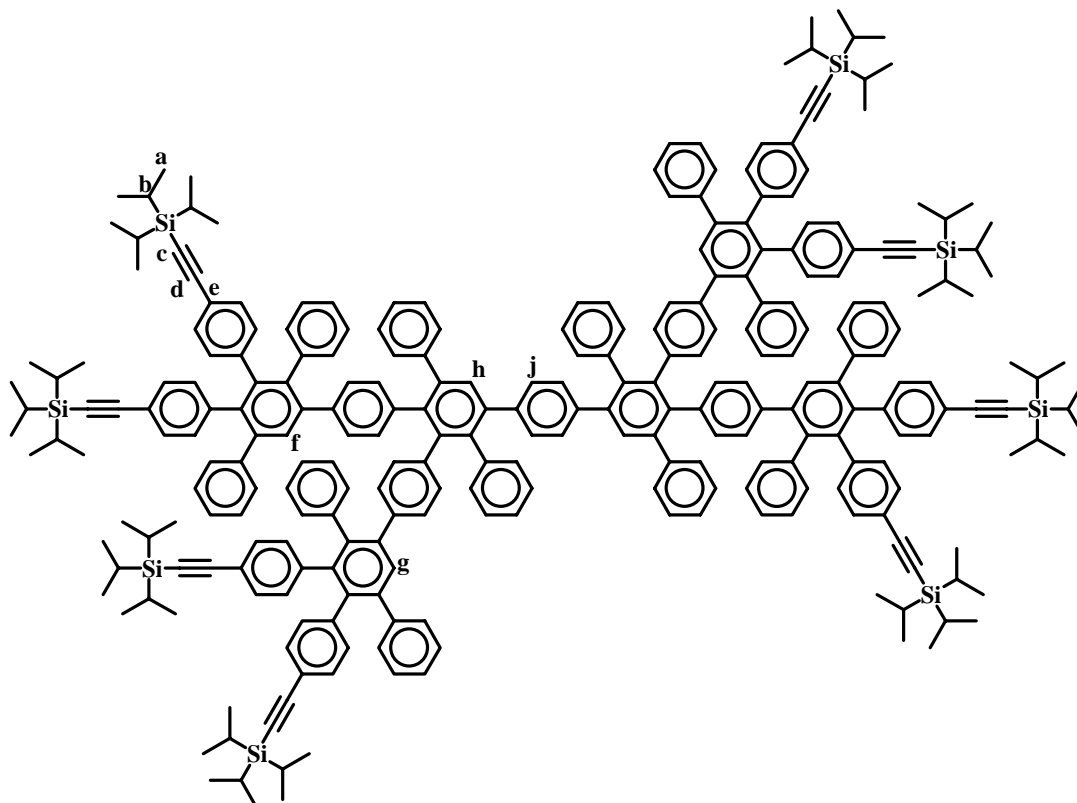
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 934.2 (100 %; M⁺).

Elementaranalyse:

C₇₄H₄₆ Ber.: C 95.03; H 4.97

Gef.: C 94.98; H 4.87

Di-G2-A₂B-TiPS₈ (**88a**)

250 mg (0,27 mmol) Di-G1-A₂B-Ethynyl₈ (**87b**) und 1,20 g (1,60 mmol) 3,4-Bis-[4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**33**) werden in 6 ml entgasstem *o*-Xylol umgesetzt, wie in der allgemeinen Arbeitsanweisung II) beschrieben. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt mit Ethanol gefällt, erneut in etwas Dichlormethan gelöst und wiederum mit siedendem Ethanol gefällt. Man erhält 787 mg (0,21 mmol, 77%) des erwünschten Produktes als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 298 K) δ_H [ppm]:

7.43 (s, 2H, H_f or g); 7.42 (s, 2H, H_f or g); 7.38 (s, 2H, H_h); 7.14-7.09 (br, 24 H, H_{arom.}); 7.04 (d, 12H, ³J = 7.9 Hz, H_{arom.}); 6.98 (d, 8H, ³J = 8.2 Hz, H_{arom.}); 6.93-6.89 (br, 20H, H_{arom.}); 6.86 (s, 4H, H_j); 6.83-6.81 (br, 8H, H_{arom.}); 6.78-6.67 (br, 24H, H_{arom.}); 6.63 (d, 4H, ³J = 7.6 Hz, H_{arom.}); 6.50 (d, 4H, ³J = 7.6 Hz, H_{arom.}); 6.44 (d, 4H, ³J = 7.9 Hz, H_{arom.}); 1.10-1.08 (br, 168H, H_{a&b}).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 298 K) δ_{C} [ppm]:

143.2; 142.8; 142.3; 142.2; 142.1; 141.8; 141.7; 141.3; 141.0; 140.5; 140.4; 139.9; 139.8; 139.7; 139.6; 139.5; 139.4; 139.3; 132.8; 132.7; 132.4; 131.8; 131.6; 131.1; 130.9; 130.3; 129.8; 128.7; 128.2; 128.1; 127.6; 127.3; 127.1; 126.8; 121.9 (C_{e}); 121.7 (C_{e}); 108.9 (C_{d}); 108.8 (C_{d}); 90.5 (C_{c}); 90.4 (C_{c}); 19.3 (C_{a}); 12.6 (C_{b}).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

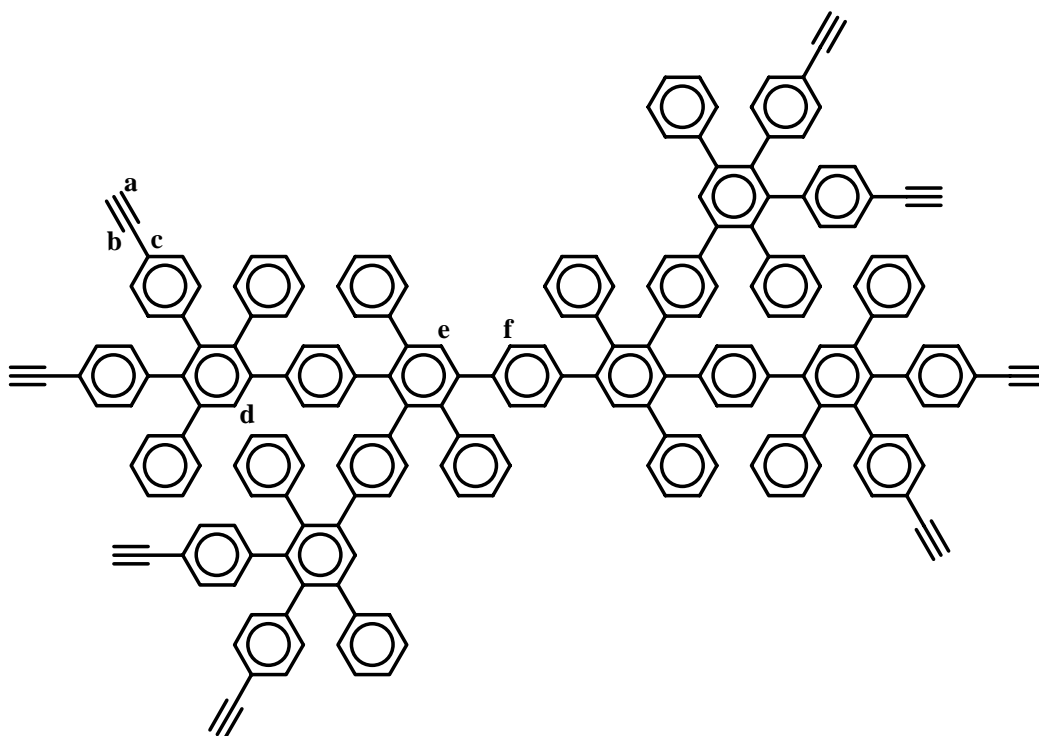
m/z [ue^{-1}]: 3913.6 (100 %, $[\text{M}, \text{Ag}]^{+}$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{274}\text{H}_{286}\text{Si}_8$ Ber.: C 86.52; H 7.58

Gef.: C 86.45; H 7.57

Di-G2-A₂B-Ethynyl₈ (**88b**)



Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung III) werden 600 mg (0,16 mmol) Di-G2-A₂B-TiPS₈ (**88a**) mit 94 mg (2,52 mmol) Ammoniumfluorid und 40 mg (0,13 mmol) Tetra-butylammoniumfluoridtrihydrat in 150 ml entgastem Tetrahydrofuran umgesetzt. Man erhält 330 mg (0,13 mmol) des gewünschten Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, THF, 298 K) δ_{H} [ppm]:

7.45 (s, 2H, H_{d}); 7.44 (s, 2H, H_{d}); 7.41 (s, 2H, H_{e}); 7.15-7.09 (br, 26H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.05-7.01 (br, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.97-6.88 (br, 26H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.87 (s, 4H, H_{f}); 6.82-6.79 (br, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.76-6.8 (br, 24H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.65 (d, 4H, $^3\text{J} = 8.2 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.52 (d, 4H, $^3\text{J} = 8.2 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.46 (d, 4H, $^3\text{J} = 8.2 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 3.36 (s, 4H, H_{a}); 3.34 (s, 4H, H_{a}).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, THF, 298 K) δ_{C} [ppm]:

143.2; 142.7; 142.3; 142.2; 142.15; 142.1; 142.0; 141.8; 141.3; 141.0; 140.9; 140.5; 140.4; 140.3; 139.85; 139.8; 139.7; 139.6; 139.5; 139.4; 139.3; 132.9; 132.7; 132.6; 132.5; 132.4; 132.3; 131.8; 131.5; 131.1; 131.0; 130.9; 130.3; 129.8; 129.5; 128.8; 128.7; 128.2; 128.1; 127.5; 127.3; 127.0; 126.9; 126.8; 121.2 (C_{c}); 121.0 (C_{c}); 84.6 (C_{b}); 84.5 (C_{b}); 78.9 (C_{a}); 78.7 (C_{a}).

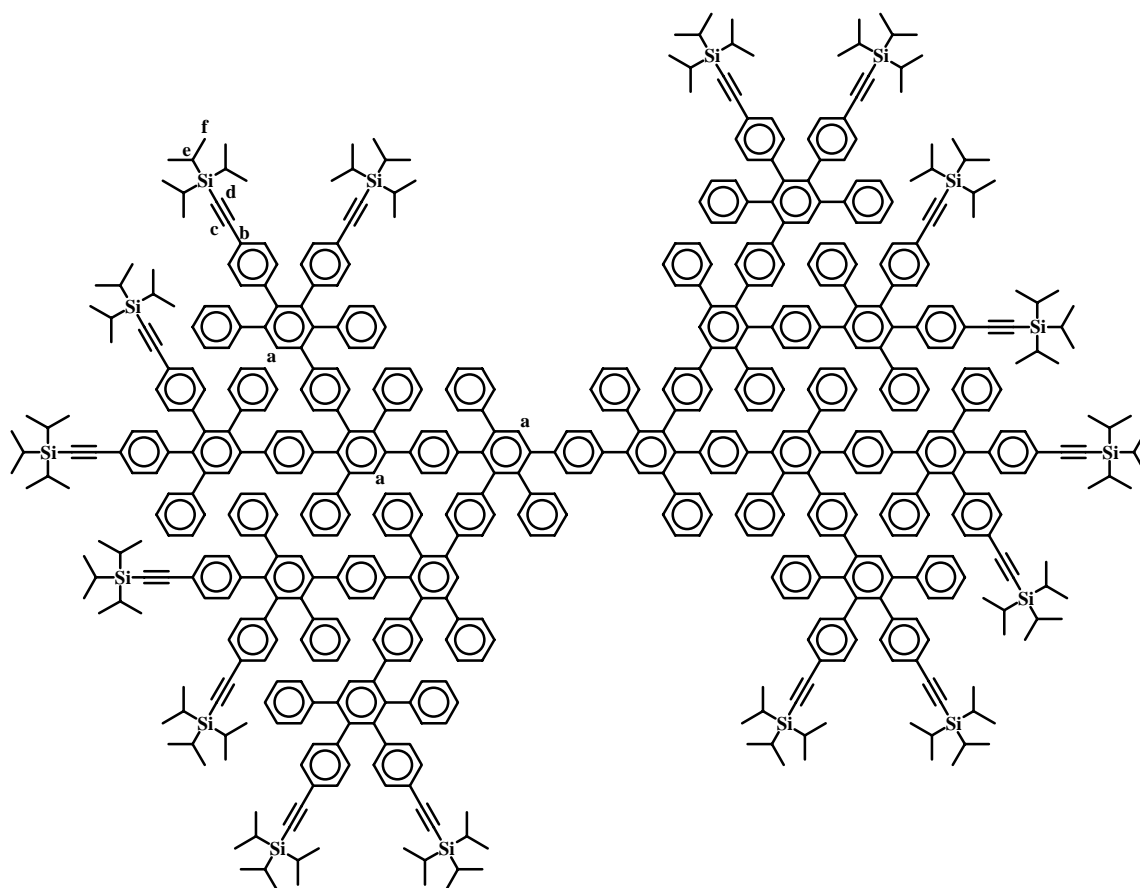
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 2550.7 (100 %; M^+).

$\text{C}_{202}\text{H}_{126}$

Ber.: C 95.03; H 4.97

Gef.: C 94.01; H 5.04 (siehe Anmerkung S. 147)

Di-G3-A₂B-TiPS₁₆ (89a)

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 200 mg (0,078 mmol) Di-G2-A₂B-Ethynyl₈ (**88b**) mit 700 mg (0,94 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**33**) in 5 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 10 ml Dichlormethan verdünnt und das Rohprodukt mittels Ethanol gefällt. Das Rohprodukt wird durch mehrmalige Umfällung aus heißem Ethanol aufgereinigt. Man erhält 520 mg (0,063 mmol, 80 %) Di-G3-A₂B-TiPS₁₆ als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 300 K) δ_H [ppm]:

7.42 (s, 2H, H_a); 7.41(s, 2H, H_a); 7.40(s, 2H, H_a); 7.38(s, 2H, H_a); 7.37(s, 4H, H_a); 7.34(s, 2H, H_a); 7.14-6.59 (br, 232H, H_{arom.}); 6.50-6.40 (br, 24H, H_{arom.}); 1.11-1.09 (br, 336H, H_{e&f}).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 306 K) δ_{C} [ppm]:

142.8; 142.5; 142.1; 142.0; 141.9; 141.8; 141.5; 141.1; 140.7; 140.2; 140.1; 139.5; 139.4;
139.3; 139.2; 139.1; 132.4; 132.0; 131.5; 131.3; 130.7; 130.6; 129.4; 129.2; 128.5; 128.3;
127.9; 127.3; 127.0; 126.7; 126.4; 121.6 (C_b); 121.4 (C_b); 108.6 (C_c); 90.2 (C_d); 90.1 (C_d);
19.0 (C_f); 12.3 (C_e).

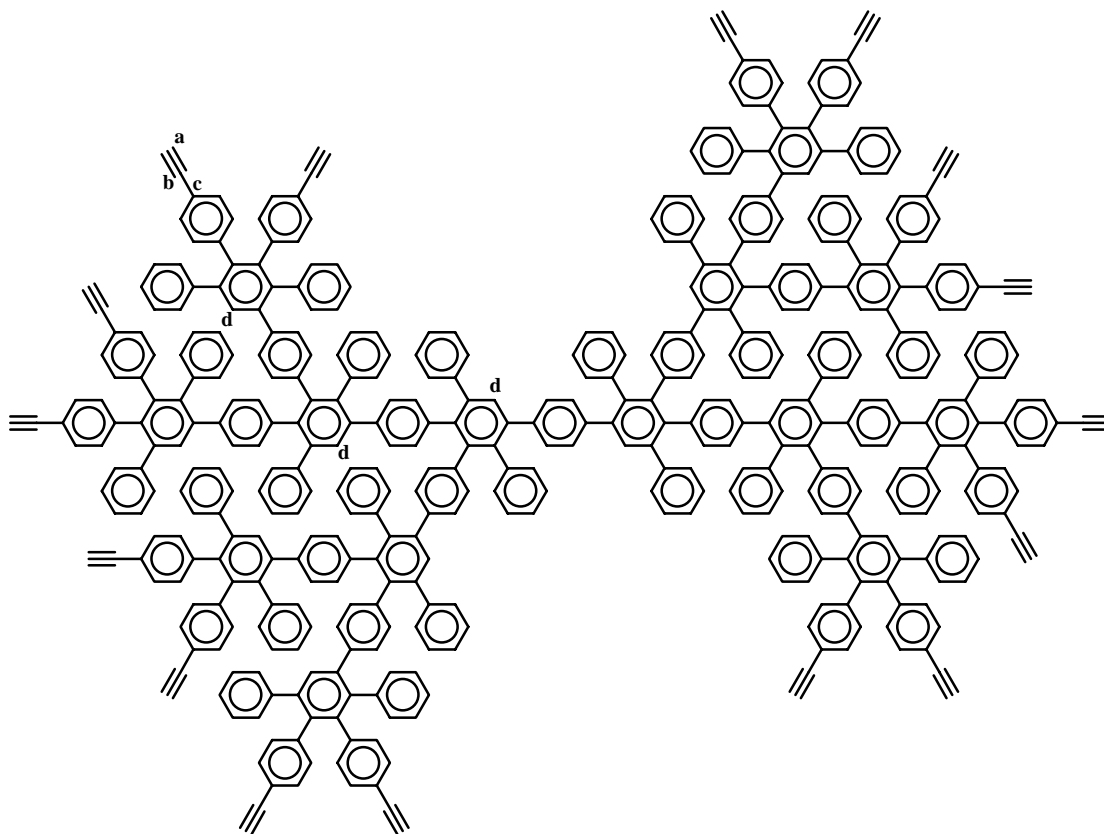
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 8332 (100 %; $[\text{M},\text{K}]^+$).

$\text{C}_{602}\text{H}_{606}\text{Si}_{16}$ Ber.: C 87.21; H 7.37

Gef.: C 87.02; H 7.28

Di-G3-A₂B-Ethynyl₁₆ (**89b**)



Mittels 57 mg (1,54 mmol) Ammoniumfluorid und 24 mg (0,077 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat werden 400 mg (0,048 mmol) Di-G3-A₂B-TiPS₁₆ (**89a**) desilyliert,

wie in der allgemeinen Arbeitsanweisung III) beschrieben. Man erhält 250 mg (0,043 mmol, 90 %) des reinen Produktes als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, THF, 306 K) δ_{H} [ppm]:

7.43 (s, 2H, H_{d}); 7.42 (s, 2H, H_{d}); 7.41 (s, 2H, H_{d}); 7.39 (s, 4H, H_{d}); 7.38 (s, 2H, H_{d}); 7.33 (s, 2H, H_{a}); 7.13-7.09 (br, 30H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.05-7.01 (br, 14H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.97-6.94 (br, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.91-6.85 (br, 22H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.81-6.78 (br, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.75-6.59 (br, 34H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.52-6.48 (br, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.45-6.42 (br, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 3.37 (s, 4H, H_{a}); 3.34 (s, 4H, H_{a}).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, THF, 306 K) δ_{C} [ppm]:

143.1; 142.7; 142.4; 142.3; 142.2; 142.15; 142.1; 141.8; 141.4; 141.3; 141.0; 140.9; 140.5; 140.4; 140.3; 140.1; 139.9; 139.8; 139.7; 139.6; 139.5; 139.4; 139.2; 132.9; 132.7; 132.4; 131.8; 131.5; 131.0; 130.9; 130.3; 129.8; 129.5; 128.8; 128.6; 128.2; 128.0; 127.5; 127.3; 127.0; 126.7; 121.2 (C_{c}); 120.9 (C_{c}); 84.6 (C_{b}); 78.9 (C_{c}); 78.8 (C_{c}).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

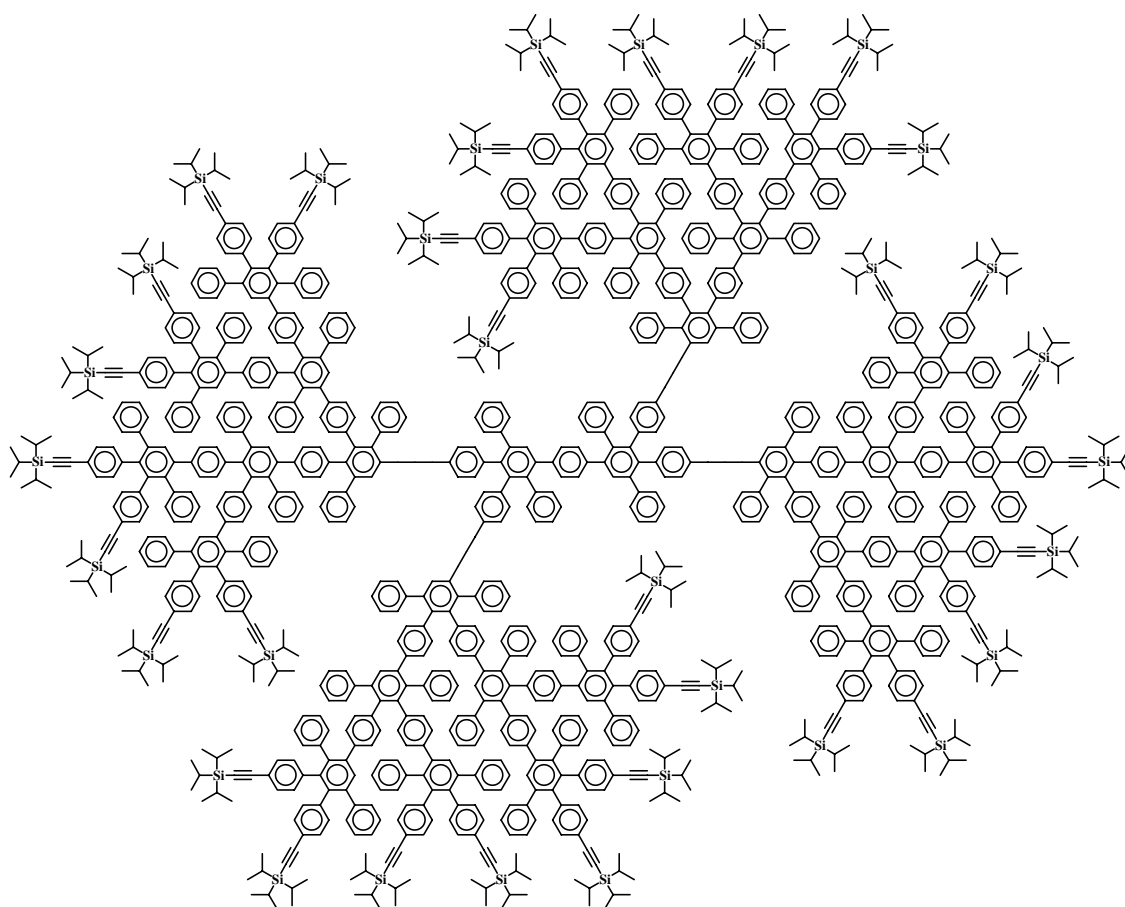
m/z [ue^{-1}]: 5895 (100 %; $[\text{M}, \text{Ag}]^+$).

