

- [1] E. W. Abel, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2371.
- [2] D. Fenske, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 594, 29–35.
- [3] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgen, F. Rogel, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 160.
- [4] Röntgenstrukturanalysen: Stoe-Stadi-IV- oder Stoe-IPDS-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, empirische Absorptionskorrektur; Datensammlung und Verfeinerung:  $\omega$ -Scan (Profilanalyse) (Stadi IV). **1:** Gitterkonstanten (190 K):  $a = b = c = 2476.2(19)$  pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 15183 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P\bar{a}3$  (Nr. 205),  $Z = 8$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 12.45 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\max} = 52.3^\circ$ ; 16629 Reflexe, davon 3184 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , 278 Parameter (Cu, P, Cl, C anisotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet),  $R = 0.068$ . – **2:** Gitterkonstanten (220 K):  $a = 1521.3(20)$ ,  $b = 1626.5(15)$ ,  $c = 1853.3(29)$  pm,  $\alpha = 74.83(10)$ ,  $\beta = 82.00(10)$ ,  $\gamma = 75.73(9)^\circ$ ,  $V = 4275.7 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P\bar{I}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 11.15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\max} = 54.2^\circ$ ; 64643 Reflexe, davon 7209 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , 494 Parameter (Cu, P anisotrop, C isotrop, Lage der H-Atome der Phenylringe berechnet, H-Atome der PHPh<sub>2</sub>-Gruppen nicht lokalisierbar),  $R = 0.075$ . – **3:** 2·THF: Gitterkonstanten (200 K):  $a = 2011.7(8)$ ,  $b = 2050.7(11)$ ,  $c = 3786.8(7)$  pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 15622.03 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61),  $Z = 8$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 14.77 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\max} = 46.2^\circ$ ; 66408 Reflexe, davon 9699 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , 784 Parameter (Cu, P, C anisotrop, C, O vom Lösungsmittel isotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet),  $R = 0.056$ . – **4:** Gitterkonstanten (200 K):  $a = b = 1538.9(8)$ ,  $c = 2647.1(22)$  pm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 5430 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P6_3/m$  (Nr. 176),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 39.48 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\max} = 56^\circ$ ; 8243 Reflexe, davon 3783 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , 137 Parameter (Cu, P, Cl, C anisotrop, die Methylgruppen C3 und C4 als starre Gruppen verfeinert, die Lagen der H-Atome wurden berechnet),  $R = 0.063$ . – **5:** 1.5·THF: Gitterkonstanten (190 K):  $a = 1875.1(4)$ ,  $b = 3703.1(10)$ ,  $c = 2591.7(5)$  pm,  $\beta = 93.56(2)^\circ$ ,  $V = 17961 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11),  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 21.99 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\max} = 52.3^\circ$ ; 94280 Reflexe, davon 19898 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , 2009 Parameter (Cu, P, C anisotrop, C, O vom Lösungsmittel mit halbem Besetzungs faktor isotrop verfeinert, die Lagen der H-Atome wurden berechnet),  $R = 0.048$ . – **6:** 2.5·THF: Gitterkonstanten (200 K):  $a = 1643.9(8)$ ,  $b = 1772.6(9)$ ,  $c = 1835.6(9)$  pm,  $\alpha = 107.17(4)$  pm,  $\beta = 114.75(5)$ ,  $\gamma = 100.32(5)^\circ$ ,  $V = 4349 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P\bar{I}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 30.52 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\max} = 56.3^\circ$ ; 7431 Reflexe, davon 14636 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , 860 Parameter (Cu, P, C anisotrop, C, O vom Lösungsmittel mit halbem Besetzungs faktor isotrop verfeinert, die Lagen der H-Atome wurden berechnet),  $R = 0.067$ . – **7:** Gitterkonstanten (230 K):  $a = 1385.8(19)$ ,  $b = 1569.2(9)$ ,  $c = 2000.7(18)$  pm,  $\alpha = 88.72(6)$ ,  $\beta = 88.28(7)$ ,  $\gamma = 87.75(6)^\circ$ ,  $V = 4344 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P\bar{I}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 33.95 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ ; 16007 Reflexe, davon 9985 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , 816 Parameter (Cu, Cl, P, C anisotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet),  $R = 0.052$ . – **8:** Gitterkonstanten (200 K):  $a = 1436.0(8)$ ,  $b = 1356.0(7)$ ,  $c = 2419.3(9)$  pm,  $\beta = 101.97(3)$ ,  $V = 4608 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P2/n$  (Nr. 13),  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 12.71 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\max} = 56^\circ$ ; 11697 Reflexe, davon 7199 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , 546 Parameter (Cu, P, C, O, K anisotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet),  $R = 0.054$ . – **9:** 1.5·THF: Gitterkonstanten (200 K):  $a = 2583.6(23)$ ,  $b = 1712.3(13)$ ,  $c = 2811.1(21)$  pm,  $\beta = 108.17(6)^\circ$ ,  $V = 11.701 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P2_1/a$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 9.97 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ ; 19584 Reflexe, davon 14443 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , 1182 Parameter (Cu, P, C anisotrop, C, O vom Lösungsmittel mit halbem Besetzungs faktor isotrop verfeinert, die Lagen der H-Atome wurden berechnet),  $R = 0.071$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 699, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] D. J. Brauer, G. Hessler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2370.
- [6] T. A. Annan, R. Kumar, D. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 11; I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1853.
- [7] P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 293–294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 311.
- [8] K. Issleib, H.-O. Fröhlich, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 374.
- [9] I. G. Dance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 68.
- [10] D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 123, 653.
- [11] R. Hoffmann, *Science* **1981**, 211, 995; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- [12] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7077; R. Mason, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 53; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2187; C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5536; K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2120.
- [13] J. Beck, J. Sträble, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 409; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1156; J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *ibid.* **1973**, 475; H. Hartl, F.
- Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 378; G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 314; I. G. Dance, J. C. Calabrese, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, L 41; D. Coucouvanis, C. N. Murphy, S. K. Kanodia, *Inorg. Chem.* **1980**, 2993; M. Gernon, H. Kang, S. Liu, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1031; D. Fenke, H. Krautschied, S. Balter, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 796; D. Fenske, H. Krautschied, *ibid.* **1990**, 102, 1513 bzw. **1990**, 29, 1452.
- [14] A. Eichhöfer, D. Fenske, J. Eisenmann, F. Simon, unveröffentlicht.