$\text{C}_{458}\text{H}_{286}$

Ber.: C 95.02; H 4.98

Gef.: C 94.04; H 4.74

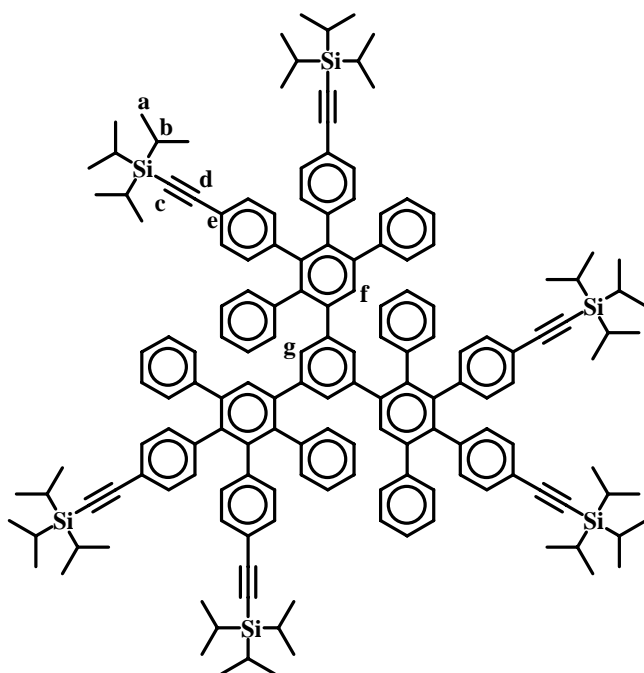
(siehe Anmerkung S. 147)

Di-G4-A₂B-TiPS₃₂ (90)

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 100 mg (0,017 mmol) Di-G3-A₂B-Ethynyl₁₆ und 310 mg (0,42 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon in 5 ml entgastem *o*-Xylol refluxiert. Das Rohprodukt wurde mit Ethanol aus der Reaktionslösung gefällt und massenspektrometrisch analysiert.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 17277 (100 %; $[M, Li]^+$). (Neben dem Signal des Produktes sind die Signale weiterer Nebenprodukte erkennbar, die aus *in situ*-Entschützungen und anschließenden Diels-Alder Reaktionen stammen; siehe Kapitel 2.2.1.)

Tr-G1-A₂B-TiPS₆ (91a)

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 200 mg (1,33 mmol) 1,3,5-Triethinylbenzol (**77b**) und 4,47 g (5,99 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**33**) in 6 ml entgastem *o*-Xylol 2 h lang refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 6 ml Dichlormethan verdünnt, und mit 100 ml Methanol wird das Rohprodukt ausgefällt, erneut in

10 ml Dichlormethan gelöst und in 250 ml siedendes Ethanol getropft. Während des Abkühlens fällt das Produkt sauber aus. Man filtriert, wäscht zweimal mit 25 ml eiskaltem Ethanol und trocknet das Produkt im Ölpumpenvakuum. Man erhält 2,60 g (1,13 mmol, 85 %) des Dendrimers als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 333 K) δ_{H} [ppm]:

7.17-7.11 (br; 9H, H_{arom.}); 7.05 (d, 6H, ³J = 7.8 Hz, H_{arom.}); 7.00 (d, 6H, ³J = 8.2 Hz, H_{arom.}); 6.94 (d, 6H, ³J = 8.2 Hz, H_{arom.}); 6.87 (s, 3H, H_f or _g); 6.84 (tr, 6H, ³J = 7.6 Hz, H_{arom.}); 6.78-6.75 (br, 9H, H_{arom.}); 6.74 (s, 3H, H_f or _g); 6.69 (d, 6H, ³J = 8.2 Hz, H_{arom.}); 6.64 (d, 6H, ³J = 7.8 Hz, H_{arom.}); 1.10-1.08 (br, 126H, H_{a&b}).

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 298 K) δ_{H} [ppm]:

142.3; 141.8; 141.75; 141.7; 141.6; 141.4; 141.3; 140.7; 140.0; 139.0; 132.8; 132.5; 132.4; 132.3; 131.6; 131.3; 130.8; 130.6; 128.4; 128.1; 127.2; 126.8; 121.6 (C_e); 121.4 (C_e); 108.6 (C_d); 108.5 (C_d); 90.2 (C_c); 90.0 (C_c); 19.0 (C_a); 12.2 (C_b).

FD-Massenspektrum:

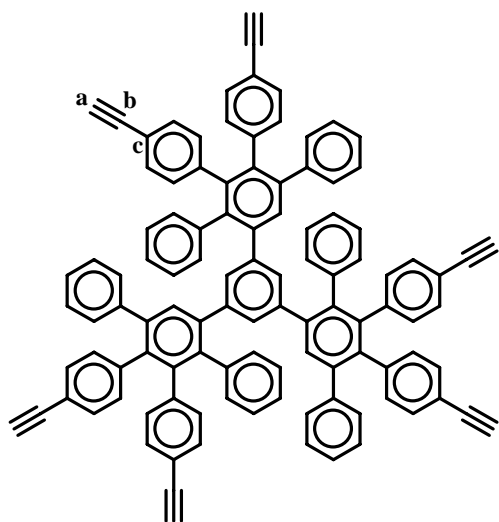
m/z [ue⁻¹]: 2301.7 (100 %, M⁺).

Elementaranalyse:

$C_{162}H_{186}Si_6$ Ber.: C 84.53; H 8.14

Gef.: C 84.23; H 8.14

Tr-G1-A₂B-Ethynyl₆ (91b)



In einem Schlenkkolben werden 600 mg (0,26 mmol) Tr-G1-A₂B-TiPS₆ (**91a**) in 60 ml entgastem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gelöst. Zu dieser Lösung werden 613 mg (2,35 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat gegeben. Nach ca. 2 h wird diese Lösung in 100 ml destilliertes Wasser gegossen und zweimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die kombinierte organische Phase wird nochmals mit 250 ml destilliertem Wasser gewaschen, über

Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Laufmittel, bestehend aus drei Teilen Petrolether und einem Teil Dichlormethan, gereinigt. Man erhält 246 mg (0,18 mmol, 69 %) des entschützten Dendrimers als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 306 K) δ_H [ppm]:

7.19-7.12 (br, 9H, H_{arom.}); 7.05 (d, ³J = 7.9 Hz, 6H, H_{arom.}); 7.00 (d, ³J = 7.9 Hz, 6H, H_{arom.}); 6.93 (d, ³J = 7.9 Hz, 6H, H_{arom.}); 6.92 (s, 3H, H_{arom.}); 6.87 (tr, ³J = 7.5 Hz, 6H, H_{arom.}); 6.83-6.76 (br, 12H, H_{arom.}); 6.68 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H, H_{arom.}); 6.60 (d, ³J = 7.3 Hz, 4H, H_{arom.}); 3.35 (s, 3H, H_a); 3.32 (s, 3H, H_a).

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 298 K) δ_c [ppm]:

141.8; 141.4; 141.3; 141.2; 141.1; 141.0; 140.2; 139.6; 138.7; 132.3; 132.1; 132.0; 131.9; 131.1; 130.9; 130.4; 130.2; 128.0; 127.7; 126.8; 126.4; 120.5 (C_c); 120.2 (C_c); 83.9 (C_b); 83.8 (C_b); 78.3 (C_a); 78.1 (C_a).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 1401.3 (100 %, $[M,K]^+$).

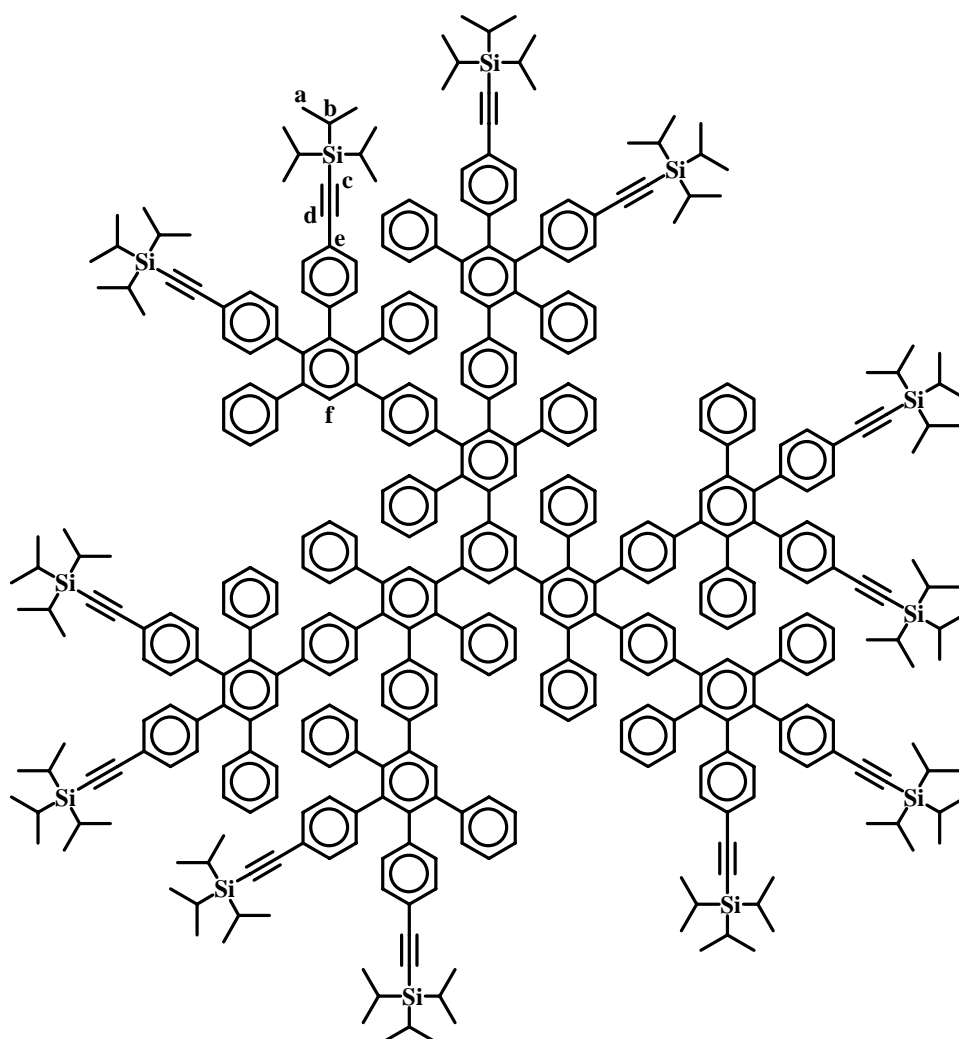
Elementaranalyse:

$C_{108}H_{66}$

Ber.: C 95.12; H 4.88

Gef.: C 94.26; H 4.96 (siehe Anmerkung S. 147)

Tr-G2-A₂B-TiPS₁₂ (92a)



1,00 g (1,34 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**32**) werden in 2 ml entgastem Diphenylether gelöst und unter einem konstanten Stickstoffstrom auf 190 °C erhitzt. Über 9 h wird eine Lösung aus 150 mg (0,11 mmol) Tr-G1-A₂B-Ethynyl₆ (**91b**) in 2 ml 2-Methylnaphthalin zugetropft. Man lässt weitere 2 h nachreagieren und verdünnt diese Lösung nach dem Abkühlen unter kräftigem Rühren

langsam mit 10 ml Methanol. Das hierbei ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert, erneut in etwas Dichlormethan gelöst und zu 200 ml siedendem Ethanol getropft. Nach dem Abkühlen wird das sauber ausgefallene Produkt abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 490 mg (0,086 mmol, 78 %) der zweiten Generation dieses Dendrimers.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, THF, 328 K) δ_{H} [ppm]:

7.40 (s, 3H, H_{f}); 7.37 (s, 3H, H_{f}); 7.18-7.08 (br, 39H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.03 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.98 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.94-6.87 (br, 30H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.81 (d, $^3\text{J} = 8.6$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.77-6.74 (br, 18H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.71-6.66 (br, 18H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.59 (d, $^3\text{J} = 7.5$ Hz, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.47 (d, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.36 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 1.10-1.08 (br, 252H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, THF, 306 K) δ_{c} [ppm]:

142.8; 142.5; 142.0; 141.9; 141.8; 141.7; 141.65; 141.6; 141.5; 141.4; 141.0; 140.6; 140.2; 140.1; 139.9; 139.5; 139.3; 139.2; 139.1; 138.0; 132.7; 132.6; 132.4; 132.2; 132.1; 131.9; 131.5; 131.3; 131.0; 130.6; 129.4; 129.2; 128.5; 128.2; 128.0; 127.9; 127.2; 126.9; 126.9; 126.8; 126.7; 126.4; 121.6 (C_{e}); 121.4 (C_{e}); 108.6 (C_{d}); 108.5 (C_{d}); 90.2 (C_{c}); 90.3 (C_{c}); 19.0 (C_{a}); 12.2 (C_{b}).

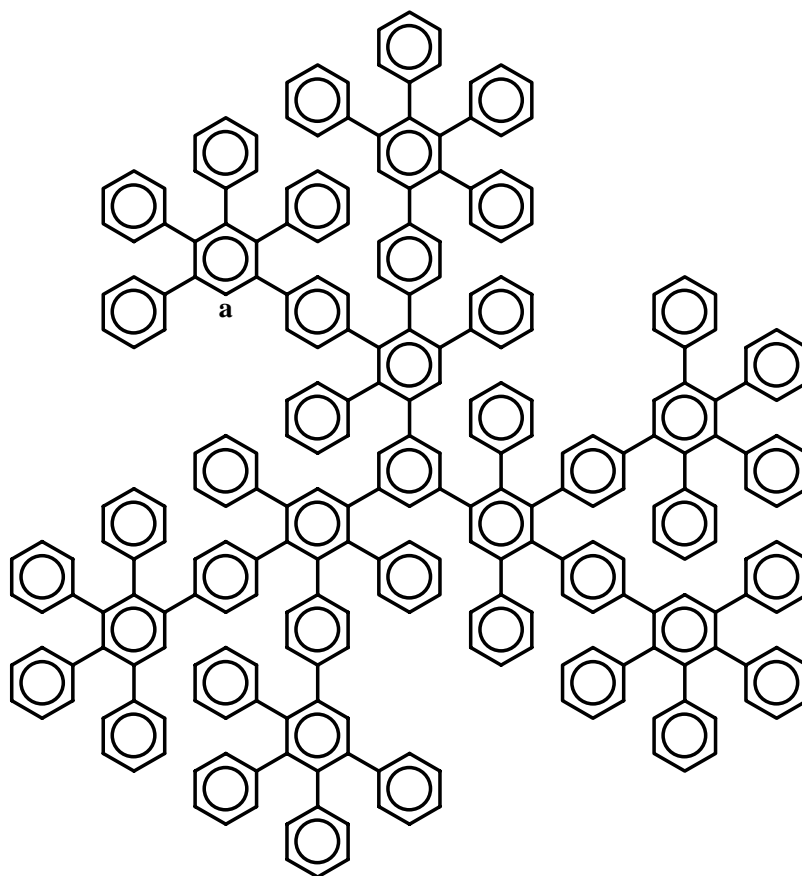
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 5694.1 (100 %, $[\text{M},\text{Na}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{408}\text{H}_{426}\text{Si}_{12}$ Ber.: C 86.48; H 7.58

Gef.: C 86.35; H 7.44

Tr-G2-A₂B-uns. (92b)

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden in einem Schlenkrohr 100 mg (0,073 mmol) Tr-G1-A₂B-Ethynyl₆ (**91b**) und 254 mg (0,660 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) in 6 ml entgastem *o*-Xylol gelöst und 12 h refluxiert. Das Rohprodukt wird nach dem Abkühlen durch Zugabe von 15 ml Methanol gefällt und abfiltriert. Zur Aufreinigung wird das Rohprodukt erneut in etwas Dichlormethan gelöst und langsam zu 250 ml Pentan getropft. Das saubere Produkt fällt als amorpher Feststoff aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 182 mg (0,052 mmol, 71 %) des unsubstituierten Dendrimers.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, THF, 306 K) δ_{H} [ppm]:

7.43 (s, 3 H, H_a); 7.41 (s, 3 H, H_a); 7.19-7.04 (m, 42 H, H_{arom.}); 7.03-6.67 (m, 114 H, H_{arom.}); 6.63 (d, ³J = 8.3 Hz, 6H, H_{arom.}); 6.48 (d, ³J = 7.7 Hz, 6 H, H_{arom.}); 6.37 (d, ³J = 8.0 Hz, 6 H, H_{arom.}).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, THF, 306 K) δ_{C} [ppm]:

142.9; 142.8; 142.7; 142.0; 141.8; 141.75; 141.7; 141.6; 141.5; 141.45; 141.4; 141.3;
141.2; 141.15; 141.1; 140.3; 140.2; 140.1; 140.0; 139.9; 139.8; 139.3; 139.1; 138.8; 132.8;
132.5; 132.4; 132.1; 131.9; 131.0; 130.7; 130.5; 130.4; 129.5; 129.3; 128.3; 128.2; 128.0;
127.7; 127.6; 127.3; 126.9; 126.4; 126.3; 126.2; 126.0.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

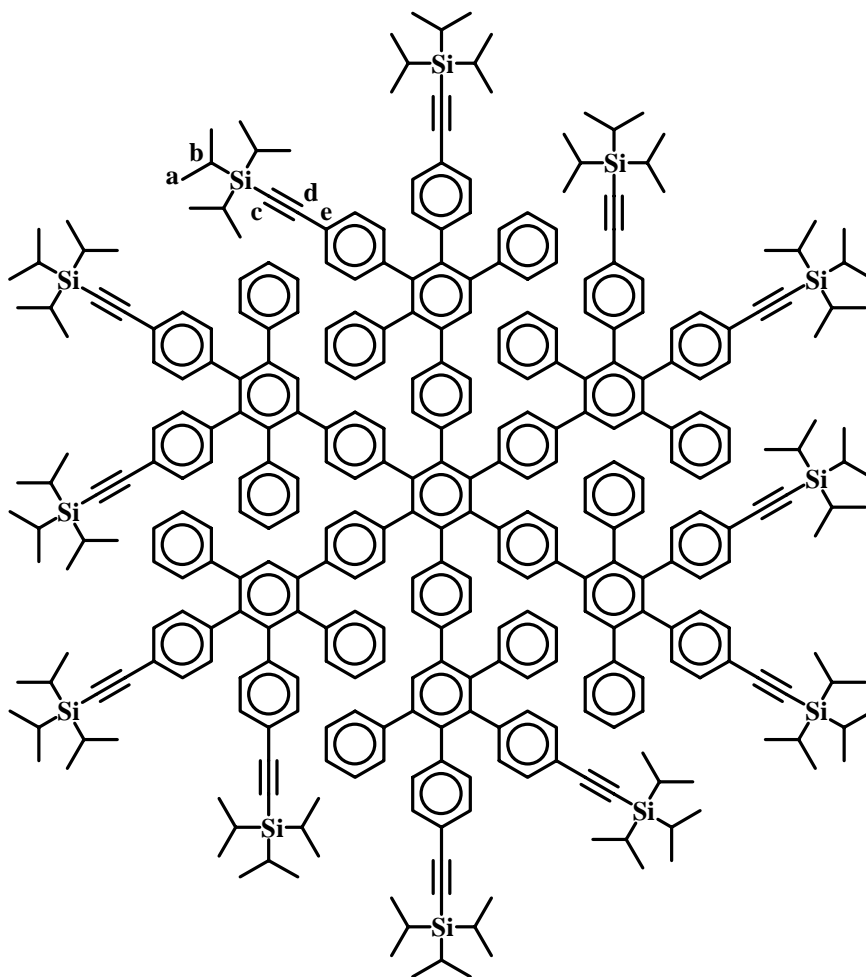
m/z [ue^{-1}]: 3501.4 (100 %, $[\text{M},\text{Na}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{276}\text{H}_{186}$ Ber.: C 95.65; H 5.35

Gef.: C 95.26; H 5.31

HPB-G1-A₂B-TiPS₁₂ (93a)



In einem 20 ml Schlenkrohr werden 2,00 g (2,65 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**32**) in 3 ml entgastem Diphenylether gelöst und unter einem konstanten Stickstoffdurchfluss auf 195 °C erhitzt. 200 mg (0,30 mmol) 1,2,3,4,5,6-Hexa-(4-ethynylphenyl)benzol (**80b**) gelöst in 3 ml 2-Methylnaphthalin werden der Reaktionslösung innerhalb von 30 min. langsam zugespritzt. Man lässt weitere 2 h nachreagieren, verdünnt nach dem Abkühlen mit 10 ml Dichlormethan und tropft das Ganze in 200 ml Methanol. Das ausgefallene Rohprodukt wird erneut in ca. 10 ml Dichlormethan gelöst und in siedendes Ethanol getropft. Nach dem Abkühlen wird das Produkt abgesaugt und zweimal mit 20 ml eiskaltem Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen an der Ölpumpe erhält man 970 mg (0,19 mmol, 66 %) des gewünschten Dendrimers als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 298 K) δ_{H} [ppm]:

7.42 (s, 6H, H_f); 7.13-7.09 (br, 30H, H_{arom.}); 7.04 (d, ³J = 8.6 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.98 (d, ³J = 7.9 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.89-6.86 (br, 12H, H_{arom.}); 6.84-6.80 (br, 18H, H_{arom.}); 6.75 (d, ³J = 7.9 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.72 (d, ³J = 7.3 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.65 (d, ³J = 7.9 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.36 (d, ³J = 7.9 Hz, 12H, H_{arom.}); 1.11-1.10 (br, 252H, H_{a&b}).

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 298 K) δ_{c} [ppm]:

142.8; 142.2; 142.1; 141.8; 141.2; 141.0; 140.4; 139.9; 139.6; 139.5; 132.8; 132.7; 132.6; 132.5; 131.9; 131.6; 131.0; 129.5; 128.8; 128.2; 127.6; 127.0; 122.0 (C_e); 121.7 (C_e); 108.9 (C_d); 108.8 (C_d); 90.6 (C_c); 90.4 (C_c); 19.3 (C_a); 12.6 (C_b).

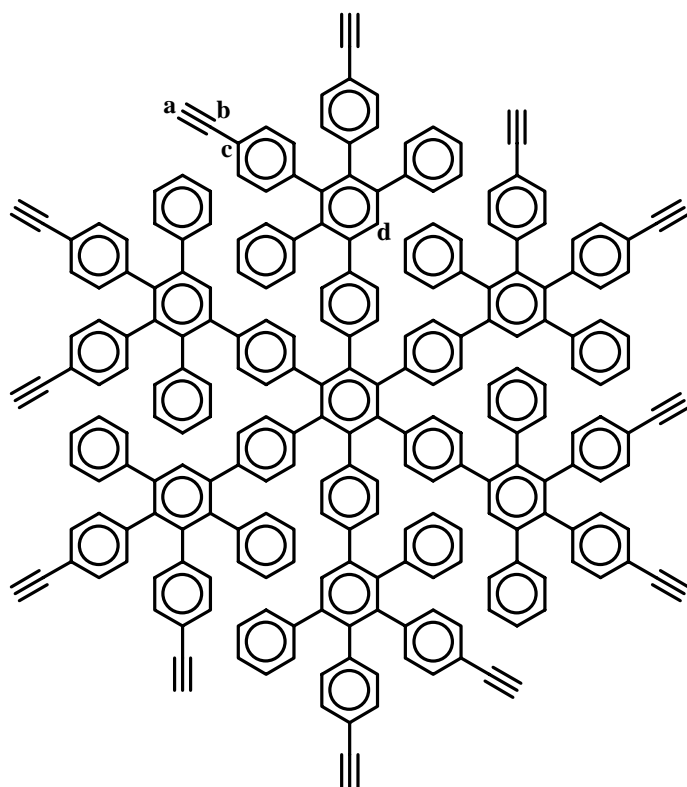
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 5084.8 (100 %, [M,Ag]⁺).

Elementaranalyse:

C₃₅₄H₃₉₀Si₁₂ Ber.: C 85.34; H 7.89

Gef.: C 85.31; H 7.85

HPB-G1-A₂B-Ethynyl₁₂ (93b)

In einem 100 ml Schlenk-
kolben werden 400 mg HPB-
G1-A₂B-TiPS₁₂ (**93a**) in 25 ml
entgastem THF gelöst. Der
unter einer Argonatmosphäre
bei Raumtemperatur gerührten
Lösung werden langsam 20 ml
einer 0.1 M Lösung von Tetra-
butylammoniumfluorid in
THF zugegeben. Letztere wird
vorher durch Verdünnen einer
kommerziellen 1,1 M Lösung
erzeugt. Das Ganze wird ca.
2 h bei Raumtemperatur
gerührt. Nach Beendigung der
Reaktion wird die Lösung mit

500 ml Dichlormethan verdünnt und zweimal mit 500 ml destilliertem Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsevaporator abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Als Laufmitte wird ein 1:1 Gemisch aus Dichlormethan und Petrolether verwendet. Man erhält 235 mg (0,076 mmol, 94 %) des entschützten Dendrimers.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 298 K) δ_H [ppm]:

7.44 (s, 6H, H_d); 7.13-7.09 (br, 30H, H_{arom.}); 7.03 (d, ³J = 7.6 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.96 (d, ³J = 7.6 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.90-6.85 (br, 12H, H_{arom.}); 6.80-6.78 (br, 18H, H_{arom.}); 6.74-6.71 (br, 24H, H_{arom.}); 6.66(d, ³J = 7.9 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.38(d, ³J = 7.6 Hz, 12H, H_{arom.}); 3.37 (s, 6H, H_a); 3.34 (s, 6H, H_a).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 298 K) δ_c [ppm]:

140.7; 140.3; 140.2; 140.1; 139.8; 139.2; 139.0; 138.4; 138.0; 137.6; 137.5; 130.8; 130.7; 130.6; 130.5; 129.8; 129.6; 129.0; 127.5; 126.8; 126.2; 125.6; 125.0; 119.3 (C_c); 119.0 (C_c); 82.6 (C_b); 82.5 (C_b); 76.9 (C_a); 76.8 (C_a).

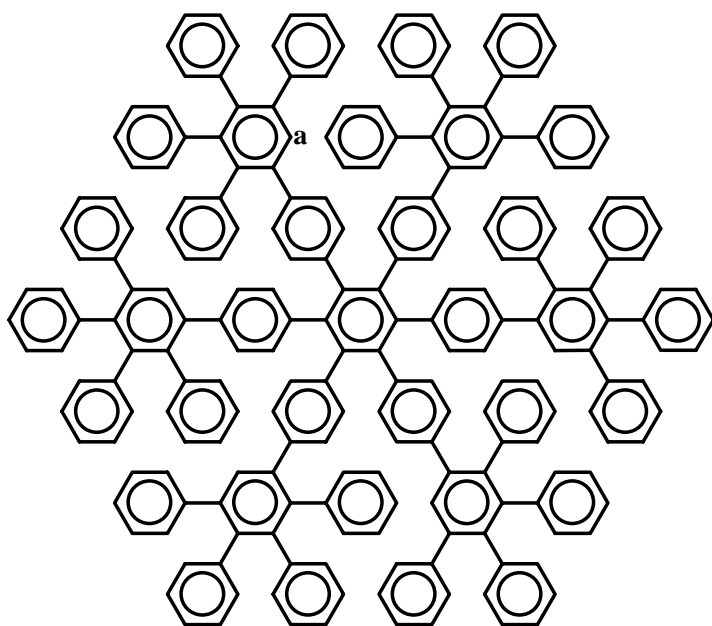
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 3125.7 (100 %, $[\text{M},\text{Na}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{246}\text{H}_{150}$ Ber.: C 95.10; H 4.87
Gef.: C 94.98; H 4.94

HPB-G1-A₂B-uns. (93c)



In einem 20 ml Schlenkrohr werden 5,77 g (15,00 mmol)

Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) in 30 ml entgastem Diphenylether gelöst und bei 190 °C unter einem konstanten Stickstoffstrom gerührt. Zu dieser Lösung tropft man über eine halbe Stunde 1,13 g (1,67 mmol) 1,2,3,4,5,6-Hexa-(4-ethinylphenyl)benzol (**80b**) gelöst in 20 ml Diphenylether und 5 ml *tert*-Butylmethylether.

Nachdem man 2 h hat nachreagieren und die Lösung auf 30 °C abkühlen lassen, wird sie mit Dichlormethan verdünnt und in 500 ml Methanol getropft. Das Rohprodukt wird abfiltriert und im Soxhlet über Nacht mit Pentan extrahiert. Man erhält 4,20 g (1,49 mmol, 89 %) des gewünschten Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 298 K) δ_{H} [ppm]:

7.50 (s, 6H, H_{a}); 7.22-7.13 (br, 30H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.98-6.83 (br, 60H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.81-6.75 (br, 30H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.69 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.44 (d, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 298 K) δ_{C} [ppm]:

141.9; 141.7; 140.56; 140.5; 140.4; 140.1; 140.0; 139.8; 139.0; 138.9; 138.5; 138.1; 131.7; 131.6; 131.4; 130.0; 128.4; 127.6; 126.9; 126.8; 126.6; 126.2; 125.5; 125.2.

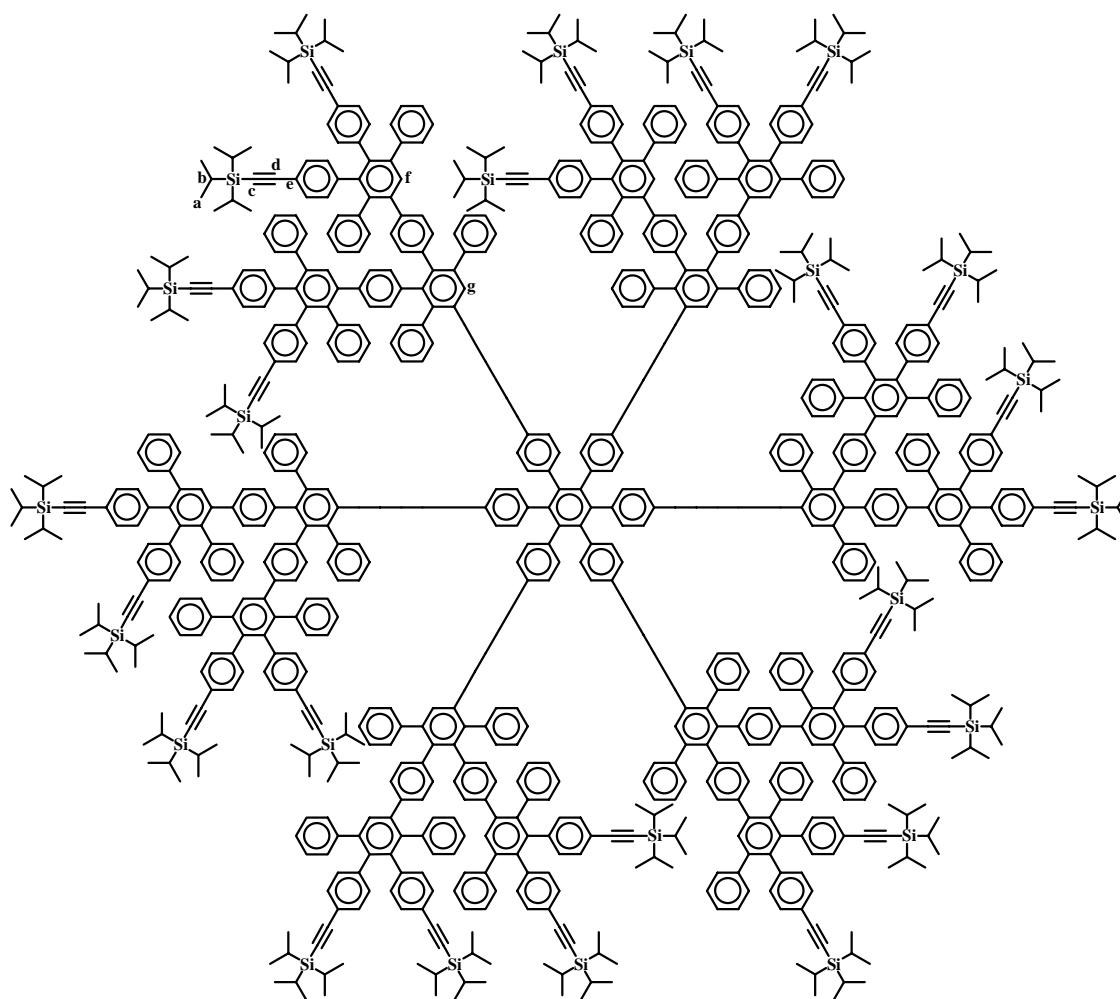
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 2815.4 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{222}\text{H}_{150}$ Ber.: C 94.63; H 5.37

Gef.: C 94.15; H 5.62

HPB-G2-A₂B-TiPS₂₄ (94a)

Zu einer 190 °C heißen entgasten Lösung von 740 mg (0.99 mmol) 3,4-Bis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-2,5-diphenylcyclopentadienon (**32**) in 2 ml Diphenylether werden über 9 h 170 mg (0.055 mmol) HPB-G1-A₂B-Eth1nyl₁₂ (**93b**) in 2 ml 2-Methylnaphthalin getropft. Dabei wird ein konstanter Stickstoffstrom über die Lösung geleitet. Man lässt 2 h nachreagieren und die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und tropft sie in 200 ml Methanol. Das ausgefallene Rohprodukt wird in 10 ml Dichlormethan gelöst und in siedendes Ethanol getropft. Das Produkt fällt sauber aus, wird nach dem Abkühlen filtriert und zweimal mit 30 ml eiskaltem Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen unter Ölpumpenvakuum erhält man 550 mg (0,047 mmol, 85 %) des Dendrimers als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 298 K) δ_{H} [ppm]:

7.41 (s, 6H, $\text{H}_{\text{f or g}}$); 7.37 (s, 6H, $\text{H}_{\text{f or g}}$); 7.36 (s, 6H, $\text{H}_{\text{f or g}}$); 7.12-6.67 (br, 312H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.50 (d, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.42 (d, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.35 (d, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 1.14-1.07 (br, 504H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 298 K) δ_{C} [ppm]:

143.1; 142.8; 142.3; 142.2; 142.15; 142.1; 141.7; 141.0; 140.5; 140.4; 140.3; 139.9; 139.8; 139.7; 139.6; 139.5; 139.4; 132.7; 132.4; 131.9; 131.6; 130.9; 129.8; 129.5; 128.8; 128.6; 128.2; 127.6; 127.0; 122.0 (C_{e}); 121.7 (C_{e}); 108.9 (C_{d}); 90.53 (C_{c}); 90.4 (C_{c}); 19.4 (C_{a}); 12.6 (C_{b}).

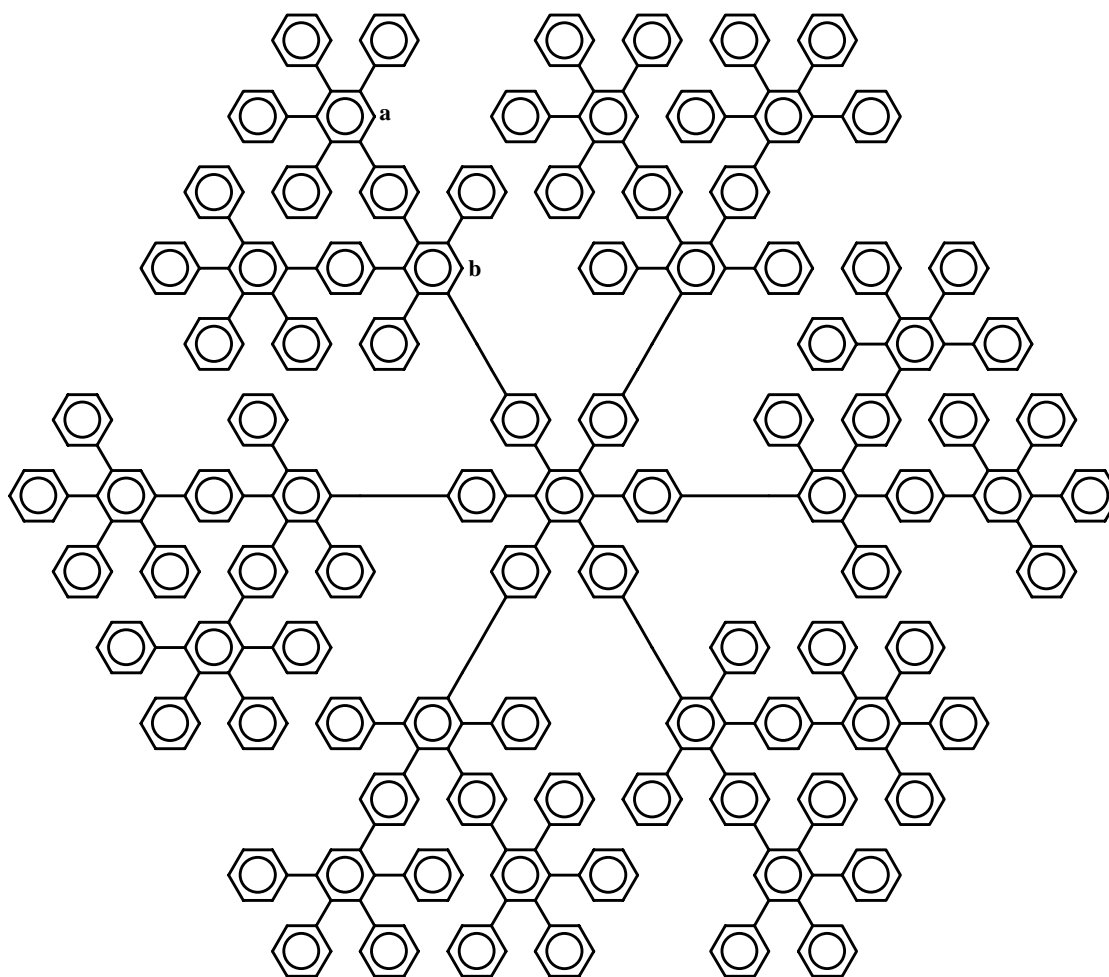
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 11818 (100 %, $[\text{M}, \text{Ag}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{846}\text{H}_{870}\text{Si}_{24}$ Ber.: C 86.76; H 7.49

Gef.: C 86.52; H 7.36

HPB-G2-A₂B-uns. (94b)

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 50 mg (0,016 mmol) HPB-G1-A₂B-Eth1nyl₁₂ (**93a**) und 111 mg (0,29 mmol) Tetracyclopentadienon (**39**) in 3 ml *o*-Xylol umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung mit 5 ml Dichlormethan verdünnt und in 100 ml Pentan getropft. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und mehrmals mit 50 ml Pentan gespült. Man erhält 88 mg (0,012 mmol, 75 %) des unsubstituierten Polyphenylens als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 298 K) δ_H [ppm]:

7.44 (s, 6H, H_a); 7.40 (s, 6H, H_a); 7.38 (s, 6H, H_b); 7.12-7.01 (br, 96H, H_{arom.}); 6.87-6.73 (br, 210H, H_{arom.}); 6.67-6.63 (br, 36H, H_{arom.}); 6.54 (d, ³J = 8.2 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.44 (d, ³J = 8.1 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.38 (d, ³J = 7.9 Hz, 12H, H_{arom.}).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 298 K) δ_{c} [ppm]:

143.2; 143.1; 142.3; 142.1; 142.05; 142.0; 141.9; 141.8; 141.7; 141.6; 141.5; 141.4; 141.2;
140.5; 140.45; 140.4; 140.3; 140.1; 139.9; 139.8; 139.7; 139.5; 139.3; 133.0; 132.8; 132.7;
132.5; 132.4; 132.3; 132.2; 131.1; 131.0; 129.8; 129.5; 128.6; 128.0; 127.6; 127.2; 126.7;
126.6; 126.3.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

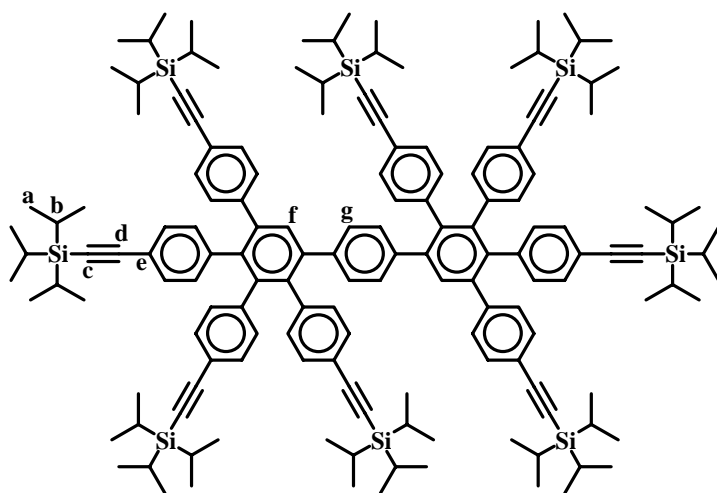
m/z [ue^{-1}]: 7490.4 (100 %, $[\text{M}, \text{Ag}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{582}\text{H}_{390}$ Ber.: C 94.68; H 5.32

Gef.: C 94.10; H 5.31

Di-G1-A₄B-TiPS₈ (96a)



Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 80 mg (0,63 mmol) 1,4-Diethynylbenzol (**76b**) mit 2,10 g (1,90 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]cyclopentadienon in (**60**) 5 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktions-

gemisch mit 5 ml Dichlormethan verdünnt und in 100 ml Methanol getropft. Das ausgefallene Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Es wird ein Gemisch aus Petrolether / Dichlormethan 9:1 als Laufmittel verwendet. Man erhält 1,10 g (0,48 mmol, 76 %) des Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.45 (s, 2H, H_f); 7.30 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.13 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.11 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.08 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.06 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.95 (s, 4H, H_g); 6.82 (d, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.78-6.73 (br, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 1.12 (s, 21H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$); 1.10 (s, 21H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$); 1.09 (s, 21H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$); 1.08 (s, 21H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, 303 K) δ_{C} [ppm]:

141.7; 141.1; 141.0; 140.6; 140.4; 140.2; 140.1; 139.6; 139.1; 138.6; 131.6; 131.5; 131.4; 131.1; 131.0; 130.8; 129.9; 129.4; 121.9 (C_e); 121.3 (C_e); 121.2 (C_e); 121.1 (C_e); 107.2 (C_d); 107.1 (C_d); 107.05 (C_d); 107.0 (C_d); 91.2 (C_c); 91.0 (C_c); 90.9 (C_c); 90.8 (C_c); 18.7 (C_a); 18.6 (C_a); 11.6 (C_b); 11.5 (C_b).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

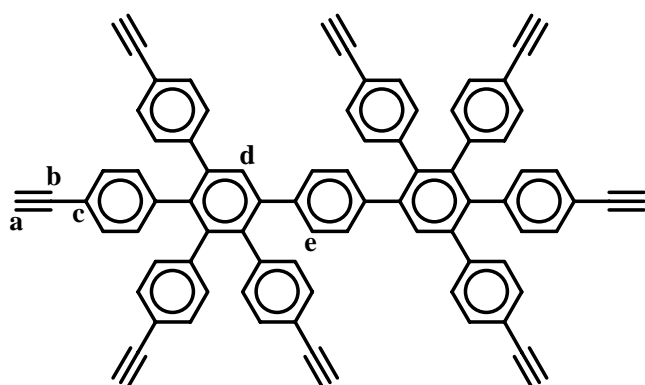
m/z [ue^{-1}]: 2318.1 (100 %, $[\text{M},\text{K}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{154}\text{H}_{206}\text{Si}_8$ Ber.: C 81.06; H 9.10

Gef.: C 80.96; H 8.98

Di-G1-A₄B-Ethynyl₈ (96b)



1,00 g (0,44 mmol) Di-G1-A₄B-Ethynyl₈ (**96a**) werden in 30 ml entgastem Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur gelöst. Dieser Lösung werden langsam 1,33 g (4,21 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat - ebenfalls in 30 ml Tetrahydrofuran - zuge-

geben. Nach ca. 2 h Stunden ist die Reaktion beendet und die Reaktionslösung wird mit 750 ml Dichlormethan verdünnt und mit 1000 ml destilliertem Wasser extrahiert. Die organische Phase wird noch zweimal mit weiteren 1000 ml destilliertem Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter leichtem Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird erneut in etwas Tetrahydrofuran gelöst und

durch Zugabe zu 500 ml Ethanol gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man 444 mg (0,43 mmol, 98 %) des Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

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

7.52 (s, 2H, H_{d}); 7.28 (d, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.12-7.05 (br, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.01 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.95 (s, 2H, H_{e}); 6.81 (d, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.76 (d, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 3.52 (s, 2H, H_{a}); 3.47 (s, 2H, H_{a}); 3.44 (s, 2H, H_{a}); 3.41 (s, 2H, H_{a}).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, THF, 323 K) δ_{C} [ppm]:

143.0; 142.3; 142.2; 141.7; 141.6; 141.5; 141.4; 140.8; 140.2; 139.8; 132.7; 132.6; 132.5; 132.0; 131.9; 131.8; 131.0; 130.5; 122.2 (C_{c}); 121.6 (C_{c}); 121.5 (C_{c}); 121.4 (C_{c}); 84.6 (C_{b}); 84.5 (C_{b}); 84.4 (C_{b}); 84.3 (C_{b}); 79.3 (C_{a}); 79.1 (C_{a}); 79.0 (C_{a}); 79.8 (C_{a}).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

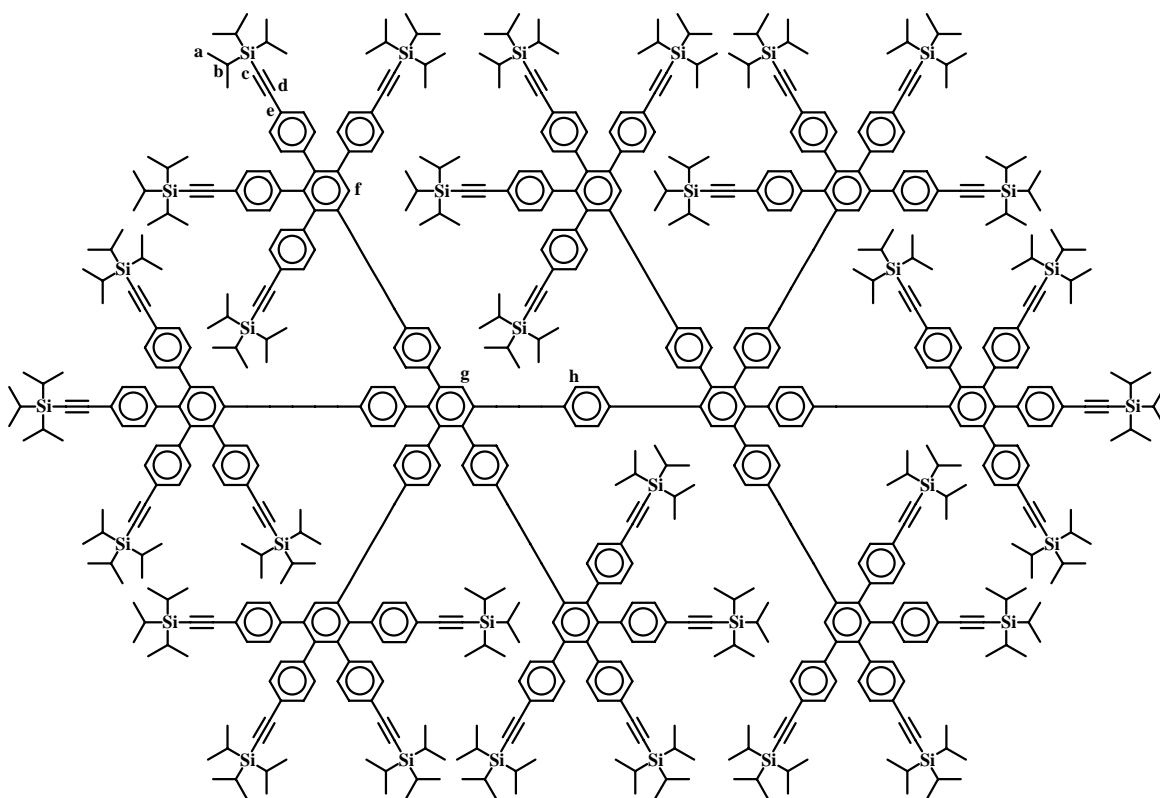
m/z [ue^{-1}]: 1071.6 (100 %, $[\text{M},\text{K}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{82}\text{H}_{46}$

Ber.: C 95.50; H 4.51

Gef.: C 94.48; H 4.50 (siehe Anmerkung S. 147)

Di-G2-A₄B-TiPS₃₂ (97a)