## Synthese und Charakterisierung eines steifen Dendrimers mit hohem Molekulargewicht\*\*

Von *Zhifu Xu* und *Jeffrey S. Moore\**

Die Synthese und Charakterisierung von Makromolekülen mit definierter Struktur<sup>[11]</sup> wie den Dendrimeren<sup>[12]</sup> ist von großem Interesse. Typische Dendrimer-Synthesen bieten die Möglichkeit, das Molekulargewicht<sup>[13]</sup> und die chemische Konstitution<sup>[4]</sup> präzise zu manipulieren. Jedoch ist es auch wichtig, Zugang zu Makromolekülen mit genau definierten Konformationen und dreidimensionalen Molekülarchitekturen zu finden. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung eines Tridendrons<sup>[5]</sup>, dessen Monomerbausteine Phenylacetyleneinheiten sind. Dieses Makromolekül ist mit seinem Molekulargewicht von mehr als 14 kDa der größte bekannte reine Kohlenwasserstoff<sup>[6]</sup>. Schlüssel zu seiner Synthese waren die geschickte Wahl der peripheren funktionellen Gruppen (zur Steigerung der Löslichkeit) und die sorgfältige Optimierung der Reaktionsbedingungen. Eine komplekte Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale ermöglichte die Bestimmung der genauen chemischen Struktur. Trotz des hohen Arengehalts und der Steifheit des Moleküls ist die Verbindung bei Raumtemperatur in Pentan extrem gut löslich.