In einem Schlenkrohr werden 1,29 g (1,16 mmol) Tetrakis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)-phenyl]cyclopentadienon (**60**) in 3 ml entgastem Diphenylether gelöst und auf 195 °C erhitzt. In einem zweiten Schlenkrohr werden 100 mg (0,097 mmol) Di-G1-A₄B-Ethynyl₈ (**96b**) zusammen mit 430 mg (0,39 mmol) Tetrakis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]-cyclopentadienon (**60**) in einem Gemisch aus 2 ml entgastem Diphenylether und 15 ml *tert*-Butylmethylether gelöst. Diese Lösung wird über 3 h der bei 195 °C gerührten Lösung zugegeben. Dies geschieht im Stickstoffgegenstrom, wodurch auch der *tert*-Butylmethylether kontinuierlich abdestilliert wird. Nach vierstündigem Nachreagieren lässt man das Reaktionsgemisch abkühlen und verdünnt mit 10 ml Dichlormethan. Danach wird die Lösung zu 100 ml Ethanol gegeben. Das ausgefallene Rohprodukt wird zweimal in etwas Dichlormethan gelöst und zu 250 ml siedendem Ethanol getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und an der Ölpumpe getrocknet. Man erhält 816 mg (0,085 mmol, 88 %) des gewünschten Produktes als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (500 MHz, THF, 333 K) δ_{H} [ppm]:

7.45 (s, 2H, H_{g} oder f); 7.41 (s, 2H, H_{g} oder f); 7.40 (s, 2H, H_{g} oder f); 7.37 (s, 2H, H_{g} oder f); 7.28-7.25 (br, 8H, H_{arom}); 7.11-7.00 (br, 38H, H_{arom}); 6.94-6.65 (br, 34H, H_{arom}); 6.55-6.31 (br, 6H, H_{arom}); 1.12-1.08 (br, 332H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (125 MHz, THF, 333 K) δ_{C} [ppm]:

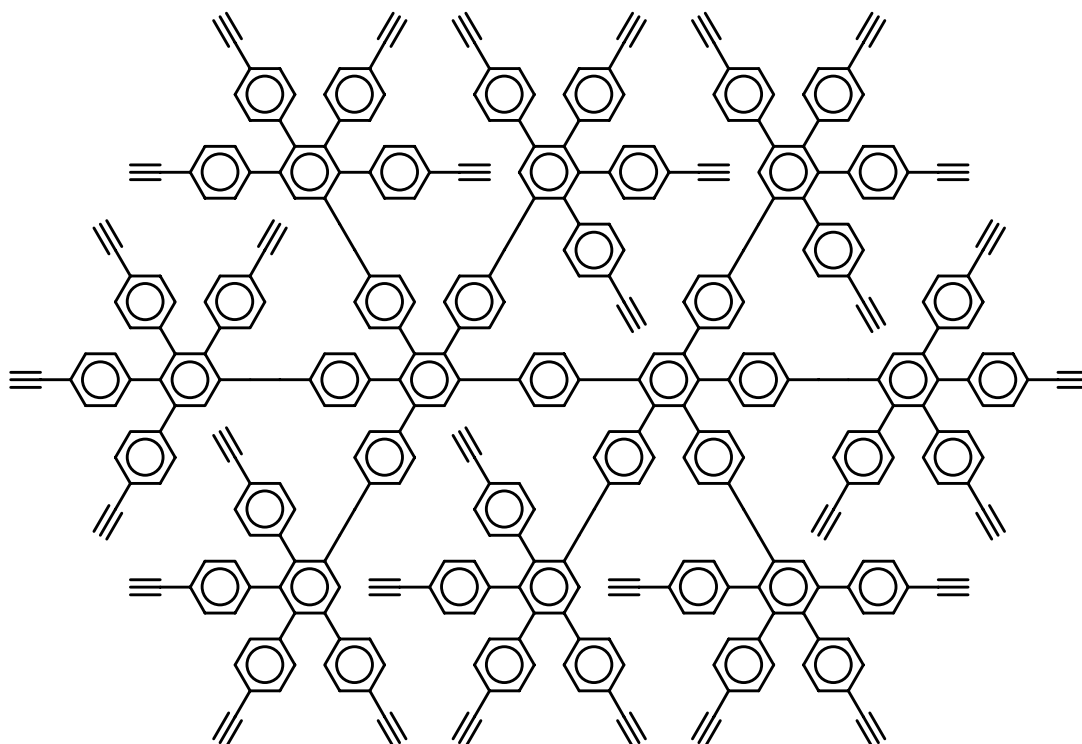
143.0; 142.9; 142.8; 142.7; 142.6; 142.5; 142.4; 142.1; 142.0; 141.6; 141.5; 141.4; 141.3; 141.2; 141.1; 140.5; 140.2; 140.1; 140.0; 139.2; 139.8; 139.7; 139.6; 139.5; 132.6; 132.3; 132.2; 131.9; 131.0; 130.7; 130.7; 130.4; 130.3; 130.2; 122.9 (C_{e}); 122.8 (C_{e}); 122.3 (C_{e}); 122.1 (C_{e}); 108.7 (C_{d}); 108.6 (C_{d}); 91.5 (C_{c}); 91.3 (C_{c}); 91.2 (C_{c}); 91.1 (C_{c}); 90.9 (C_{c}); 90.8 (C_{c}); 19.6 (C_{a}); 19.5 (C_{a}); 19.4 (C_{a}); 19.3 (C_{a}); 12.5 (C_{b}).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 9655 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{658}\text{H}_{846}\text{Si}_{32}$	Ber.: C 81.86; H 8.83
	Gef.: C 81.58; H 8.70

Di-G2-A₄B-Ethynyl₃₂ (97b)

In einem Schlenkcolben werden 500 mg (0,052 mmol) Di-G2-A₄B-TiPS₁₆ (**97a**) in 15 ml entgastem Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Dieser Lösung gibt man langsam 631 mg (2,00 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat in weiteren 15 ml entgastem Tetrahydrofuran gelöst zu. Nach einer Reaktionszeit von 3 h wird das Reaktionsgemisch in 200 ml destilliertes Wasser gegeben und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Das Produkt wird erneut in etwas THF gelöst und durch Zugabe zu 200 ml Methanol erneut gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen an der Ölpumpe erhält man 200 mg (0,043 mmol, 83 %) des entschützten Dendrimers.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 333 K) δ_H [ppm]:

7.56 (s, 4H, H_d); 7.52 (s, 2H, H_d); 7.51 (s, 2H, H_d); 7.48 (s, 2H, H_d); 7.30-7.25 (br, 20H, H_{arom}); 7.15-6.99 (br, 68H, H_{arom}); 6.92-6.6.71 (br, 64H, H_{arom}); 6.56-6.48 (br, 12H, H_{arom}); 3.53 (s, 2H, H_a); 3.52 (s, 2H, H_a); 3.50 (s, 4H, H_a); 3.41 (s, 8H, H_a); 3.39 (s, 8H, H_a); 3.28 (s, 2H, H_a); 3.27 (s, 2H, H_a); 3.22 (s, 2H, H_a); 3.16 (s, 2H, H_a).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 333 K) δ_{C} [ppm]:

143.0; 142.9; 142.8; 142.5; 142.4; 142.3; 142.2; 142.1; 142.0; 141.7; 141.6; 141.5; 141.3;
141.2; 140.5; 140.1; 140.05; 140.0; 139.9; 139.8; 139.7; 139.6; 139.5; 139.3; 132.7; 132.6;
132.5; 132.0; 131.9; 131.8; 131.1; 130.7; 130.5; 130.3; 129.8; 129.7; 129.5; 122.1 (C_{c});
121.6 (C_{c}); 121.5 (C_{c}); 121.4 (C_{c}); 121.3 (C_{c}); 121.2 (C_{c}); 84.5 (C_{b}); 84.4 (C_{b}); 79.8 (C_{a});
79.7 (C_{a}); 79.6 (C_{a}); 79.5 (C_{a}); 79.3 (C_{a}); 79.2 (C_{a}); 79.1 (C_{a}); 79.0 (C_{a}).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 4652.6 (100 %, M^+).

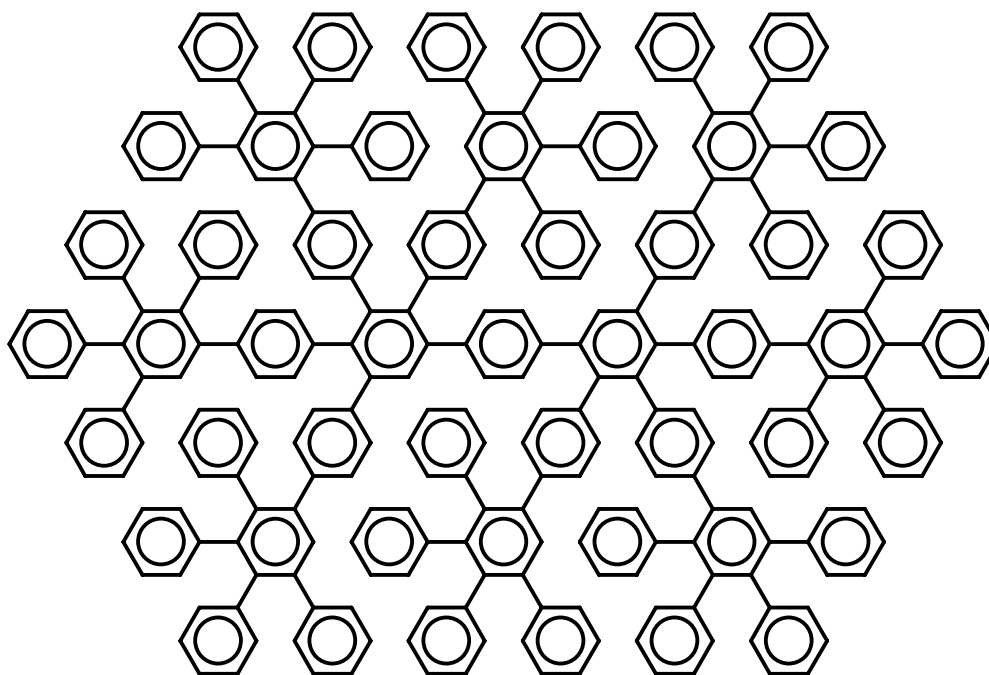
Elementaranalyse:

$\text{C}_{370}\text{H}_{206}$

Ber.: C 95.54; H 4.46

Gef.: C 94.85; H 4.83 (siehe Anmerkung S. 147)

Di-G2-A₄B-uns. (97c)



450 mg (1,16 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) werden in einem Schlenkkolben in 3 ml Diphenylether gelöst und auf 200 °C erhitzt. Dieser Lösung werden über 2 h 100 mg (0,097 mmol) Di-G1-A₄B-Ethynyl₈ (**96b**) in 2 ml entgastem Diphenylether und 15 ml *tert*-Butylmethylether im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Man lässt weitere 2 h nachreagieren

und gibt das Ganze nach dem Abkühlen verdünnt mit 10 ml Dichlormethan in 100 ml Methanol. Das ausgefallene Rohprodukt wird in etwas Dichlormethan gelöst und durch Zutropfen zu 250 ml Pentan erneut gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen unter Ölpumpenvakuum erhält man 300 mg (0,077 mmol, 79 %) des unsubstituierten Dendrimers als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (500 MHz, THF, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.51 (s, 2H, H_a); 7.50 (s, 2H, H_a); 7.48 (s, 2H, H_a); 7.45 (s, 2H, H_a); 7.41 (s, 2H, H_a); 7.17-6.97 (br, 48H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.87-6.68 (br, 136H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.46(d, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.43 (d, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.40 (d, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (125 MHz, THF, 303 K) δ_{C} [ppm]:

143.2; 143.1; 142.2; 142.15; 142.1; 142.0; 141.9; 141.8; 141.75; 141.7; 141.5; 141.4; 141.3; 141.2; 141.1; 140.0; 140.9; 140.6; 140.5; 140.45; 140.4; 140.3; 140.2; 140.0; 139.9; 139.8; 139.4; 139.2; 139.0.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

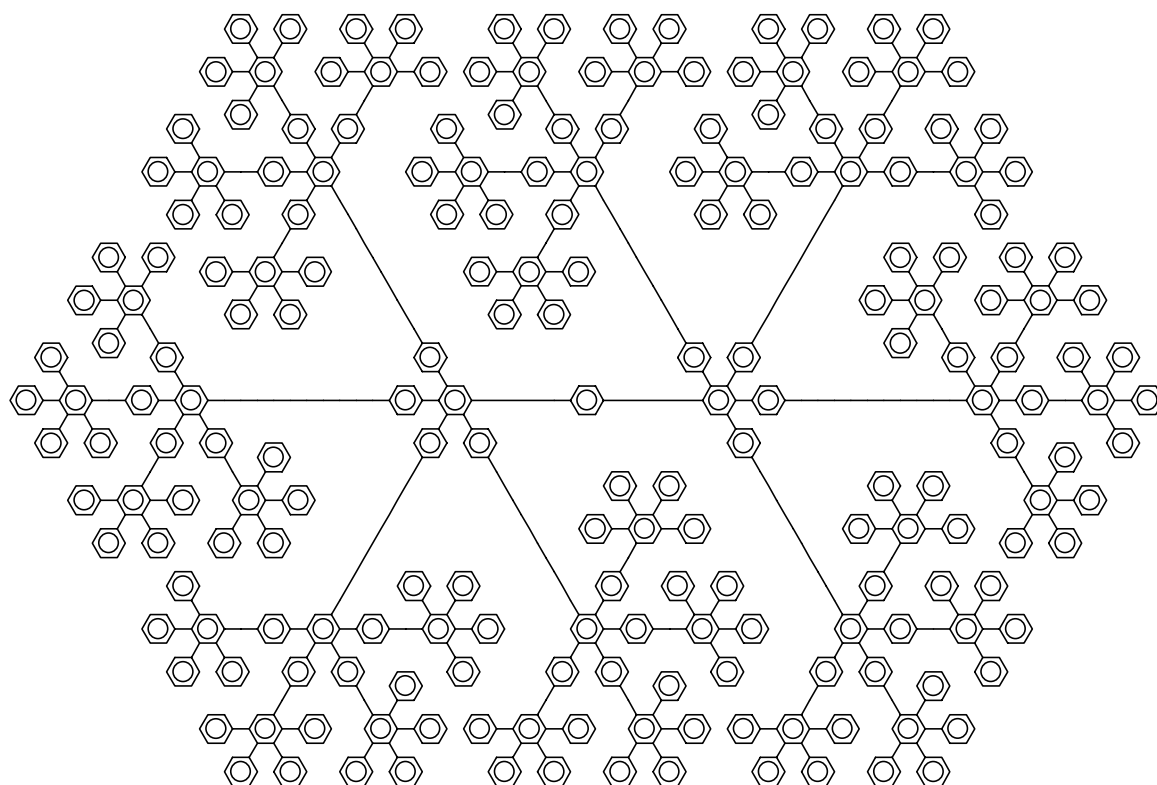
m/z [ue^{-1}]: 3882.9 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{306}\text{H}_{206}$

Ber.: C 94,65; H 5,35

Gef.: C 94,08; H 5,45

Di-G3-A₄B-uns. (98b)

Nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) werden 200 mg (0,043 mmol) Di-G2-A₄B-Ethynyl₁₆ (**97b**) und 793 mg (2,06 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) 48 h in 5 ml *o*-Xylol refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 10 ml Dichlormethan verdünnt und das Rohprodukt mit 100 ml Methanol gefällt. Letzteres wird erneut in etwas Dichlormethan gelöst und langsam zu 250 ml Pentan getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit etwas Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 600 mg (0,037 mmol, 86 %) des erwünschten Produkts als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 306 K) δ_{H} [ppm]:

7.60-5.80 (br, 846H, H_{arom}).

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 306 K) δ_{C} [ppm] (Wegen der hohen, sehr nah beieinander liegenden Anzahl von Signalen war eine Auflösung der einzelnen Signale nicht mehr möglich):

143.1; 142.1-141.4; 140.5-140.3; 142.7; 131.0; 128.6; 127.9; 127.7-127.2; 126.7-126.3.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

 m/z [ue^{-1}]: 16058 (100 %, M^+).

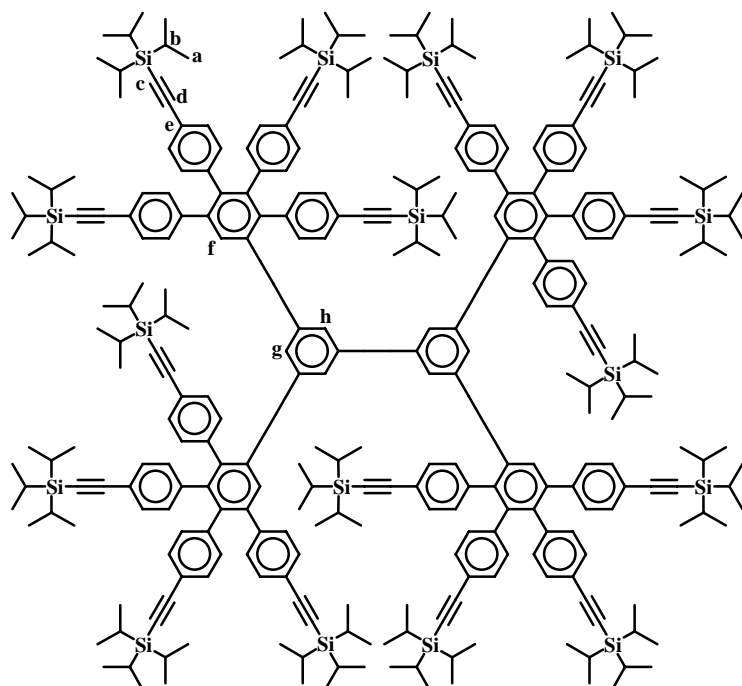
Elementaranalyse:

 $C_{1266}H_{846}$

Ber.: C 94,69; H 5,31

Gef.: C 93,88; H 5,49

(siehe Anmerkung S. 147)

Biph-G1-A₄B-TiPS₁₆ (99a)

In einem 25 ml Schlenkrohr werden 2,65 g (2,40 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]cyclopentadienon (**60**) in 4 ml entgastem Diphenylether gelöst und unter einem konstanten Stickstoffstrom auf 190 °C erhitzt. Über eine Zeit von 30 min wird diesem Gemisch eine Lösung aus 100 mg (0,40 mmol) 3,3',5,5'-Tetraethynylbiphenyl (**32**) in 4 ml 2-Methylnaphthalin zugetropft.

Das Ganze lässt man noch ca. 2 h nachreagieren. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Methanol getropft. Das ausgefallene Rohprodukt wird in etwas Dichlormethan gelöst und mittels 500 ml siedendem Ethanol erneut gefällt. Da hierdurch nicht alles Cyclopentadienon entfernt werden kann, wird das Produkt noch säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem 9:1 Gemisch aus Petrolether und Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält 1,40 g (0,31 mmol, 77 %) des Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (500 MHz, THF, 333 K) δ_{H} [ppm]:

7.33 (s, 4H, H_{f}); 7.27 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.11 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.07-7.05 (2 d, 16H, $\text{H}_{\text{arom.}}$, 1 s, 4H, H_{h}); 7.02 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.79 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.78 (s, 2H, H_{g}); 6.68 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.65 (d, $^3\text{J} = 6.7$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 1.13-1.11 (br, 336H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (125 MHz, THF, 333 K) δ_{C} [ppm]:

143.0; 142.4; 142.3; 141.7; 141.4; 141.2; 140.9; 140.2; 139.8; 133.0; 132.7; 132.6; 132.5; 132.1; 132.0; 131.8; 130.9; 123.0 (C_{e}); 122.5 (C_{e}); 122.3 (C_{e}); 122.2 (C_{e}); 108.9 (C_{d}); 108.8 (C_{d}); 108.75 (C_{d}); 108.7 (C_{d}); 91.7 (C_{c}); 91.3 (C_{c}); 91.0 (C_{c}); 90.9 (C_{c}); 19.6 (C_{a}); 19.4 (C_{a}); 19.3 (C_{a}); 12.8 (C_{b}); 12.7 (C_{b}).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

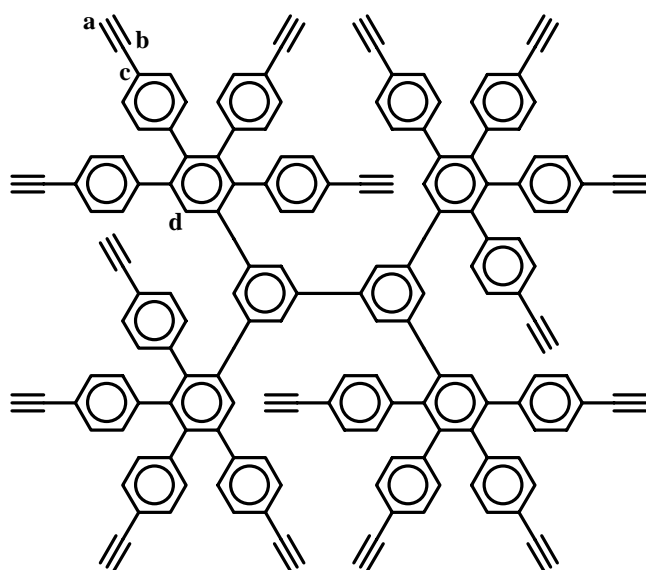
m/z [ue^{-1}]: 4597.9 (100 %, $[\text{M}, \text{K}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{308} \text{H}_{410} \text{Si}_{16}$ Ber.: C 81.09; H 9.06

Gef.: C 80.94; H 8.96

Biph-G1-A₄B-Ethynyl₁₆ (**99b**)



Einer Lösung aus 500 mg (0,11 mmol) Biph-G1-A₄B -TiPS₁₆ (**99a**) in 25 ml entgastem Tetrahydrofuran werden langsam 1.11 g (3.51 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat ebenfalls in 25 ml entgastem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zugegeben. Das Ganze wird 4 h gerührt, mit 500 ml Dichlormethan verdünnt und mit 500 ml destilliertem Wasser extrahiert.

Die organische Phase wird mehrmals mit 500 ml destilliertem Wasser gewaschen. Nach

dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Rohprodukt unter leichtem Vakuum einrotiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Petrolether / Dichlormethan Gemisch (1:1) als Laufmittel aufgereinigt. Man erhält 200 mg (0.10 mmol, 91 %) des entschützten Dendrimers als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (500 MHz, THF, 333 K) δ_{H} [ppm]:

7.32 (s, 4H, H_{d}); 7.30 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.11-7.00; 6.90-6.86; 6.81 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.73 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.70 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 3.52 (s, 4H, H_{a}); 3.42 (s, 4H, H_{a}); 3.41 (s, 4H, H_{a}); 3.40 (s, 4H, H_{a}).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, THF, 333 K) δ_{C} [ppm]:

142.9; 142.6; 142.3; 142.1; 141.3; 140.5; 140.1; 139.7; 132.8; 132.7; 132.6; 132.5; 132.0; 131.8; 131.4; 131.1; 128.1; 122.1; 121.6; 121.3; 84.6; 84.5; 84.45; 84.4; 79.5; 79.3; 79.1; 78.0.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 2099.8 (100 %, $[\text{M},\text{K}]^+$).

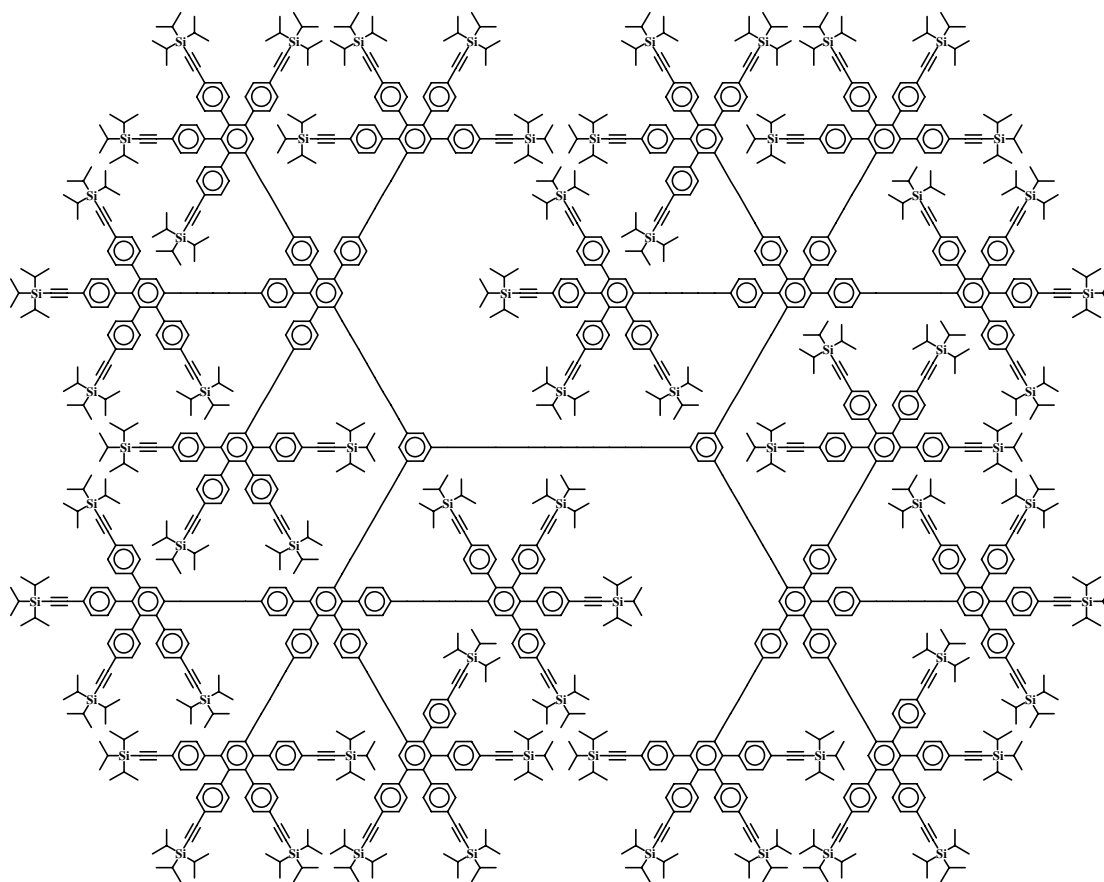
Elementaranalyse:

$\text{C}_{164}\text{H}_{90}$

Ber.: C 95.60; H 4.40

Gef.: C 94.74; H 5.03

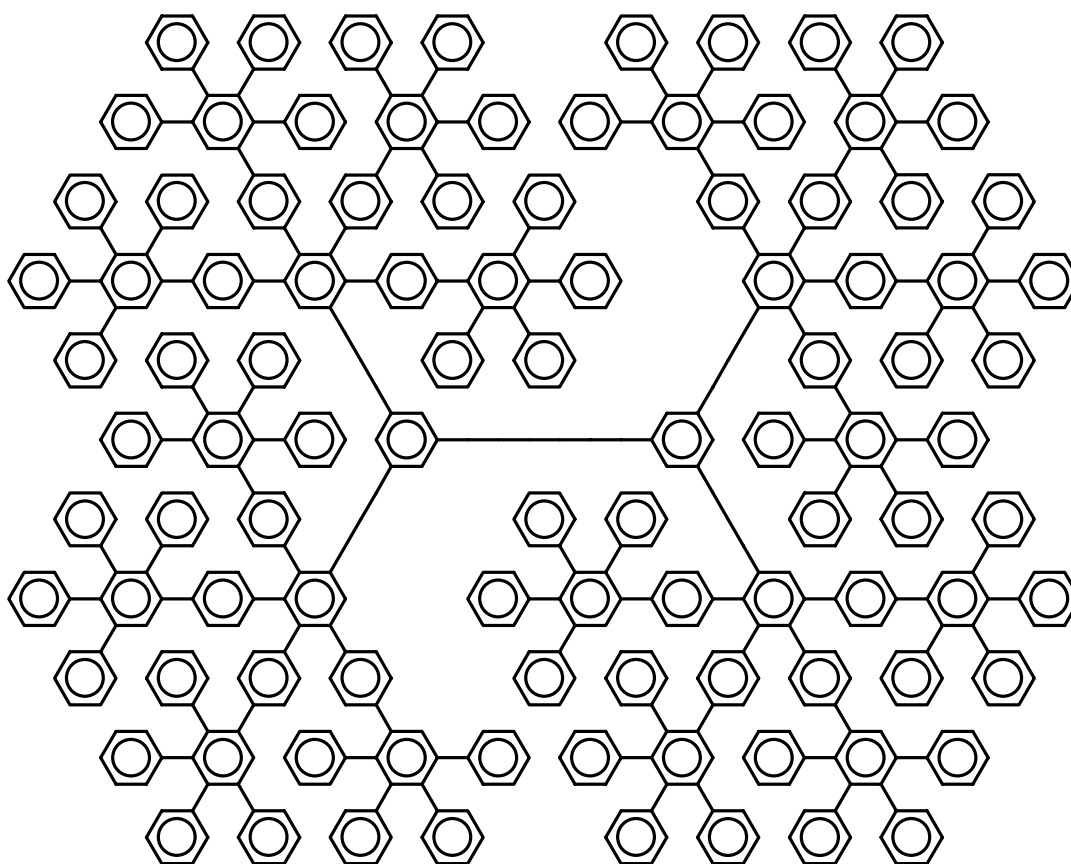
(siehe Anmerkung S. 147)

Biph-G2-A₄B-TiPS₆₄ (100a)

In einem Schlenkrohr werden 1,51 g (1,36 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis-[4-(tri-*iso*-propylsilyl)ethinyl]phenyl]cyclopentadienon (**60**) in 3 ml entgastem Diphenylether gelöst und unter konstantem Stickstoffstrom auf 200 °C erhitzt. Dieser Lösung wird über 24 h ein Gemisch aus 117 mg (0,06 mmol) Biph-G1-A₄B-Ethinyl₆₄ (**32**), 2 ml 2-Methylnaphthalin und 8 ml *tert*-Butylmethylether zugetropft, wobei letzterer kontinuierlich abdestilliert wird. Nach der Zugabe reagiert das Gemisch weitere 24 h nach. Das entstandene Produktgemisch wird mit 100 ml Methanol ausgefällt, getrocknet und erneut in 2 ml 2-Methylnaphthalin und 10 ml *tert*-Butylmethylether gelöst und einer Lösung von 750 mg (0,68 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis-[4-(tri-*iso*-propylsilyl)ethinyl]phenyl]cyclopentadienon in 3 ml entgastem Diphenylether bei 200 °C über 24 h zugegeben. Das Produktgemisch wird erneut mit Methanol gefällt und massenspektrometrisch untersucht.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 19379 ($[M,Na]^+$). (Neben dem Signal des Produktes sind die Signale weiterer Nebenprodukte, die aus der unvollständigen Umsetzungher Stammen, erkennbar; siehe Kapitel 2.5.1.)

Biph-G2-A₄B-uns. (100b)

1,49 g (3,88 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) werden in 5 ml entgastem Diphenylether auf 200 °C erhitzt. Bei einem konstanten Stickstoffdurchfluss werden dieser Lösung 250 mg (0,121 mmol) Biph-G1-A₄B-Ethynyl₁₆ (**99b**) in 5 ml Diphenylether und 10 ml *tert*-Butylmethylether über 8 h zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch weitere 2 h nachreagiert hat, wird das Produkt mit 100 ml Methanol gefällt und erneut in 10 ml Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wird nun in 500 ml Pentan getropft, wobei das Produkt als weißes Pulver ausfällt. Nach dem Absaugen und mehrmaligen Waschen des Filterkuchens mit etwas Pentan wird das Produkt an der Ölpumpe getrocknet. Man erhält 780 mg (0,10 mmol, 83 %) des unsubstituierten Dendrimers.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 328 K) δ_H [ppm]:

7.66-7.39 (m, 20H, H_a); 7.15-6.24 (m, 390H, H_{arom.}).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 306 K) δ_{C} [ppm]:

143.3; 143.1; 142.9; 142.8; 142.2; 142.1; 142.0; 141.7; 141.6; 141.5; 141.4; 141.2; 141.1;
141.0; 140.9; 140.7; 140.6; 140.5; 140.4; 140.2; 139.8; 139.6; 139.5; 133.1; 132.8; 132.7;
132.5; 132.4; 132.2; 131.2; 131.0; 130.9; 130.8; 130.7; 130.5; 128.6; 128.5; 127.9; 127.7;
127.3; 127.2; 126.6; 126.3.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

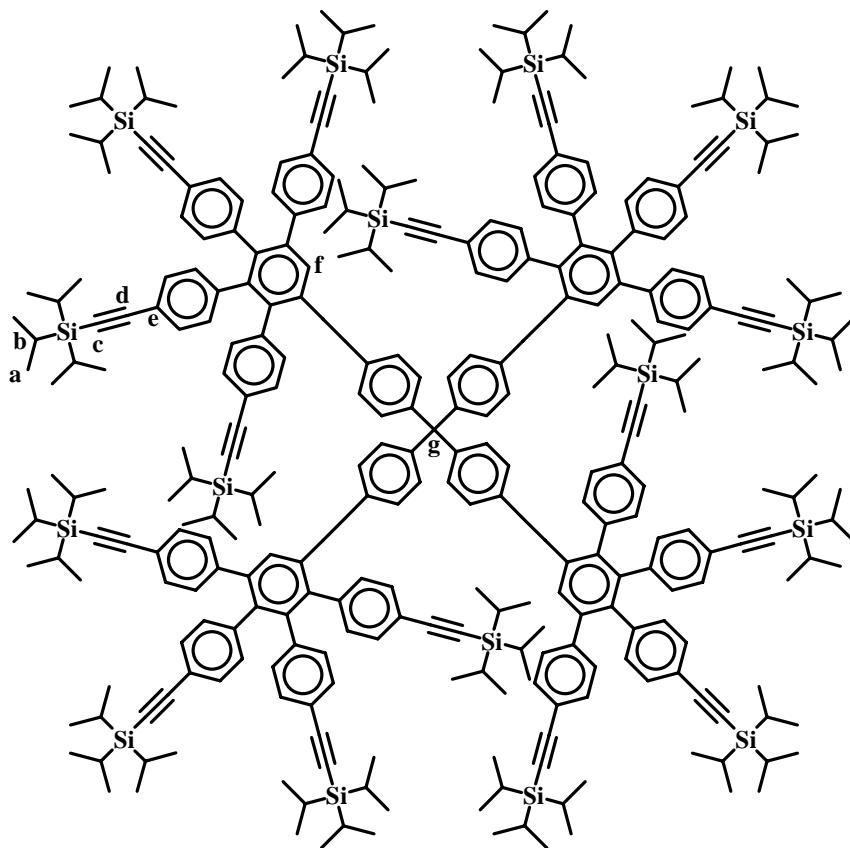
m/z [ue^{-1}]: 7762 (100 %, M^+).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{612}\text{H}_{410}$ Ber.: C 94.69; H 5.31

Gef.: C 94.14; H 5.33

Td-G1-A₄B-TiPS1₁₆ (101a)



In einem Schlenkkolben werden 3,19 g (2,88 mmol) Tetrakis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethi-nyl)phenyl]cyclopentadienon (**60**) in 4 ml entgastem Diphenylether gelöst und auf 200 °C

erhitzt. Über 2 h werden nun unter einem permanenten Stickstoffgegenstrom 200 mg (0,48 mmol) Tera-(4-ethinylphenyl)methan (**54b**) in 4 ml Diphenylether und 4 ml *tert*-Butylmethylether zugegeben. Man lässt weitere 2 h nachreagieren und verdünnt das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen unter starkem Rühren mit 10 ml Methanol. Das ausgefallene Produkt wird in etwas Dichlormethan gelöst und in siedendes Ethanol getropft. Das Produkt fällt beim Abkühlen aus. Es wird solange umgefällt bis kein Tetraakis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]cyclopentadienon mehr im Produkt vorhanden ist. Nach dem Trocknen an der Ölpumpe erhält man 1,43 g (0,30 mmol, 63 %) des gewünschten Dendrimers als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, THF, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.56 (s, 4H, H_{f}); 7.30 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.14 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.12 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 7.07-7.02 (br, 16H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.97 (d, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.86 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.81 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 6.75 (d, $^3\text{J} = 8.2$ Hz, 16H, $\text{H}_{\text{arom.}}$); 1.14 (s, 84H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$); 1.11 (s, 84H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$); 1.10 (s, 84H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$); 1.01 (s, 84H, $\text{H}_{\text{a\&b}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, THF, 303 K) δ_{C} [ppm]:

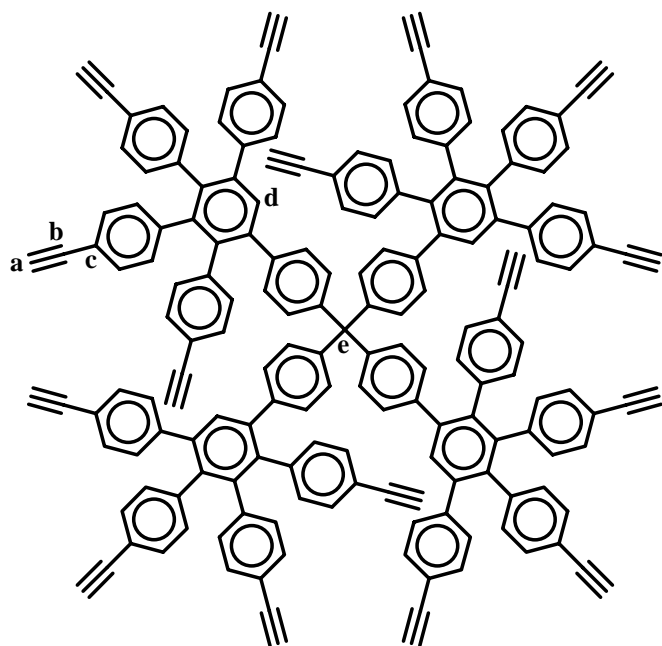
145.8; 142.7; 142.6; 141.5; 141.3; 141.1; 141.0; 140.4; 140.2; 139.3; 132.4; 132.3; 132.0; 131.9; 131.6; 131.6; 131.3; 130.8; 129.7; 122.6 (C_{e}); 122.1 (C_{e}); 121.9 (C_{e}); 121.6 (C_{e}); 108.6 (C_{d}); 108.5 (C_{d}); 108.4 (C_{d}); 108.3 (C_{d}); 91.05 (C_{c}); 90.69 (C_{c}); 90.50 (C_{c}); 64.69 (C_{g}); 19.2 (C_{a}); 19.1 (C_{a}); 12.3 (C_{b}); 12.2 (C_{b}).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 4837.5 (100 %, $[\text{M,Ag}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{321}\text{H}_{420}\text{Si}_{16}$ Ber.: C 81.54; H 8.95
Gef.: C 81.55; H 9.02

Td-G1-A₄B-Ethynyl₁₆ (101b)

Einer Lösung aus 1,00 g (0,21 mmol) Td-G1-A₄B-TiPS₁₆ (**101a**) in 30 ml entgastem Tetrahydrofuran werden langsam 1,28 g (4,06 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat – ebenfalls in 30 ml Tetrahydrofuran - zugegeben. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur und gibt das Reaktionsgemisch in 500 ml destilliertes Wasser und extrahiert mit 500 ml Dichlormethan, wäscht die organische Phase mit weiteren

500 ml destilliertem Wasser, trocknet sie über Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel unter leichtem Vakuum ab. Das Rohprodukt wird in etwas THF gelöst und mittels Ethanol gefällt. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 432 mg (0,19 mmol, 90 %) Td-G1-A₄B-Ethynyl₁₆.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 303 K) δ_H [ppm]:

7.63 (s, 4H, H_d); 7.35 (d, ³J = 8.0 Hz, 8H, H_{arom.}); 7.16-7.07 (br, 32H, H_{arom.}); 7.10 (d, ³J = 8.0 Hz, 8H, H_{arom.}); 6.81 (d, ³J = 8.4 Hz, 8H, H_{arom.}); 6.76-6.71 (br, 24H, H_{arom.}); 3.13 (s, 4H, H_a); 3.07 (s, 4H, H_a); 3.04 (s, 4H, H_a); 2.57 (s, 4H, H_a).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 306 K) δ_C [ppm]:

144.6; 141.9; 141.3; 140.6; 140.5; 140.4; 140.2; 140.0; 139.0; 138.8; 138.1; 135.8; 131.8; 131.6; 131.4; 131.3; 131.0; 130.9; 130.6; 129.9; 128.8; 120.2 (C_c); 119.5 (C_c); 119.3 (C_c); 119.2 (C_c); 84.2 (C_b); 84.0 (C_b); 83.9 (C_b); 83.8 (C_b); 78.1 (C_a); 77.7 (C_b); 77.6 (C_b); 77.4 (C_b); 63.7 (C_e).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

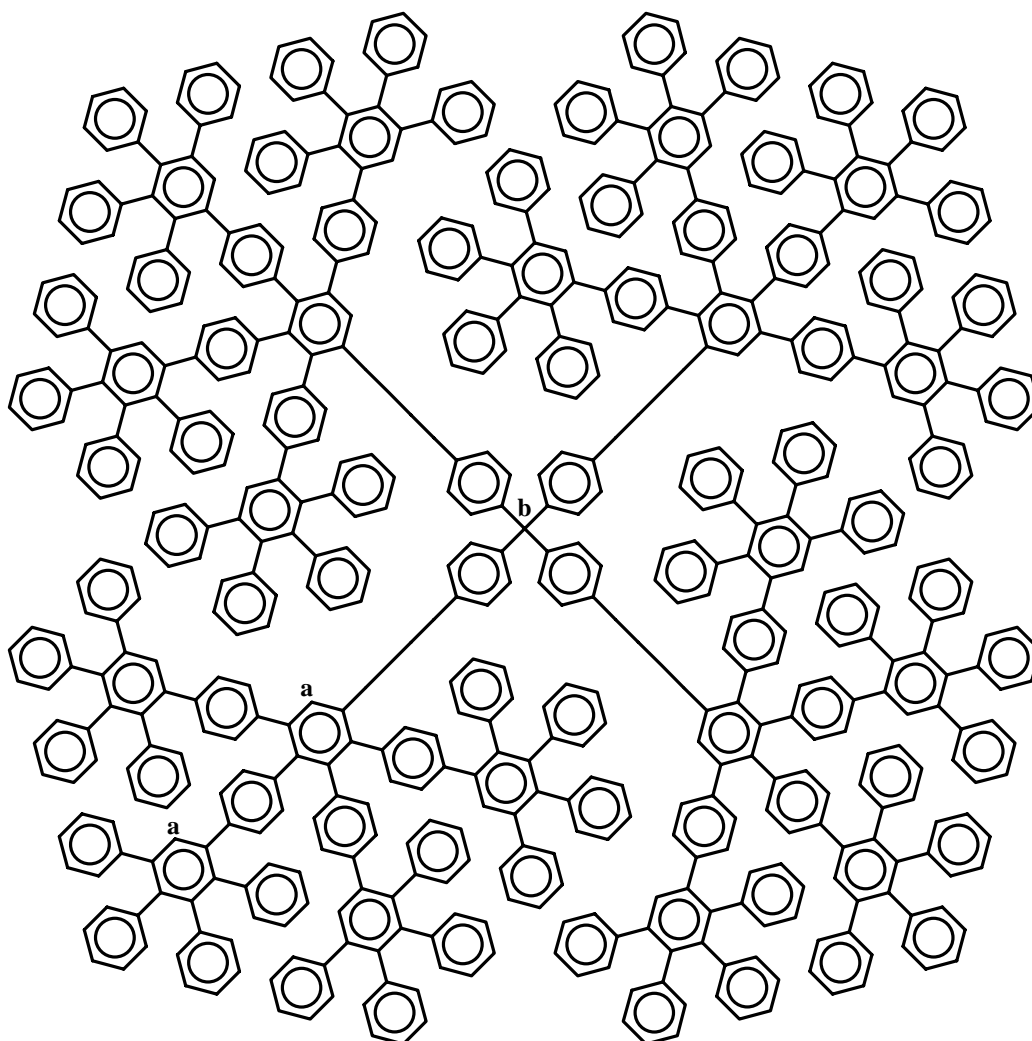
m/z [ue⁻¹]: 2226.6 (100 %, M⁺).

Elementaranalyse:

 $C_{177}H_{100}$

Ber.: C 95.47; H 4.53

Gef.: C 94.50; H 5.15 (siehe Anmerkung S. 147)

Td-G2-A₄B-uns. (102)

830 mg (2,16 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**39**) werden in 3 ml entgastem Diphenylether in einem Schlenkrohr auf 200 °C erhitzt. Über 9 h werden 200 mg (0,09 mmol) Td-G1-A₄B-Ethynyl₁₆ (**101b**) in einem Gemisch aus 3 ml Diphenylether und 15 ml *tert*-Butylmethylether im leichten Argongegenstrom zugetropft, wobei der *tert*-Butylmethylether kontinuierlich abdestilliert wird. Man lässt 8 h nachreagieren, abkühlen und verdünnt das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren mit 10 ml Methanol. Das Rohprodukt wird abfiltriert, in etwas THF gelöst und mit Pentan gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen

unter Vakuum erhält man 500 mg (0,06 mmol, 67 %) der gewünschten Substanz als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.51 (s, 4 H, H_a); 7.48 (s, 4 H, H_a); 7.45 (s, 4 H, H_a); 7.34 (s, 4 H, H_a); 7.31 (s, 4 H, H_a);
7.18-7.03 (br, 64 H, H_{arom.}); 6.99-6.96 (br, 24H, H_{arom.}) 6.92-6.58 (br, 288H, H_{arom.}); 6.46-
6.41 (br, 24H, H_{arom.}).

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 306 K) δ_{C} [ppm]:

145.9; 142.9; 142.8; 142.7; 142.5; 142.0; 141.9; 141.8; 141.6; 141.5; 141.4; 141.3; 141.2;
141.0; 140.9; 140.3; 140.2; 140.1; 140.0; 139.9; 139.8; 139.7; 139.4; 139.2; 139.0; 138.7;
138.6; 132.7; 132.5; 132.4; 132.0; 130.8; 130.7; 130.5; 130.1; 130.0; 129.6; 129.4; 128.3;
127.9; 127.6; 127.4; 127.0; 126.5; 126.3; 126.1; 65.0 (C_b).

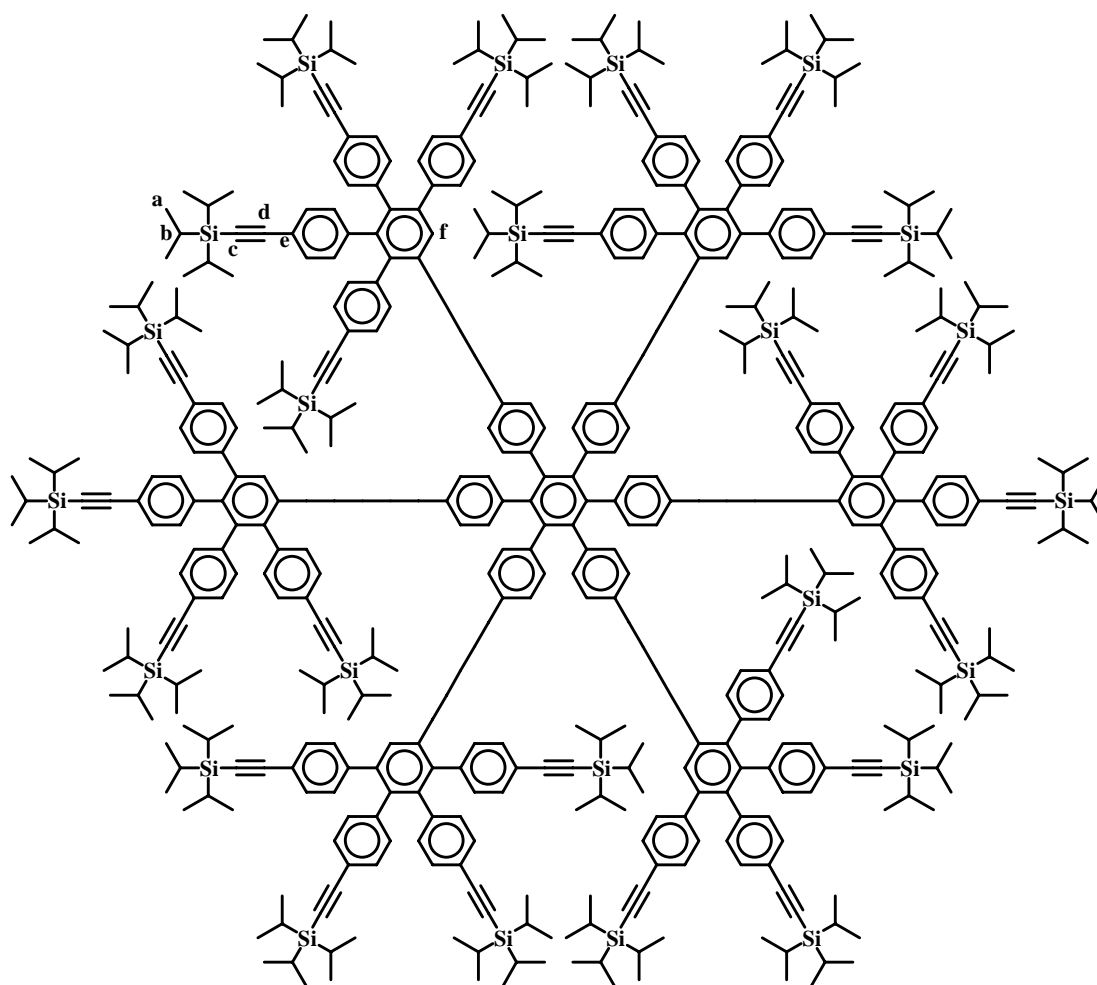
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 8037 (100 %, [M,Ag]⁺).