In einem früheren Bericht beschrieben wir die Synthese eines dreifach verknüpften Phenylacetylen-Monodendrons<sup>[7]</sup>. Wegen der schlechten Löslichkeit und der geringen chemischen Reaktivität konnte die Methode jedoch nicht zur Erzeugung höherer Generationen von Mono- und Tridendronen angewendet werden. In jenem Bericht beschrieben wir auch, daß periphere *para-tert*-Butylphenylgruppen die Löslichkeit stärker erhöhen als andere von uns untersuchte Gruppen. Während der weiteren Untersuchung dieses Systems mußten wir jedoch feststellen, daß Tri- und Monodendrone mit dieser peripheren Gruppe und mehr als 15 Monomereinheiten in organischen Lösungsmitteln nur noch sehr begrenzt löslich sind. Höhere Generationen dieser Serie konnten daher kaum noch synthetisiert, gereinigt und charakterisiert werden. Wir beschreiben nun, wie durch eine geringfügige Änderung der peripheren Gruppen – Ersatz der *para-tert*-Butylphenyl- durch 3,5-Di-*tert*-butylphenylgruppen – die Löslichkeit drastisch verbessert werden konnte. Diese Veränderung ermöglichte die Synthese des im folgenden beschriebenen höhermolekularen Tridendrons. Alle Glieder dieser Phenylacetylen-Dendrimer-Serie mit Di-*tert*-butylphenylperipherie und bis zu 94 Monomereinheiten sind bei Raumtemperatur in Pentan löslich, wobei die Löslichkeit am niedrigsten ist für Tri- und Monodendrone mit 10–15 Monomereinheiten und bei größeren Dendrimeren wieder zu-

[\*] Prof. J. S. Moore, Z. Xu

The Willard H. Dow Laboratories, The University of Michigan  
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

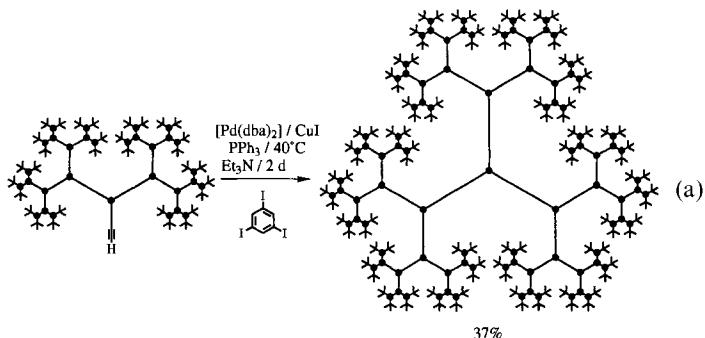
[\*\*] Stiff Dendritic Macromolecules, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9212054), dem NSF Young Investigator Program und der 3M Company (Awards Program for Untenured Faculty) gefördert. -1. Mitteilung: [7].

nimmt. Durch Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern konnte gezeigt werden, daß die Dendrimere mit 10–15 Einheiten zum Teil kristallin, die höheren Analoga hingegen gänzlich amorph sind.

Eine häufige Nebenreaktion bei Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen ist die Bildung eines Selbstkupplungsprodukts. Bei der Kupplung von 1-Alkinen ist dieses Nebenprodukt ein Diacetylenederivat. Diese Selbstkupplung wird höchstwahrscheinlich durch geringe Mengen Sauerstoff katalysiert. Wir stellten fest, daß bei höheren Generationen der Anteil an Diacetylenprodukt, vermutlich wegen der zunehmenden sterischen Hinderung des Kerns, steigt. Bei den höchsten Generationen wird, sogar wenn molekularer Sauerstoff sorgfältig entfernt wurde, eine beträchtliche Menge Diacetylenprodukt gebildet. Schlüssel zur erfolgreichen Synthese und anschließenden Reinigung der Dendrimere ist daher die Minimierung dieser Nebenreaktion. Wie wir in unserer früheren Arbeit schon gezeigt haben, ist die Vergrößerung der Monomereinheiten mit Zunahme der Generationenzahl eine Lösung dieses Problems<sup>[7]</sup>. Nun beschreiben wir Reaktionsbedingungen, unter denen auch ohne Vergrößerung der Monomereinheiten oder des Kerns die Selbstkupplung minimal ist.