Elementaranalyse:

C₆₂₅H₄₂₀ Ber.: C 94.66; H 5.34

Gef.: C 94.23; H 5.41

HPB-G1-A₄B-TiPS₂₄ (103a)

1,47 g (1,33 mmol) Tetrakis-[4-(tri-*iso*-propylsilylethynyl)phenyl]cyclopentadienon (**60**) in 2 ml entgastem Diphenylether werden in einem Schlenkrohr auf 195 °C erhitzt. Im Stickstoffgegenstrom werden 100 mg (0,15 mmol) 1,2,3,4,5,6-Hexa-(4-ethinylphenyl)benzol (**80b**) in 2 ml 2-Methylnaphthalin gelöst und dem Reaktionsgemisch über 60 min. zutropft. Man lässt über Nacht nachreagieren und verdünnt das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen unter starkem Rühren mit 10 ml Methanol. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch (9:1) aus Petrolether und Dichlormethan verwendet. Man erhält 760 mg (0,11 mmol, 73 %) des erwünschten Produktes als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, THF, 323 K) δ_{H} [ppm]:

7.51-7.25 (br, 24H, H_{arom}); 7.10-7.01 (br, 54H, H_{arom}); 6.90-6.08 (br, 48H, H_{arom}); 1.12-1.04 (br, 504H, H_{TIPS}).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, THF, 306 K) δ_{C} [ppm]:

141.4; 140.7; 140.3; 140.0; 139.6; 138.7; 138.3; 131.6; 131.2; 130.9; 129.7; 121.8 (C_{e}); 121.1 (C_{e}); 120.9 (C_{e}); 120.8 (C_{e}); 107.3 (C_{d}); 107.1 (C_{d}); 91.1 (C_{c}); 90.8 (C_{c}); 90.5 (C_{c}); 90.4 (C_{c}); 18.7 (C_{a}); 11.4 (C_{b}); 11.3 (C_{b}); 11.2 (C_{b}).

MALDI-TOF-Massenspektrum:

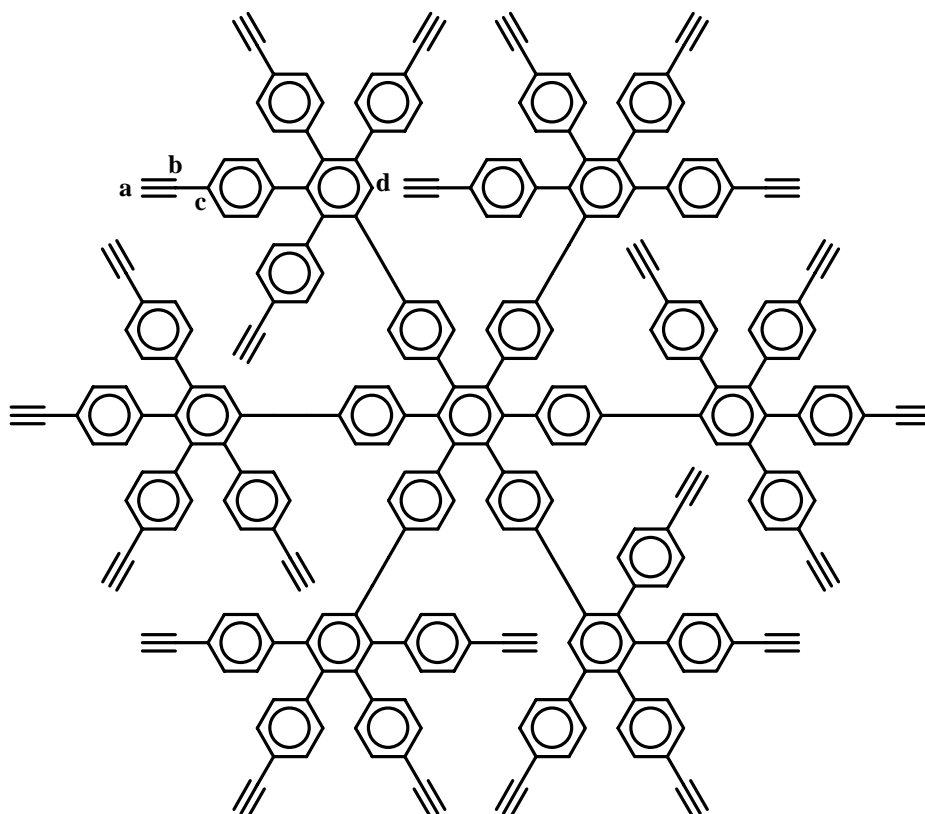
m/z [ue^{-1}]: 7167 (100 %, $[\text{M}, \text{Na}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{486}\text{H}_{630}\text{Si}_{24}$ Ber.: C 81.68; H 8.89

Gef.: C 81.51; H 8.82

HPB-G1-A₄B-Ethinyl₂₄ (103b)



Einer Lösung aus 618 mg (0,087 mmol) HPB-G1-A₄B-TiPS₂₄ (**103a**) in 10 ml entgastem Tetrahydrofuran wird langsam 1,31 mg (4,16 mmol) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat in 120 ml entgastem Tetrahydrofuran zugegeben. Man rührt das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in 1200 ml destilliertes Wasser gegeben und mit 1200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit weiteren 1000 ml destilliertem Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei leichtem Unterdruck verdampft. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch aus gleichen Teilen Petrolether und Dichlormethan verwendet. Man erhält 260 mg (0,077 mmol, 89 %) des entschützten Dendrimers als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 303 K) δ_{H} [ppm]:

7.44 (s, 6H, H_d); 7.30 (d, ³J = 7.9 Hz, 12H, H_{arom.}); 7.14 (d, ³J = 7.9 Hz, 12H, H_{arom.}); 7.10-7.06 (br, 24H, H_{arom.}); 6.99 (d, ³J = 7.3 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.79 (d, ³J = 7.9 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.74 (d, ³J = 7.6 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.70 (d, ³J = 7.6 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.67 (d, ³J = 7.3 Hz, 12H, H_{arom.}); 6.52 (d, ³J = 7.6 Hz, 12H, H_{arom.}); 3.14 (s, 6H, H_a); 3.07 (s, 6H, H_a); 3.06 (s, 6H, H_a); 2.89 (s, 6H, H_a).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, THF, 306 K) δ_{C} [ppm]:

141.9; 141.3; 140.7; 140.6; 140.4; 140.1; 140.0; 139.7; 138.9; 138.6; 138.2; 137.5; 131.6; 131.4; 131.3; 131.0; 130.3; 129.9; 128.5; 128.3; 128.2; 125.6; 120.3 (C_c); 119.6 (C_c); 119.4 (C_c); 119.3 (C_c); 84.0 (C_b); 83.6 (C_b); 77.7 (C_a); 77.6 (C_a); 77.5 (C_a).

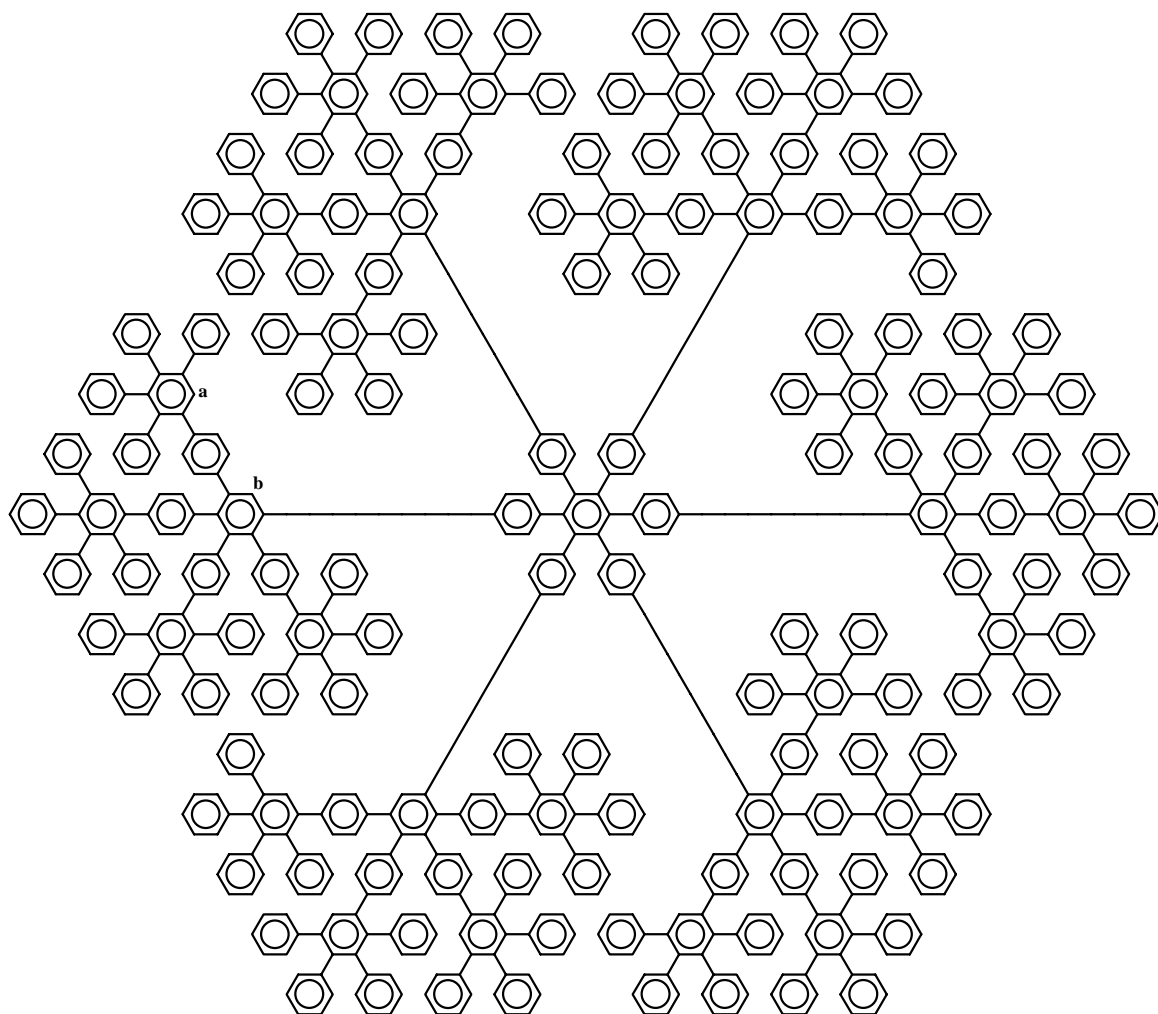
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue⁻¹]: 3430.0 (100 %, [M,K]⁺).

Elementaranalyse:

C₂₇₀H₁₅₀ Ber.: C 95.55; H 4.45

Gef.: C 94.48; H 4.39 (siehe Anmerkung S. 147)

HPB-G2-A₄B-uns. (104b)

In einem Schlenkcolben werden nach der allgemeinen Arbeitsanweisung II) 160 mg (0,047 mmol) HPB-G1-A₄B-Ethynyl₂₄ (**103a**) mit 650 mg (1,70 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**103b**) in 20 ml entgastem *o*-Xylol umgesetzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 100 ml Methanol versetzt und das ausgefallene Rohprodukt in etwas Dichlormethan gelöst und mit 500 ml Pentan gefällt. Man erhält 450 mg (0,038 mmol, 81 %) des gewünschten Produkts als amorphen Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, THF, 306 K) δ_H [ppm]:

7.55-5.84 (br. 630H, H_{arom}).

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, THF, 306 K) δ_{C} [ppm] (Wegen der hohen, sehr nah beieinander liegenden Anzahl von Signalen war eine Auflösung der einzelnen Signale nicht mehr möglich):

143.2-142.8; 142.2-141.0; 140.7-140.3; 133.4-132.0; 131.3-130.7; 128.6; 127.9; 127.6-126.3.

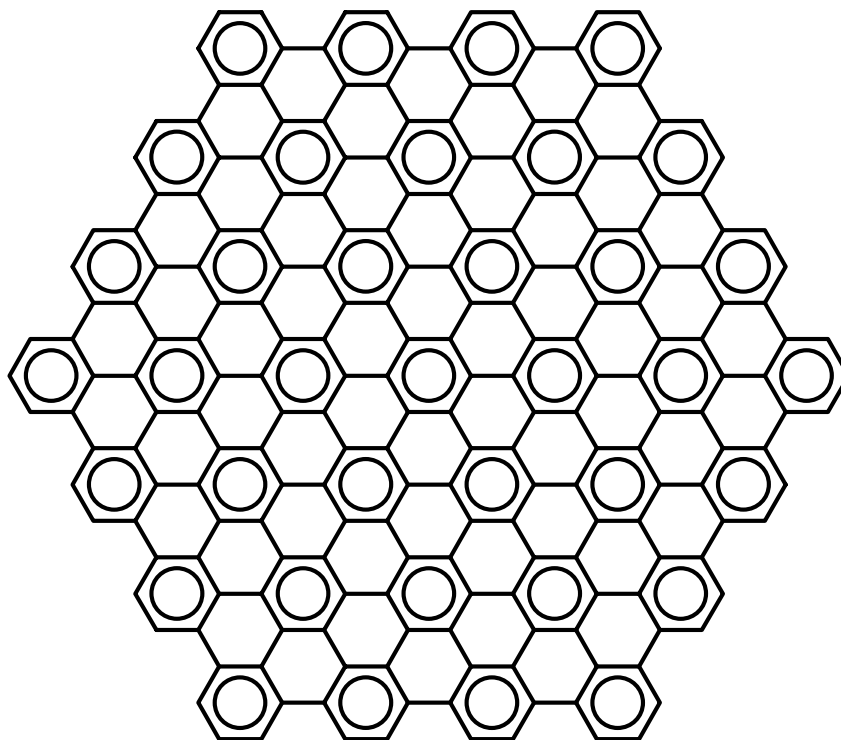
MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 12055 (100 %, $[\text{M}, \text{Ag}]^+$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{942}\text{H}_{630}$ Ber.: C 94.69; H 5.31
 Gef.: C 94.19; H 5.38

$\text{C}_{222}\text{H}_{42}$ (120)



4,16 g (11,50 mmol) Kupfer(II)trifluormethansulfonat wurden unter Vakuum und Erhitzen vollständig getrocknet. Nach dem Erkalten wurden im Argongegenstrom 1,53 g (11,50 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben. Diese Mischung wurde in 30 ml Schwefelkohlenstoff aufgeschlemmt und auf 30 °C erwärmt. Danach wurden 100 mg

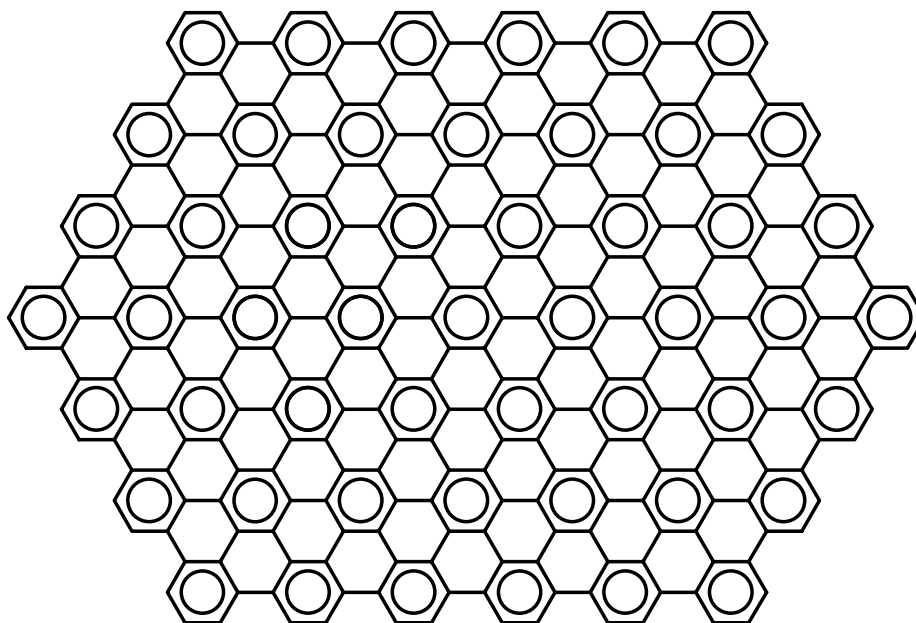
(35 μmol) HPB-G1-A₂B-uns. in 5 ml Schwefelkohlenstoff zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Argonatmosphäre gerührt. Durch Zugabe von 30 ml Methanol wurde die Reaktion beendet und der Niederschlag abfiltriert. Nacheinander wurde nun mit Ammoniaklösung, Salzsäure und Wasser gewaschen, um die anorganischen Salze zu entfernen. Nach dem Trocknen wurde das Produkt mit heißem Ethanol, Aceton, Toluol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Anschließend wurde aus etwas Kalium und Natrium in 10 ml THF eine Legierung hergestellt. Das Produkt der Cyclodehydrierung wurde langsam im Argongegenstrom zugegeben. Durch Zugabe von *iso*-Propanol wurde nach siebentägigem Rühren des Gemisches bei Raumtemperatur die Reaktion abgebrochen und das Produkt abfiltriert. Hierauf erfolgte dieselbe Aufarbeitung wie nach der Cyclodehydrierung.

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 2706,5 (M^+). (Neben dem Signal des Produktes sind die Signale weiterer Nebenprodukte erkennbar; siehe Kapitel 2.5.1)

C₃₀₆H₅₀ (122)



4,36 g (12,05 mmol) Kupfer(II)trifluormethansulfonat wurden unter Vakuum und Erhitzen vollständig getrocknet. Nach dem Erkalten wurden im Argongegenstrom 1,61 g (12,05 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben. Diese Mischung wurde in 50 ml Schwefelkohlenstoff aufgeschlemmt und auf 30 °C erwärmt. Danach wurden 100 mg

(26 μmol) Di-G2-A₄B-uns. in 5 ml Schwefelkohlenstoff zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Argonatmosphäre gerührt. Durch Zugabe von 30 ml Methanol wurde die Reaktion beendet und der Niederschlag abfiltriert. Nacheinander wurde nun mit Ammoniaklösung, Salzsäure und Wasser gewaschen, um die anorganischen Salze zu entfernen. Nach dem Trocknen wurde das Produkt mit heißem Ethanol, Aceton, Toluol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Danach wurde aus etwas Kalium und Natrium in 10 ml THF eine Legierung hergestellt. Das Produkt der Cyclodehydrierung wurde langsam im Argongegenstrom zugegeben. Durch Zugabe von *iso*-Propanol wurde nach siebentägigem Rühren des Gemisches bei Raumtemperatur die Reaktion abgebrochen und das Produkt abfiltriert. Hierauf erfolgte dieselbe Aufarbeitung wie nach der Cyclodehydrierung.

Schmelzpunkt: > 300 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum:

m/z [ue^{-1}]: 3725,9 (M^+). (Neben dem Signal des Produktes sind die Signale weiterer Nebenprodukte erkennbar; siehe Kapitel 2.5.2)

3.2.3 Kristallstrukturuntersuchung

Kristalle von HPB-G1-A₂B-uns. (**93b**) wurden durch langsame Verdunstung (6 Wochen) von einer 0,04 molaren Lösung in Tetrachlorethan in einem NMR-Röhrchen erhalten. Die Kristalle verloren an der Luft innerhalb weniger Minuten soviel des eingebauten Lösungsmittels, dass sie nicht mehr zur Strukturbestimmung verwendet werden konnten. Deshalb wurden die untersuchten Kristalle in Kapillaren montiert und bei 150 K vermessen.¹⁷⁹ Die Datensammlung erfolgte auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer. Die Gitterparameter wurden durch eine „least-square“ Verfeinerung der Winkellagen aller gemessenen Reflexe mit Hilfe des Programms Denzo bestimmt.

HPB-G1-A₂B-uns. (**93b**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 11,0245(2) \text{ \AA}$, $b = 23,8982(6) \text{ \AA}$, $c = 42,406(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 89,194(1)^\circ$, $\beta = 95,702(1)^\circ$, $\gamma = 90,194(1)^\circ$; $V = 11002(1) \text{ \AA}^3$.¹⁷⁹ Insgesamt wurden 23202 symmetrie-unabhängige Reflexe gemessen, von denen 16069 als beobachtet eingestuft wurden.

Alle üblicherweise zur Strukturlösung verwendeten Programme (direkte Methoden) lieferten keine brauchbaren Ergebnisse.¹⁷⁹ Die Struktur konnte schließlich mit Hilfe der

Patterson-Suche gelöst werden. Als Modell diente hierbei die mit dem Programm Cerius2 berechnete Struktur von 1,2,3,4,5,6-Hexa(biphen-4-yl)benzol.

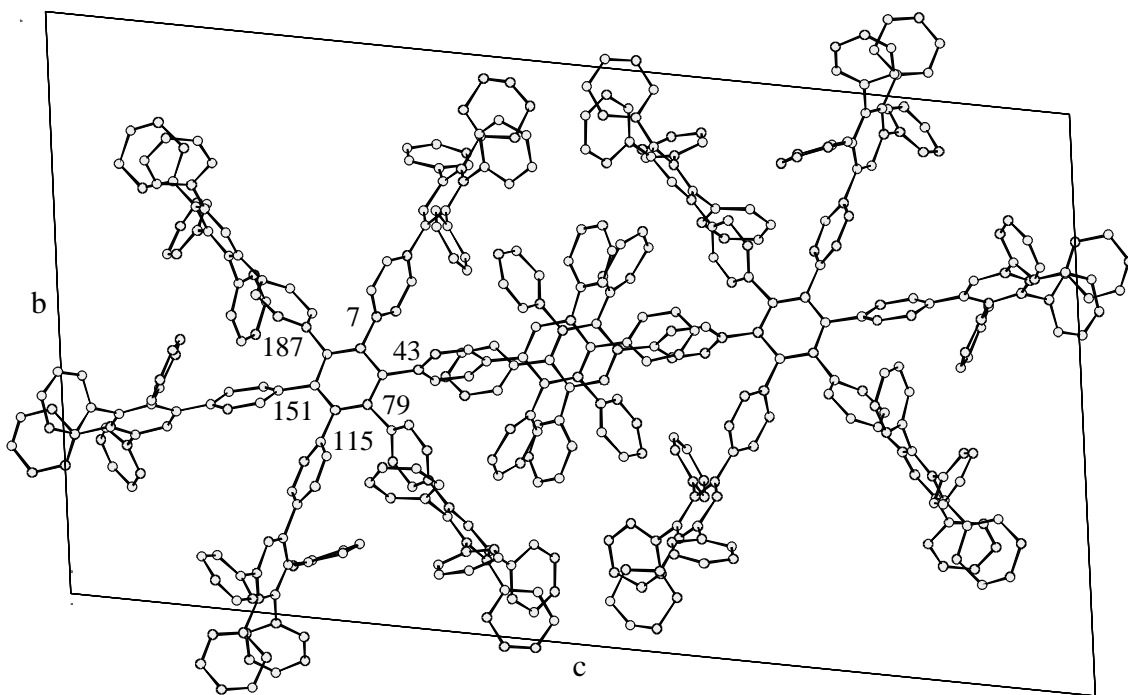
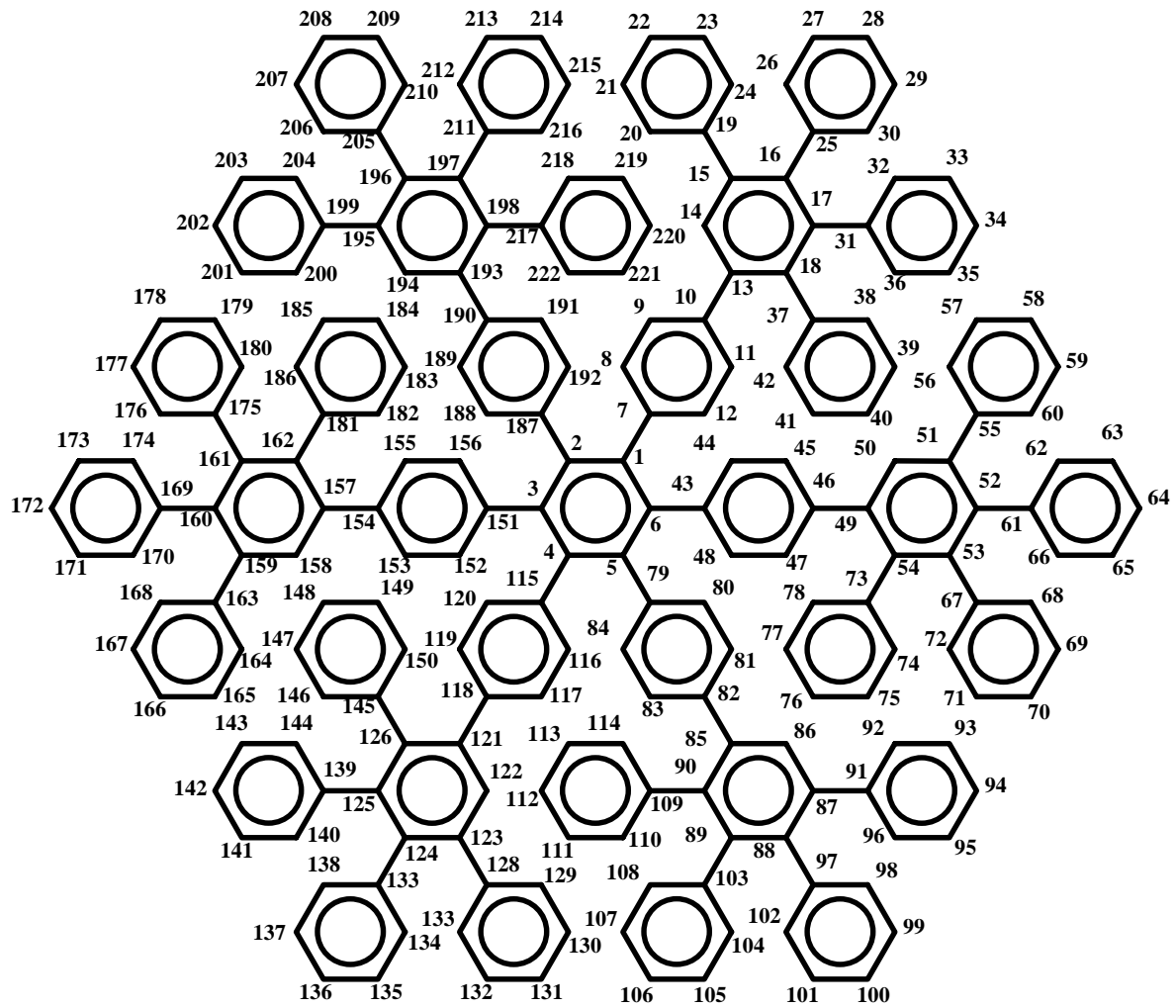


Tabelle der Atomkoordinaten:

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C1	0.1816	0.4726	0.2946	C49	0.2429	0.4851	0.4534
C2	0.1570	0.4308	0.3150	C50	0.2202	0.5403	0.4678
C3	0.1129	0.3773	0.2989	C51	0.2311	0.5580	0.5019
C4	0.1043	0.3621	0.2671	C52	0.2665	0.5146	0.5203
C5	0.1400	0.4013	0.2482	C53	0.2940	0.4612	0.5066
C6	0.1743	0.4570	0.2615	C54	0.2790	0.4438	0.4733
C7	0.2168	0.5302	0.3116	C55	0.2024	0.6167	0.5133
C8	0.3183	0.5429	0.3308	C56	0.2645	0.6593	0.5023
C9	0.3429	0.5973	0.3474	C57	0.2420	0.7167	0.5161
C10	0.2571	0.6409	0.3444	C58	0.1594	0.7274	0.5372
C11	0.1583	0.6279	0.3243	C59	0.0987	0.6850	0.5455
C12	0.1309	0.5746	0.3075	C60	0.1128	0.6288	0.5348
C13	0.2864	0.6963	0.3636	C61	0.2800	0.5295	0.5559
C14	0.4032	0.7215	0.3622	C62	0.3542	0.5760	0.5728
C15	0.4339	0.7757	0.3826	C63	0.3570	0.5908	0.6053
C16	0.3505	0.8001	0.4013	C64	0.2954	0.5612	0.6231
C17	0.2378	0.7788	0.4028	C65	0.2226	0.5173	0.6065
C18	0.1991	0.7252	0.3840	C66	0.2117	0.4997	0.5743
C19	0.5587	0.7974	0.3793	C67	0.3430	0.4189	0.5277
C20	0.5914	0.8052	0.3501	C68	0.4550	0.4295	0.5443
C21	0.7210	0.8265	0.3489	C69	0.5110	0.3912	0.5624
C22	0.7945	0.8387	0.3779	C70	0.4463	0.3405	0.5660
C23	0.7629	0.8283	0.4067	C71	0.3316	0.3313	0.5482
C24	0.6437	0.8081	0.4084	C72	0.2707	0.3700	0.5272
C25	0.3874	0.8600	0.4215	C73	0.3005	0.3870	0.4583
C26	0.4157	0.9024	0.4058	C74	0.4130	0.3604	0.4643
C27	0.4506	0.9599	0.4269	C75	0.4322	0.3024	0.4461
C28	0.4468	0.9578	0.4529	C76	0.3402	0.2771	0.4238
C29	0.4304	0.9204	0.4716	C77	0.2308	0.3032	0.4188
C30	0.4001	0.8632	0.4550	C78	0.2132	0.3599	0.4379
C31	0.1496	0.8077	0.4241	C79	0.0763	0.3368	0.3215
C32	0.1091	0.8640	0.4204	C80	-0.0264	0.3488	0.3386
C33	0.0385	0.8908	0.4400	C81	-0.0777	0.3086	0.3553
C34	-0.0005	0.8697	0.4663	C82	-0.0254	0.2566	0.3553
C35	0.0394	0.8156	0.4705	C83	0.0805	0.2429	0.3393
C36	0.1105	0.7825	0.4478	C84	0.1288	0.2829	0.3214
C37	0.0802	0.6992	0.3852	C85	-0.0710	0.2136	0.3745
C38	-0.0252	0.7239	0.3745	C86	0.0128	0.1859	0.3928
C39	-0.1396	0.6959	0.3744	C87	-0.0208	0.1456	0.4122
C40	-0.1393	0.6445	0.3897	C88	-0.1391	0.1286	0.4093
C41	-0.0408	0.6262	0.4022	C89	-0.2288	0.1557	0.3902
C42	0.0717	0.6481	0.4011	C90	-0.1926	0.1979	0.3727
C43	0.1752	0.4459	0.3505	C91	0.0772	0.1242	0.4327
C44	0.2880	0.4300	0.3661	C92	0.1476	0.1643	0.4561
C45	0.3122	0.4436	0.3998	C93	0.2387	0.1447	0.4761
C46	0.2228	0.4725	0.4174	C94	0.2608	0.0865	0.4746
C47	0.1179	0.4895	0.4002	C95	0.1974	0.0473	0.4532
C48	0.0913	0.4760	0.3678	C96	0.1058	0.0667	0.4323

Atom	x	y	z
C97	-0.1809	0.0810	0.4254
C98	-0.1673	0.0828	0.4578
C99	-0.1925	0.0361	0.4725
C100	-0.2336	-0.0142	0.4532
C101	-0.2462	-0.0170	0.4227
C102	-0.2198	0.0299	0.4067
C103	-0.3587	0.1400	0.3893
C104	-0.4157	0.1489	0.4172
C105	-0.5330	0.1354	0.4206
C106	-0.6035	0.1081	0.3915
C107	-0.5525	0.0960	0.3619
C108	-0.4248	0.1125	0.3613
C109	-0.2919	0.2246	0.3514
C110	-0.2804	0.2196	0.3176
C111	-0.3756	0.2429	0.2978
C112	-0.4682	0.2708	0.3106
C113	-0.4770	0.2748	0.3439
C114	-0.3861	0.2510	0.3655
C115	0.0668	0.3044	0.2513
C116	-0.0486	0.2809	0.2563
C117	-0.0801	0.2268	0.2440
C118	0.0008	0.1927	0.2255
C119	0.1106	0.2143	0.2210
C120	0.1455	0.2680	0.2344
C121	-0.0333	0.1318	0.2104
C122	-0.1504	0.1232	0.1962
C123	-0.1978	0.0668	0.1829
C124	-0.1132	0.0231	0.1837
C125	0.0029	0.0331	0.1999
C126	0.0464	0.0872	0.2143
C127	-0.3249	0.0598	0.1671
C128	-0.3638	0.0913	0.1449
C129	-0.4872	0.0868	0.1297
C130	-0.5638	0.0480	0.1423
C131	-0.5253	0.0163	0.1621
C132	-0.4046	0.0228	0.1780
C133	-0.1581	-0.0381	0.1673
C134	-0.1664	-0.0769	0.1888
C135	-0.2184	-0.1316	0.1739
C136	-0.2588	-0.1400	0.1433
C137	-0.2472	-0.0992	0.1240
C138	-0.1987	-0.0467	0.1369
C139	0.0941	-0.0158	0.1999
C140	0.1394	-0.0347	0.2266
C141	0.2309	-0.0757	0.2265
C142	0.2733	-0.1013	0.1974
C143	0.2295	-0.0831	0.1721
C144	0.1336	-0.0387	0.1702
C145	0.1668	0.0947	0.2342
C146	0.1638	0.1165	0.2682

Atom	x	y	z
C147	0.2778	0.1349	0.2850
C148	0.3910	0.1216	0.2690
C149	0.3896	0.0989	0.2381
C150	0.2753	0.0860	0.2190
C151	0.1350	0.3856	0.2123
C152	0.0285	0.3616	0.1937
C153	0.0266	0.3452	0.1614
C154	0.1299	0.3507	0.1454
C155	0.2369	0.3749	0.1638
C156	0.2376	0.3899	0.1975
C157	0.1397	0.3328	0.1112
C158	0.2441	0.3045	0.1013
C159	0.2614	0.2851	0.0699
C160	0.1662	0.2944	0.0459
C161	0.0564	0.3181	0.0549
C162	0.0421	0.3404	0.0873
C163	0.3831	0.2656	0.0613
C164	0.4225	0.2191	0.0733
C165	0.5418	0.1945	0.0646
C166	0.6051	0.2255	0.0462
C167	0.5614	0.2705	0.0356
C168	0.4443	0.2919	0.0415
C169	0.1855	0.2741	0.0108
C170	0.2045	0.2201	0.0000
C171	0.2270	0.2015	-0.0330
C172	0.2235	0.2442	-0.0520
C173	0.2005	0.2957	-0.0417
C174	0.1781	0.3149	-0.0109
C175	-0.0525	0.3242	0.0278
C176	-0.1018	0.2758	0.0108
C177	-0.1934	0.2818	-0.0142
C178	-0.2265	0.3357	-0.0205
C179	-0.1805	0.3798	-0.0033
C180	-0.0864	0.3779	0.0202
C181	-0.0702	0.3697	0.0954
C182	-0.1878	0.3469	0.0874
C183	-0.2852	0.3840	0.0962
C184	-0.2622	0.4373	0.1101
C185	-0.1618	0.4570	0.1178
C186	-0.0568	0.4297	0.1126
C187	0.2104	0.5002	0.2422
C188	0.1268	0.5137	0.2150
C189	0.1730	0.5475	0.1944
C190	0.2937	0.5735	0.2011
C191	0.3633	0.5637	0.2278
C192	0.3230	0.5251	0.2485
C193	0.3334	0.6122	0.1784
C194	0.2463	0.6496	0.1673
C195	0.2825	0.6868	0.1475
C196	0.4049	0.6889	0.1392

Atom	x	y	z
C197	0.4826	0.6487	0.1503
C198	0.4548	0.6092	0.1692
C199	0.1907	0.7259	0.1359
C200	0.1342	0.7670	0.1570
C201	0.0468	0.8027	0.1438
C202	0.0177	0.8021	0.1127
C203	0.0698	0.7601	0.0906
C204	0.1510	0.7219	0.1018
C205	0.4386	0.7287	0.1181
C206	0.4287	0.7880	0.1299
C207	0.4514	0.8280	0.1060
C208	0.4782	0.8091	0.0783
C209	0.4934	0.7499	0.0658
C210	0.4690	0.7117	0.0873
C211	0.6160	0.6483	0.1397
C212	0.6878	0.6951	0.1497
C213	0.8081	0.6956	0.1408
C214	0.8573	0.6529	0.1233
C215	0.7753	0.6023	0.1091
C216	0.6532	0.6039	0.1182
C217	0.5384	0.5643	0.1778
C218	0.6449	0.5813	0.1932
C219	0.7413	0.5375	0.2037
C220	0.6874	0.4791	0.1924
C221	0.5774	0.4651	0.1781
C222	0.5000	0.5074	0.1692
H8	0.3762	0.5142	0.3334
H9	0.4173	0.6052	0.3607
H11	0.1022	0.6571	0.3211
H12	0.0576	0.5674	0.2937
H14	0.4593	0.7036	0.3486
H20	0.5359	0.7978	0.3314
H21	0.7508	0.8313	0.3292
H22	0.8724	0.8554	0.3774
H23	0.8197	0.8346	0.4253
H24	0.6186	0.8014	0.4283
H26	0.4144	0.8976	0.3831
H27	0.4726	0.9930	0.4187
H28	0.4594	0.9944	0.4651
H29	0.4375	0.9294	0.4942
H30	0.3901	0.8316	0.4658
H32	0.1345	0.8816	0.4034
H33	0.0119	0.9273	0.4362
H34	-0.0509	0.8907	0.4804
H35	0.0193	0.8001	0.4887
H36	0.1290	0.7442	0.4496
H38	-0.0220	0.7596	0.3672
H39	-0.2128	0.7099	0.3649
H40	-0.2139	0.6248	0.3903
H41	-0.0464	0.5945	0.4132

Atom	x	y	z
H42	0.1425	0.6314	0.4101
H44	0.3466	0.4103	0.3540
H45	0.3872	0.4335	0.4104
H47	0.0614	0.5118	0.4118
H48	0.0166	0.4870	0.3574
H50	0.1963	0.5675	0.4542
H56	0.3194	0.6512	0.4865
H57	0.2862	0.7471	0.5102
H58	0.1446	0.7652	0.5461
H59	0.0397	0.6944	0.5602
H60	0.0657	0.6000	0.5414
H62	0.4027	0.5969	0.5612
H63	0.4039	0.6230	0.6154
H64	0.3013	0.5699	0.6457
H65	0.1751	0.4973	0.6189
H66	0.1602	0.4686	0.5648
H68	0.4960	0.4642	0.5433
H69	0.5915	0.3984	0.5725
H70	0.4791	0.3148	0.5796
H71	0.2892	0.2972	0.5497
H72	0.1936	0.3627	0.5151
H74	0.4755	0.3786	0.4794
H75	0.5066	0.2835	0.4500
H76	0.3533	0.2412	0.4119
H77	0.1679	0.2859	0.4035
H78	0.1361	0.3773	0.4352
H80	-0.0624	0.3849	0.3389
H81	-0.1474	0.3177	0.3664
H83	0.1188	0.2076	0.3405
H84	0.1961	0.2732	0.3094
H86	0.0970	0.1941	0.3924
H92	0.1315	0.2036	0.4576
H93	0.2873	0.1709	0.4912
H94	0.3227	0.0743	0.4893
H95	0.2141	0.0081	0.4523
H96	0.0604	0.0396	0.4171
H98	-0.1397	0.1170	0.4708
H99	-0.1819	0.0383	0.4951
H100	-0.2523	-0.0463	0.4627
H101	-0.2743	-0.0516	0.4101
H102	-0.2284	0.0264	0.3840
H104	-0.3677	0.1662	0.4359
H105	-0.5667	0.1432	0.4405
H106	-0.6864	0.0981	0.3924
H107	-0.5993	0.0778	0.3433
H108	-0.3868	0.1047	0.3420
H110	-0.2125	0.2017	0.3086
H111	-0.3726	0.2385	0.2753
H112	-0.5277	0.2878	0.2974
H113	-0.5446	0.2937	0.3526

Atom	x	y	z
H114	-0.3923	0.2537	0.3878
H116	-0.1034	0.3035	0.2683
H117	-0.1561	0.2114	0.2478
H119	0.1639	0.1918	0.2084
H120	0.2252	0.2812	0.2322
H122	-0.2019	0.1547	0.1950
H128	-0.3087	0.1176	0.1388
H129	-0.5155	0.1075	0.1129
H130	-0.6483	0.0463	0.1351
H131	-0.5774	-0.0126	0.1667
H132	-0.3794	0.0029	0.1953
H134	-0.1406	-0.0685	0.2111
H135	-0.2232	-0.1614	0.1864
H136	-0.2970	-0.1752	0.1343
H137	-0.2725	-0.1071	0.1017
H138	-0.1947	-0.0174	0.1240
H140	0.1090	-0.0202	0.2463
H141	0.2648	-0.0864	0.2463
H142	0.3316	-0.1306	0.1970
H143	0.2598	-0.0989	0.1526
H144	0.1021	-0.0271	0.1505
H146	0.0904	0.1181	0.2783
H147	0.2820	0.1554	0.3060
H148	0.4676	0.1294	0.2813
H149	0.4640	0.0915	0.2290
H150	0.2726	0.0721	0.1968
H152	-0.0430	0.3567	0.2039
H153	-0.0465	0.3298	0.1495
H155	0.3077	0.3811	0.1536
H156	0.3113	0.4031	0.2100
H158	0.3071	0.2985	0.1174
H164	0.3755	0.2020	0.0870
H165	0.5716	0.1603	0.0713
H166	0.6836	0.2133	0.0411
H167	0.6102	0.2901	0.0234
H168	0.4111	0.3229	0.0320
H170	0.2032	0.1929	0.0143
H171	0.2428	0.1633	-0.0409

Atom	x	y	z
H172	0.2388	0.2348	-0.0738
H173	0.1988	0.3223	-0.0564
H174	0.1588	0.3532	-0.0043
H176	-0.0761	0.2397	0.0154
H177	-0.2323	0.2493	-0.0266
H178	-0.2847	0.3394	-0.0382
H179	-0.2126	0.4155	-0.0068
H180	-0.0456	0.4114	0.0308
H182	-0.2026	0.3093	0.0768
H183	-0.3671	0.3705	0.0921
H184	-0.3296	0.4610	0.1141
H185	-0.1554	0.4948	0.1285
H186	0.0208	0.4472	0.1193
H188	0.0448	0.5000	0.2116
H189	0.1241	0.5535	0.1754
H191	0.4403	0.5824	0.2332
H192	0.3755	0.5173	0.2665
H194	0.1654	0.6494	0.1732
H200	0.1546	0.7704	0.1795
H201	0.0065	0.8287	0.1581
H202	-0.0368	0.8291	0.1051
H203	0.0483	0.7586	0.0682
H204	0.1814	0.6928	0.0872
H206	0.4095	0.8012	0.1510
H207	0.4454	0.8676	0.1121
H208	0.4895	0.8360	0.0643
H209	0.5177	0.7378	0.0451
H210	0.4737	0.6723	0.0801
H212	0.6578	0.7269	0.1626
H213	0.8567	0.7288	0.1477
H214	0.9409	0.6538	0.1197
H215	0.8032	0.5715	0.0950
H216	0.5971	0.5741	0.1095
H218	0.6635	0.6206	0.1981
H219	0.8193	0.5462	0.2150
H220	0.7391	0.4485	0.1961
H221	0.5513	0.4266	0.1738
H222	0.4227	0.4980	0.1576

4 Literaturverzeichnis

- (1) Elliott, E. In *On-line Publications of the Chemical Heritage Foundation* 1999.
- (2) Buhlmeier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis* **1978**, 155.
- (3) Denkewalter, R. G.; Kolc, J. F.; Lukasavage, W. J. In *US Patent* 1981.
- (4) Denkewalter, R. G.; Kolc, J. F.; Lukasavage, W. J. *US Patent*, 1982.
- (5) Denkewalter, R. G.; Kolc, J. F.; Lukasavage, W. J. *US Patent*, 1983.
- (6) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polym. J.* **1985**, 17, 117.
- (7) Newkome, G. R.; Yao, Z. Q.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003.
- (8) Bochkov, A. F.; Kalganov, B. E.; Chernetskii, V. N. *Izv. Akad. Nauk. SSR Ser. Khim* **1989**, 2394.
- (9) *Römp Lexikon: Chemie*; Falbe, J.; Regitz, M., Eds.; Thieme: Stuttgart, 1998; Vol. Band 5.
- (10) Fischer, M.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 885.
- (11) Archut, A.; Vögtle, F. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 233.
- (12) Miller, T. M.; Neenan, T. X. *Chem. Mater.* **1990**, 2, 346.
- (13) Miller, T. M.; Neenan, T. X.; Bair, H. E. *Polym. Prepr.* **1991**, 32(3), 627.
- (14) Miller, T. M.; Neenan, T. X.; Zayas, R.; Bair, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1018.
- (15) Morgenroth, F.; Reuther, E.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 631.
- (16) *Brockhaus die Enzyklopädie*; F. A. Brockhaus: Leipzig, Mannheim, 1998.
- (17) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3083.
- (18) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3091.
- (19) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3096.
- (20) Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornwell University Press: Ithaca NY, USA, 1953.
- (21) de-Brabander-van-den-Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1308.
- (22) Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; III, W. A. G. *Angew. Chem Int. Ed.* **1990**, 29, 138.
- (23) Fréchet, J. M. J.; Jiang, Y.; Hawker, C. J.; Philippides, A. E. In *Proc. IUPAC Int. Symp.* Seoul, 1989, p 19.