Aryliodide sind bei Kreuzkupplungen den entsprechenden Bromiden vorzuziehen, da die Reaktion bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt werden muß. Dies führt zwar zu langen Reaktionszeiten, ergibt aber eine wesentlich höhere Ausbeute an erwünschtem Kupplungsprodukt. Auch die Tatsache, daß mit steigendem Molekulargewicht größere Mengen Katalysator gebraucht werden, erfordert, daß die Reaktion bei niedriger Temperatur (35–40 °C) und für längere Zeit (2 Tage) durchgeführt wird. Bei hohen Temperaturen (z.B. 80 °C) und hohen Katalysatorkonzentrationen nehmen die Nebenreaktionen zu, und es werden überwiegend Selbstkupplungsprodukt und nicht identifizierte hochmolekulare Verunreinigungen gebildet.

Unter optimierten Reaktionsbedingungen und mit peripheren 3,5-Di-*tert*-butylphenylgruppen gelang uns die Synthese des in Abbildung 1 gezeigten Phenylacetylen-Tridendrons mit 94 Monomereinheiten durch Kupplung von



4 Äquivalenten des Monodendron-31mers mit 1,3,5-Triiodbenzol [Gl. (a), dba = Dibenzylidenaceton]. Die Ausbeute an Kupplungsprodukt betrug nach Reinigung an Kieselgel 37%. Dieses Dendrimer ist mit der Summenformel  $C_{1134}H_{1146}$  und einem Molekulargewicht von 14776 der größte bisher beschriebene reine Kohlenwasserstoff. Aus Molekülmodellen ergibt sich ein Moleküldurchmesser von ca. 55 Å. Raumerfüllende Modelle (Abb. 1 rechts) verdeutlichen, daß die äußersten Monomereinheiten der einzelnen Arme einander sehr nahe kommen und das Moleköl daher eine kugelförmige Struktur hat. Trotzdem bleiben im Molekülinnenreichen größere Lücken und Nischen.

Die chemische Struktur wurde durch eine Vielzahl von Experimenten bestätigt. Analytische Dünnschichtchromatographie (DC) des das 94mer enthaltenden Reaktionsgemisches zeigte zwei neue Produkte. Daneben lagen noch das Diacetylen-30mer der vorangegangenen Generation sowie geringe Mengen an überschüssigem Ausgangsmaterial vor. Diese Mischung konnte an Kieselgel chromatographisch getrennt werden. Laut Ausschlußchromatographie haben die beiden neuen Produkte fast die gleiche Größe. In beiden Fällen zeigt das Elutionsprofil nur einen engen Peak ( $M_w/M_n = 1.03$ ), der einem Molekulargewicht von  $9.0 \times 10^3$  bezogen auf Polystyrol mit enger Molekulargewichtsverteilung als Standard entspricht. Dies ist ein erheblich höherer Wert als die  $6.1 \times 10^3$ , welche für das 31 Monomereinheiten enthaltende Monodendron gemessen wurden. Das neue Pro-

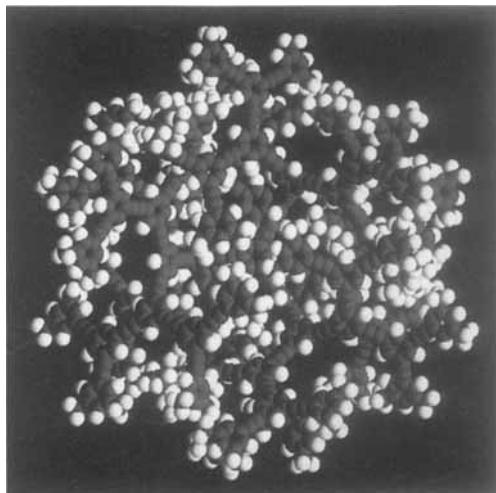
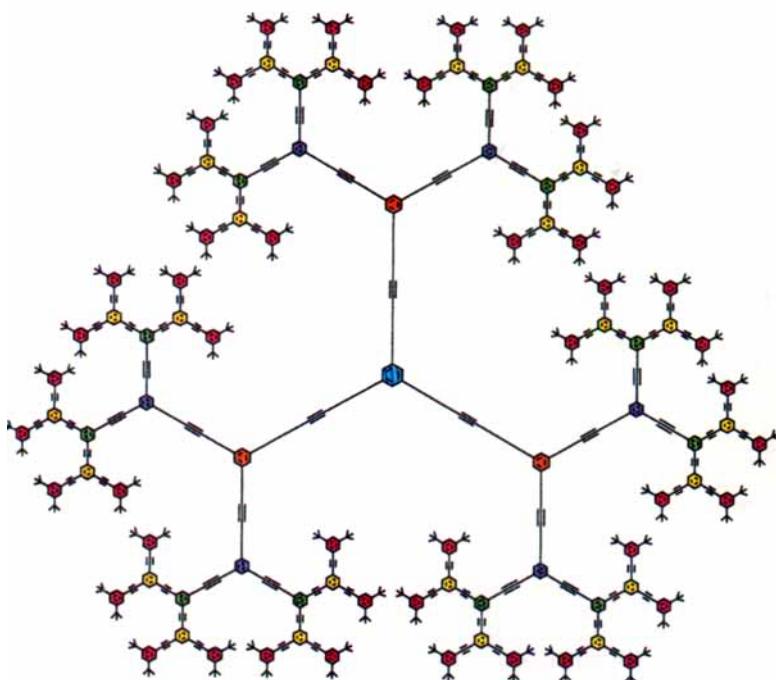


Abb. 1. Strukturformel und Molekülmodell des Tridendron-94mers, synthetisiert gemäß Gleichung (a). Äquivalente aromatische Ringe haben die gleiche Farbe, wobei zur Definition der Äquivalenz schnelle Rotation um die sp-sp<sup>2</sup>-Einfachbindungen angenommen wurde.

dukt mit dem höheren  $R_f$ -Wert, welches in ca. 20 % Ausbeute gebildet wird, ist identisch ( $^1\text{H-NMR}$ , DC) mit dem Diacetylen-62mer, das wir auf anderem Wege synthetisiert haben. Das Hauptprodukt mit dem niedrigeren  $R_f$ -Wert sollte daher das erwünschte 94mer sein. Wir haben aber auch in Betracht gezogen, daß es sich hierbei um ein 63mer aus der Kupplung zweier Monodendrone mit Triiodbenzol handelt. Die Elementaranalyse ergab allerdings eine Zusammensetzung, wie sie für das 94mer zu erwarten wäre. Gegen die Möglichkeit, daß wir das 63mer isoliert haben, spricht der Kohlenstoffgehalt, der für dieses Monoiodid 1 % unter dem theoretischen Wert des Tridendrons liegt (berechnet für das 63mer  $\text{C}_{758}\text{H}_{765}\text{I}$ : C 91.02, H 7.71; berechnet für das 94mer  $\text{C}_{1134}\text{H}_{1146}$ : C 92.18, H 7.82; gefunden: C 91.96, H 7.75).

Diese Schlußfolgerung wurde auch durch umfangreiche  $^1\text{H-NMR}$ -Experimente untermauert. Im aliphatischen Bereich tritt nur ein scharfes Singulett der *tert*-Butylprotonen auf. Die für eine vollständige Zuordnung aller Signale im aromatischen Bereich benötigte Dispersion der chemischen Verschiebungen wurde durch Messung in mehreren Lösungsmitteln und durch Änderung der Temperatur erreicht. Groß war die Dispersion vor allem in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  und  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . In  $\text{CDCl}_3$  hingegen liegen die Signale so dicht gedrängt, daß die Spektren wenig informativ sind. Abbildung 2 zeigt das COSY-45-Spektrum des 94mers in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei 295 K, das deutlich fünf Paare von Kreuzpeaks zeigt, wie sie für fünf verschiedene  $\text{AB}_2$ - (fast  $\text{AX}_2$ -) Spinsysteme zu erwarten sind. Durch zweidimensionale,  $J$ -aufgelöste Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß jeder dieser Kreuzpeaks ein Triplett-Dublett-Paar korreliert. Integration der Signale ergibt das zu erwartende Verhältnis 1:2:4:8:16. Am wichtigsten jedoch ist das Signal bei  $\delta = 7.68$ , welches die  $C_3$ -Symmetrie des Moleküls bestätigt. Dieses Singulett ist relativ stark temperaturabhängig, und zwar verschiebt es sich bei höheren Temperaturen zu tiefe-

rem Feld. Bei 300–330 K kann das Signal deshalb von dem intensiven Dublett bei  $\delta = 7.66$  getrennt werden, so daß genaue Integration der beiden Signale möglich ist. Die Integration des Singulets relativ zu dem am stärksten tieffeldverschobenen Dublett, das von 6 H der drei zweitinnersten Benzolringe stammt, ergibt das erwartete 1:2-Verhältnis. Wir glauben, daß die vollständige Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale zusammen mit den elementaranalytischen Daten ein unzweifelhafter Beweis für die chemische Struktur des 94mers ist<sup>[8]</sup>. Wir arbeiten auch weiterhin an der Synthese steifer Dendrimere mit neuartigen Architekturen und werden zu gegebener Zeit darüber berichten.

### Experimentelles

In einen Einhals-Schlenk-Kolben wurden entschütztes Monodendron-31mer (140 mg, 0.0286 mmol), Triiodbenzol (3.3 mg, 0.007 mmol),  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  (1.6 mg, 0.003 mmol), Triphenylphosphan (6 mg, 0.023 mmol), Kupfer(I)-iodid (0.6 mg, 0.003 mmol) und wasserfreies Triethylamin (3 mL) gegeben. Der Kolben wurde verschlossen, entgast, mit Stickstoff begast und die Mischung bei 40 °C 2 Tage gerührt. Der Verbrauch an 1-Alkin wurde dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendet Reaktion wurde die Mischung mit Dichlormethan verdünnt, mit Wasser (3x) und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt, wobei das Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Verhältnis von 7:1 nach 6:1 geändert, wurde. Das Hauptprodukt wurde als klares, farbloses Glas (40 mg) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 295 K):  $\delta = 7.94$  (d, 6 H), 7.86 (d, 12 H), 7.84 (t, 24 H), 7.81 (d, 48 H), 7.79 (t, 3 H), 7.77 (t, 6 H), 7.76 (d, 24 H), 7.71 (t, 12 H), 7.68 (s, 3 H), 7.66 (d, 96 H), 7.49 (t, 48 H), 1.37 (s, 864 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150.86, 134.69, 134.45, 134.31, 134.06, 133.88, 133.32, 125.95, 124.69, 124.36, 123.84, 123.73, 123.64, 123.34, 123.05, 121.77, 91.84, 89.41, 89.08, 88.87, 88.54, 86.61, 34.78, 31.29. Korrekte Elementaranalyse.$

Eingegangen am 15. September 1992 [Z 5574]

- [1] Für eine neuere Übersicht siehe J. S. Moore, *Polymer News*, im Druck.
- [2] Übersichten: a) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *Aldrichim. Acta* **1992**, im Druck; c) J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reiwig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, **1991**, S. 378–383 (ein Beitrag von K. Krohn).
- [3] a) G. R. Newkome, A. Nayak, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 358–362; b) G. R. Newkome, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *ibid.* **1991**, *56*, 7162–7167; c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1205–1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1176–1178; d) G. R. Newkome, X. Lin, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1443–1444; e) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 849–850; f) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003–2004; g) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252–4261; h) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010–1013; i) *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647; j) G. J. Kallos, D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, S. Lewis, J. Zhou, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1991**, *5*, 383–386; k) A. B. Padias, H. K. Hall, D. A. Tomalia, J. R. McConnell, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5305–5312; l) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466–2468; m) *Polym. J. (Tokyo)* **1985**, *17*, 117–132; n) T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1018–1025; o) E. W. Kwock, T. X. Neenan, T. M. Miller, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 775–777; p) T. M. Miller, T. X. Neenan, *ibid.* **1990**, *2*, 346–349; q) G. D. Mendenhall, S. X. Liang, E. H. T. Chen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3697–3699; r) H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamura, T. Tsumuraya, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7077–7079.
- [4] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4726–4729; b) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 1059–1076.
- [5] Mit Mono-, Di- und Tridendron werden dendritische Architekturen bezeichnet, welche sich von einem einzelnen Punkt in eine, zwei bzw. drei Richtungen ausbreiten: T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2401–2406.
- [6] I. Bidd, D. W. Holdup, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 2454–2463.
- [7] J. S. Moore, Z. Xu, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5893–5894.
- [8] Wir haben auch andere mit unserer Synthesemethode vereinbare Erklärungen für das Signal bei  $\delta = 7.68$  in Betracht gezogen, jedoch aufgrund der

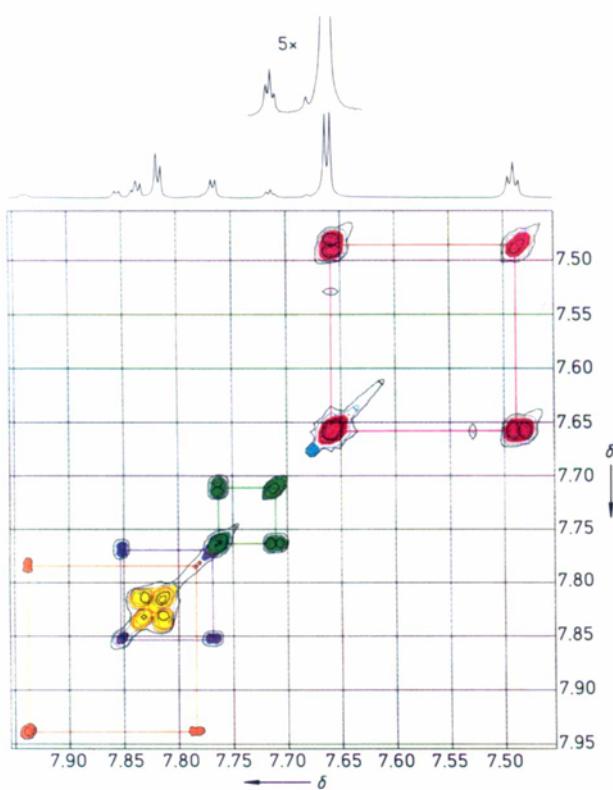
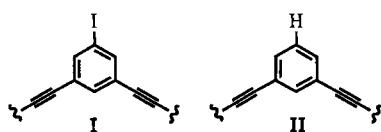


Abb. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -COSY-45-Spektrum des Tridendron-94mers, gemessen bei 360 MHz und 295 K in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die Resonanzen und Kreuzpeaks zu den fünf  $\text{AB}_2$ -Spinsystemen und dem  $\text{A}_3$ -Spinsystem sind mit den gleichen Farben wie in Abbildung 1 gekennzeichnet.

folgenden Argumente ausgeschlossen. Erstens ist der  $T_1$ -Wert für dieses Signal ähnlich dem der Protonen an den benachbarten aromatischen Ringen (ca. 4 s). Zweitens zeigt der Vergleich mit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von authentischem Diacetylbenzol dessen Abwesenheit. Drittens, falls nur zwei Monodendrone an das Triiodbenzol gekoppelt wurden, sollte