- (24) Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J.; Philippides, A. E. In *US Patent 5 041 516* 21. Juni 1989.
- (25) Hawker, C.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **1990**, 1010.
- (26) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- (27) Cherester, A.; Engel, R. *Polymer* **1994**, *35*, 3343.
- (28) Kuzadal, S. A.; Monnig, C. A.; Newkome, G. R.; Moorefield, C. N. *Chem. Commun* **1994**, 2139.
- (29) Roy, R.; Zanini, D.; Meunier, S. J.; Romanowska, A. *Synthetic Oligosacharides*; American Chemical Society: Washington, DC, 1994.
- (30) Haensler, J.; Jr., F. C. S. *Bioconj. Chem* **1993**, *4*, 372.
- (31) Evans, D. J.; Kanagasooriam, A.; Williams, A.; Pryce, R. J. *J. Mol. Catal* **1993**, *85*, 21.
- (32) Miedaner, A.; Curtis, C. J.; Barkley, R. M.; Bois, D. L. D. *Inorg. Chem.* **1994**, *85*, 21.
- (33) Tomalia, D. A.; Dvornic, P. R. *Nature* **1994**, *372*, 617.
- (34) Winnik, F. M.; Davidson, A. R.; Breton, M. P. US Patent, 1992.
- (35) Gundlach, K. B.; Nobes, G. A. R.; Breton, M. P.; Colt, R. L. US Patent, 1993.
- (36) Newkome, G. R.; Baker, G. R.; Moorefield, C. N.; Saunders, M. J. *Polym. Preprints* **1991**, *32*, 625.
- (37) Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Johnson, A. L.; Behera, R. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1179.
- (38) Newkome, G. R.; Moorefield, C. N. US Patent, 1992.
- (39) Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Saunders, M. J.; Grossmann, S. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1178.
- (40) Zefirov, N. S.; Kozhushkov, S. I.; Ugrak, B. I.; Lukin, K. A.; Kokoreva, O. V.; Yufit, D. S.; Struchkov, Y. T.; Zoellner, S.; Boese, R.; Meijere, A. d. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 701.
- (41) Kozhushkov, S. I.; Haumann, T.; Boese, R.; Meijere, A. d. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 401.
- (42) Hart, H. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 27.
- (43) Ventosa, N.; Ruiz, D.; Rovira, C.; Veciana, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *232*, 333.
- (44) Rajca, A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871.
- (45) Xu, Z.; Moore, J. S. *Acta Polymer.* **1994**, *45*, 83.

- (46) Hart, H.; Bashir-Hashemi, A.; Luo, J.; Meador, M. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641.
- (47) Veciana, J.; Rovira, C.; Crespo, I.; Armet, O.; Domingo, V. M.; Palacio, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2552.
- (48) Rajca, A.; Utamapanya, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10688.
- (49) Xu, Z.; Moore, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1354.
- (50) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Miura, A.; Fujikawa, H.; Tokito, S.; Taga, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1832.
- (51) Kimura, M.; Shiba, T.; Muto, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H. *Chem. Commun.* **2000**, 11.
- (52) Kimura, M.; Sugihara, Y.; Muto, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Kobayashi, N. *Chemistry* **1999**, *5*, 3495.
- (53) deGennes, P. G.; Hervet, H. *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, L-351.
- (54) Murat, M.; Grest, G. S. *Macromol.* **1996**, *29*, 1278.
- (55) Boris, D.; Rubinstein, M. *Macromol.* **1996**, *29*, 7251.
- (56) Cavallo, L.; Fraternali, F. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 927.
- (57) Tomalia, D. A.; Durst, H. D. *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 193.
- (58) Jiang, D.-L.; Aida, T. *Nature* **1997**, *388*, 454.
- (59) Junge, D. M.; McGrath, D. V. *Chem. Commun.* **1997**, 857.
- (60) Zimmermann, S. C.; Zeng, F.; Reichert, D. E. C.; Kolotuchin, S. V. *Science* **1996**, *271*, 1095.
- (61) Sournies, F.; Crasnier, F.; Graffeuil, M.; Faucher, J.-P.; Lahana, R.; Labarre, M.-C.; Labarre, J.-F. *Angew. Chem Int. Ed.* **1995**, *34*, 578.
- (62) Stocker, W.; Karakaya, B.; Schürmann, B. L.; Rabe, J. P.; Schlüter, A.-D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7691.
- (63) Stocker, W.; Schürmann, B. L.; Rabe, J. P.; Förster, S.; Lindner, P.; Neubert, I.; Schlüter, A.-D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 793.
- (64) Kawa, M.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 286.
- (65) Newkome, G. R.; Lin, X. *Macromol.* **1991**, *24*, 1443.
- (66) Issberner, J.; Vögtle, F.; Cola, L. d.; Balzani, V. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 706.
- (67) Plevoets, M.; Vögtle, F.; Cola, L. d.; Balzani, V. *New J. Chem.* **1999**, 63.
- (68) Pötschke, D.; Ballauff, M.; Lindner, P.; Fischer, M.; Vögtle, F. *Macromol.* **1999**, *32*, 4079.
- (69) Pötschke, D.; Ballauff, M.; Lindner, P.; Fischer, M.; Vögtle, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 330.

- (70) Sournies, F.; Crasnier, F.; Vidal, C.; Labarre, M.-C.; Labarre, J.-F. *Main Group Chemistry* **1996**, *2*, 207.
- (71) Newkome, G. R.; Baker, G. R.; Young, J. K.; Traynham, G. J. *Polym. Sci., Polym. Chem.* **1993**, *31*, 641.
- (72) Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. In *Dendritic Molecules*; VCH: Weinheim, 1996, p 37.
- (73) Frey, H.; Lorenz, K.; Lach, C. *Chem. unserer Zeit* **1996**, *30*, 75.
- (74) Morgenroth, F. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, 1998.
- (75) Berresheim, A. J.; Müller, M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
- (76) Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. In *Comprehensive Polymer Science*; Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., Eds.; Elsevier: Oxford, 1996; Vol. 2. Supplement, p 70.
- (77) Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- (78) van-der-Made, A. W.; van-Leeuwen, P. W. N. M.; de-Wilde, J. C.; Brandes, R. A. *C. Adv. Mater.* **1993**, *5*, 466.
- (79) Walker, K. L.; Kahr, M. S.; Wilkins, C. L.; Xu, Z.; Moore, J. S. *Am. Soc. Mass. Spectrom* **1994**, *5*, 730.
- (80) Morgenroth, F.; Müllen, K. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15349.
- (81) Dilthey, W.; Schommer, W.; Dierichs, H.; Trösken, O. *Chem. Ber.* **1933**, *66*, 1627.
- (82) Dilthey, W.; Hurtig, G. *Ber.* **1934**, *67*, 2004.
- (83) Stille, J. K.; Harris, F. W.; Rahutis, R. O.; Mukamal, H. *J. Polym. Sci.* **1966**, *B4*, 791.
- (84) Mukamal, H.; Harris, F. W.; Rakutis, R. O.; Stille, J. K. *Polym. Prepr.* **1967**, *8*, 496.
- (85) Mukamal, H.; Harris, F. W.; Stille, J. K. *J. Polym. Sci.* **1967**, *A1*, 2721.
- (86) Noren, G. K.; Stille, J. K. *Macromol. Rev.* **1971**, *5*, 385.
- (87) Oligaruso, M. A.; Schadoff, L. A.; Becker, E. I. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2725.
- (88) Oligaruso, M. A.; Becker, E. I. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3354.
- (89) Harvey, J. A.; Oligaruso, M. A. *J. Chem. Ing. Data* **1977**, *22*, 110.
- (90) Ried, W.; Bönninghausen, K. H. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1769.
- (91) Ried, W.; Saxena, V. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 378.
- (92) Ried, W.; Freitag, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 835.
- (93) Ried, W.; Saxena, V. B. *Liebigs. Ann. Chem.* **1970**, *739*, 159.

- (94) Pascal-Jr., R. A.; McMillan, W. D.; van-Engen, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5652.
- (95) Pascal-Jr., R. A.; McMillan, W. D.; van-Engen, D.; Eason, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4660.
- (96) Smyth, N. v. E., D.; Pascal-Jr., R. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1937.
- (97) Tong, L.; Ho, D. M.; Vogelaar, N. J.; Schutt, C. E.; Pascal-Jr., R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7291.
- (98) Tong, L.; Lau, H.; Ho, D. M.; Pascal-Jr., R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6000.
- (99) Iyer, V. S.; Wehmeier, M.; Brand, J. D.; Keegstra, M. A.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1604.
- (100) Iyer, V. S.; Yoshimura, K.; Enkelmann, V.; Epsch, R.; Rabe, J. P.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2696.
- (101) Müller, M.; Iyer, V. S.; Kübel, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1607.
- (102) Dilthey, W.; Quint, F. *J. Prakt. Chem.* **1930**, *128*, 139.
- (103) Dilthey, W.; Schommer, W. *J. Prakt. Chem.* **1933**, *136*, 293.
- (104) Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.
- (105) Cassar, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253.
- (106) Takahashi, S.; Koroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis* **1980**, 627.
- (107) Dilthey, W.; Trösken, O.; W. Schommer *J. prakt. Chem.* **1934**, *141*, 331.
- (108) Johnson, J. R.; Grummitt, O. *Org. Syntheses* **1943**, *23*, 92.
- (109) Coan, S. B.; Trucker, E.; Becker, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 60.
- (110) Ogliaruso, M. A.; Romanelli, M. G.; Becker, E. I. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261.
- (111) Broser, W.; Reusch, J.; Kurreck, H.; Siegle, P. *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1715.
- (112) Broser, W.; Siegle, P.; Kurreck, H. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 69.
- (113) Schlenk, W. *Ann.* **1908**, *363*, 313.
- (114) Morgenroth, F.; Berresheim, A. J.; Wagner, M.; Müllen, K. *Chem. Commun.* **1998**, 1139.
- (115) Collman, J. P.; Winter, S. R.; Clark, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1788.
- (116) Fincke, R. G.; Sorrell, T. N. *Organic Synthesis* **1980**, *59*, 102.
- (117) Abbayes, H.; Clement, J.; Laurent, P.; Tanguy, G.; Thilmont, N. *Organometallics* **1988**, *7*, 2293.
- (118) Mueller-Westerhoff, U. T.; Zhou, M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4988.
- (119) Gilman; Langham; Moore *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2327.

- (120) Mongin, F.; Schlosser, M. *Tet. Lett* **1997**, 38, 1559.
- (121) Heumann, A.; Kolshorn, H. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1575.
- (122) Yusybov, M. S.; Filimonov, V. D. *Synthesis* **1991**, 131.
- (123) Raiford; Talbot *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 1092.
- (124) Winternitz; Mousseron *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1948**, 1087.
- (125) Tagaki, W.; Hara, H. *Chem. Commun.* **1973**, 891.
- (126) Stetter, H.; Rämisch, R. Y.; Kuhlmann, H. *Synthesis* **1976**, 733.
- (127) Wehmeier, M., Johannes Gutenberg-Universität, 1999.
- (128) Vollhardt, K. P. C. *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 1.
- (129) Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 539.
- (130) Diercks, R.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3150.
- (131) Morgenroth, F.; Kübel, C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1207.
- (132) Konovalov, A. I. *J. Org. Chem. USSR* **1973**, 9, 2539.
- (133) Samuilov, Y. A.; Nurullina, R. L.; Konovalov, A. I. *Dokl. Chem.* **1981**, 260, 415.
- (134) Samuilov, Y. A.; Nurullina, R. L.; Konovalov, A. I. *Zh. Org. Khim* **1983**, 19, 1431.
- (135) Hanack, M.; Massa, F. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 661.
- (136) Mondal, S.; Bandyopadhyay, T. K.; Bhattacharya, A. J. *Indian. J. Chem. Sect. B* **1983**, 22, 448.
- (137) Wiesler, U.-M.; Müllen, K. *Chem. Commun.* **1999**, 2293.
- (138) Kübel, C. Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, 1998.
- (139) Brand, J. D. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, 1999.
- (140) Martin, K. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, 2000.
- (141) Wiesler, U.-M. geplante Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität.
- (142) Thomas, G.; Goringe, M. J. *Transmission Electron Microscopy of Materials*; John Wiley & Son: New York, 1979.
- (143) Reimer, L. *Transmission Electron Microscopy*; Springer Verlag: Berlin, 1997.
- (144) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*; Plenum Press: New York, 1996.
- (145) Lieser, G., persönliche Mitteilung.
- (146) Wu, J.; Lieser, G.; Wegner, G. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 151.
- (147) Graubner, V.-M. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, 1999.
- (148) Dickert, F. L.; Schuster, O. *Chem. unserer Zeit* **1994**, 28, 147.
- (149) Schumacher, R. *Chem. unserer Zeit* **1999**, 33, 268.
- (150) Sauerbrey, G. *Z. Phys.* **1959**, 155, 206.

- (151) Heil, C.; Windschief, G. R.; Braschohs, S.; Flörke, J.; Gläser, J.; Lopez, M.; Müller-Albrecht, J.; Schramm, U.; Bargon, J.; Vögtle, F. *Sensors and Actuators* **1999**, *B 61*, 51.
- (152) Heil, C. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, 2000.
- (153) Schlupp, M., persönliche Mitteilung.
- (154) Müller-Albrecht, J. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, 2000.
- (155) Leach, A. R. *Molecular Modelling, Principles and Applications*; Addison Wesley Longman Singapore Ltd.: Singapore, 1998.
- (156) Brocorens, P., persönliche Mitteilung.
- (157) Jorgensen, W. L.; Severance, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768.
- (158) Hobza, P.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3937.
- (159) Hickl, P.; Ballauff, M.; Scherf, U.; Müllen, K.; Lindner, P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 273.
- (160) Vanhee, S.; Rulkens, R.; Lehmann, U.; Rosenauer, C.; Schulze, M.; Köhler, W.; Wegner, G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5136.
- (161) Harre, K. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, 1997.
- (162) Farmer, B. L.; Chapman, B. R.; Dubis, D. S.; Adams, W. W. *Polymer* **1993**, *34*, 1588.
- (163) Steiner, O. B.; Rehahn, M.; Caseri, W. R.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1983.
- (164) Zhou, L.-L.; Roovers, J. *Macromol.* **1993**, *26*, 963.
- (165) Scherrenberg, R.; Coussens, B.; Vliet, P. v.; Edouard, G.; Brackman, J.; Brabander, E. d. *Macromol* **1998**, *31*, 456.
- (166) Rietveld, I. B.; Smit, J. A. M. *Macromol.* **1999**, *32*, 4608.
- (167) Voit, B. I.; Turner, S. R. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 13.
- (168) Fischer, K., persönliche Mitteilung.
- (169) Jackson, C. L.; Chanzy, H. D.; Booy, F. P.; Drake, B. J.; Tomalia, D. A.; Bauer, B. J.; Amis, E. J. *Macromol* **1998**, *31*, 6259.
- (170) Ramzi, A.; Scherrenberg, R.; Brackman, J.; Joosten, J.; Mortensen, K. *Macromol.* **1998**, *31*, 1621.
- (171) Kleppinger, R.; Reynaers, H.; Desmedt, K.; Forier, B.; Dehaen, W.; Koch, M.; Verhaert, P. *Macromol. Rapid Com.* **1998**, *19*, 111.
- (172) Wooley, K. L.; Klug, C. A.; Tasaki, K.; Schaefer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 53.

- (173) Mourey, T. H.; Turner, S. R.; Rubinstein, M.; Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *Macromol.* **1992**, *25*, 2401.
- (174) Matos, M. S.; Hofkens, J.; Verheijen, W.; DeSchryver, F. C.; Hecht, S.; Pollak, K. W.; Fréchet, J. M. J.; Forier, B.; Dehaen, W. *Macromol.* **2000**, *33*, 2967.
- (175) Hübner, G. M.; Nachtsheim, G.; Li, Q. Y.; Seel, C.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1269.
- (176) Xu, Z.; Kahr, M.; Walker, K. L.; Wilkins, C. L.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537.
- (177) Xu, Z.; Moore, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 246.
- (178) Bashir-Hashemi, A.; Hart, H.; Ward, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6675.
- (179) Enkelmann, V., persönliche Mitteilung.
- (180) Zander, M. *Polycyclische Aromaten*; B. G. Teubner: Stuttgart, 1995.
- (181) Clar, E. *Aromatische Kohlenwasserstoffe - Polyzyklische Systeme*; Springer Verlag: Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1952.
- (182) Clar, E. *The Aromatic Sextet*; Wiley: London, 1972.
- (183) Hosoya, H. In *Topics in Current Chemistry 153: Advances in the Theory of all Benzenoid Hydrocarbons*; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, 1990, p 255.
- (184) Armit, J. W.; Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1925**, 1604.
- (185) Liepa, A. J.; Summons, R. E. *Chem. Commun.* **1977**, 826.
- (186) Biftu, T.; Hazra, B. G.; Stevenson, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1979**, 2267.
- (187) Bradshaw, J. S.; Golic, L.; Tisler, M. *Monatsh. Chemie* **1988**, *119*, 327.
- (188) Brown, A. G.; Edwards, P. D. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6581.
- (189) Kupchan, S. M.; Dhingra, O. P.; Kim, C.-K. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4076.
- (190) Taylor, E. C.; Andrada, J. G.; Rall, G. J. H.; McKillop, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6513.
- (191) Schwartz, M. A.; Pham, P. T. K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2318.
- (192) Schwartz, M. A.; Zoda, M. F. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4623.
- (193) Magnus, P.; Schultz, J.; Gallagher, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4984.
- (194) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; Headdock, G. *Synthesis* **1995**, 31.
- (195) Bushby, R. J.; Hardy, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1986**, 721.
- (196) Sato, T.; Goto, Y.; Hata, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1994.
- (197) Sato, T.; Shimada, S.; Hata, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2484.
- (198) Liu, L.; Yang, B.; Katz, T. J.; Poindexter, M. K. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769.
- (199) Jaworek, W.; Vögtle, F. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 347.

- (200) Koch, K.-H.; Müllen, K. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2091.
- (201) Copeland, P. G.; Dean, R. E.; McNeil, D. *J. Chem. Soc.* **1960**, 1689.
- (202) Kovacic, P.; Kyriakis, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 454.; () Kovacic, P. O., J. *J. Org. Chem.* 1964, 29, 100. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 467.
- (203) Kovacic, P.; Kyriakis, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 454.
- (204) Kovacic, P.; Oziomek, J. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 100.
- (205) Kovacic, P.; Wu, C. *J. Polymer Sci.* **1960**, 47, 45.
- (206) Kovacic, R.; Jones, M. B. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 357.
- (207) Speight, J. G.; Kovacic, P.; Koch, F. W. *Macromol. Rev.* **1971**, 5, 295.
- (208) Kovacic, P.; Koch, F. W. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1864.
- (209) Kovacic, P.; Hsu, L.-C. *J. Polym. Sci.* **1966**, 4, 5.
- (210) Müller, M.; Mauermann-Düll, H.; Wagner, M.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1583.
- (211) Stabel, A.; Herwig, P.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1609.
- (212) Halleux, A.; Martin, R. H.; King, G. S. D. *Helv. Chim. Acta* **1958**, 41, 1177.
- (213) Müller, M. Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, 1997.
- (214) Przybilla, L.; Brand, J. D.; Yoshimura, K.; Räder, J.; Müllen, K. *Analytical Chem.* **submitted**.
- (215) Przybilla, L. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, 2000.
- (216) Skowronski, R.; Chodkiewicz, W.; Cadiot, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 11, 4235.
- (217) Constable, E. C.; Oliver, E.; Housecroft, C. E. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2, 431.

Publikationsliste:

Berresheim, A. J.; Müller, M.; Müllen, K. *Chem. Rev* **1999**, *99*, 1747-1785: Polyphenylene Nanostructures.

Morgenroth, F.; Kübel, C; Wiesler, U.-M.; Berresheim, A. J.; Wagner, M.; Müllen, K. *Carbon* **1998**, *36*, 833-837: From three-dimensional polyphenylene dendrimers to large graphite subunits.

Morgenroth, F.; Berresheim, A. J.; Wagner, M.; Müllen, K. *Chem. Commun.* **1998**, 1139-1140: Spherical polyphenylene dendrimers via Diels-Alder reactions: the first example of an A₄B building block in dendrimer chemistry.

Berresheim, A. J.; Morgenroth F.; Wiesler, U.-M.; Müllen, K. *Polym Prepr.* **1998**, *39(1)*, 721-722: Dendritic, hyperbranched, and cross-linked polyphenylenes – from benzene to shape-persistent nanoparticles.

Danksagung:

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen Kollegen, Kooperationspartnern sowie meiner Familie für ihren Beitrag zur Anfertigung dieser Arbeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei:

Tanja W., Uwe-Martin W., Dr. Günter L., Martin S., Dr. Johann Diedrich B., Dr. Hans-Joachim R., Andreas F. und Dr. Volker E., die diese Arbeit fachlich korrektur gelesen haben, sowie Manfred und Inge B., Irene und Franz-Josef P. und Hinrich und Elisabeth B., denen zu verdanken ist, dass diese Arbeit den Ansprüchen der Deutschen Sprache genügt.

Dr. Günter L. für die vielen Versuche, die Polyphenylendendrimere mittels TEM sichtbar zu machen.

Martin S. für die Messungen der Lösungsmittelinkorporation in der Festphase.

Patrick B. und Christian K. für die Einweisung und Durchführung der Molekülmechanik- und Dynamikrechnungen

Dr. Volker E., dem es gelang, die in dieser Arbeit gezeigte Kristallstruktur zu ermitteln und mir 18 Stunden vor der Abgabe zu übermitteln.

Dr. Karl F. für die Messungen der hydrodynamischen Radien der Dendrimere.

Den Projektleitern, Dr. Ulli S., Dr. Hans-Joachim R., Dr. Markus K., Dr. Harm-Anton K. für ihre Gesprächsbereitschaft und Unterstützung. Vor allem aber Herrn Dr. Manfred W., dessen permanente, intensive Diskussionsbereitschaft unübertroffen war.

Den Kollegen der Massenspektrometrie, die mir öfters „mal eben“ geholfen haben: Dr. Hans-Joachim R., Ali R., Kai M., Sarah T., Laurence P., Kimihiro Y. sowie Stephan T., dem es meistens gelang, das FD-Massenspektrometer ans laufen zu bringen.

Den NMR-Spezialisten, Dr. Manfred W., Petra K., Stefan S. und Anke R.

Dagmar S. für die vielfache aufrichtige Anteilnahme und Hilfe.

Den ehemaligen und derzeitigen Kollegen der gesamten „Kohle“-Gruppe, allen voran die Dendrimerkocher für die freundschaftliche Zusammenarbeit im Labor aber auch bei allen Grillparties, dem Entleeren „verlorener Fässer“ und ähnlichen Gelegenheiten: Dr. Frank M., Uwe-Martin W. (Johnny), Christina H., Tanja W., Vera-Maria G., Roland B. und Dörthe G.-K., aber auch den Graphitlern: Peter H., Dr. Markus M., Dr. Christian K., Dr. Johann Diedrich B., Dr. Mike W., Florian D., Andreas F., Christopher S., Stefan S., Martha H., Dr. Marc W., Dr. Christopher F., Natalia T., Dr. S. I., Dr. Gunter M., Dr. Anne V. und Dr. Manfred W..

Einigen weiteren hochgeschätzten Kollegen, für ihre Hilfe im akademischen Bereich, aber auch im Leeren so mancher Fässer Alt: Andreas H., Lileta G., Erik R., Stefan B., Dr. Brian McG., Michel S., Sepas S., Dr. Martin S., Thorsten B., Josef L., Dr. Dirk M., Dr. Dirk M. und Dr. Gabi R.

Der Dr. Jost-Henkel-Stiftung für die finanzielle aber auch idielle Unterstützung meiner Promotion.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Vorname: Alexander Josef
Familiennamen: Berresheim
Geburtsdatum: 30. Mai 1974
Geburtsort: Grevenbroich
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig



Schulbildung:

1980-1984 Grundschnule Neuss-Hoisten
1984-1990 Quirinus Gymnasium der Stadt Neuss
Abschluß: Sekundarabschluß 1
1990-1992 Repton School, Großbritannien
Abschluß: A-level (englische Hochschulreife)

Studium / Promotion:

Okt. 1992 - Jul. 1996 University of Oxford (Worcester C.), Großbritannien
Fachrichtung: Chemie
Abschluß: M.A. oxon.
Diplomarbeit im Dyson-Perrins Laboratory, University of Oxford bei Professor J. E. Baldwin, FRS
Thema: New Routes to Kainoids
seit Okt. 1996 Dissertation bei Professor Dr. K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz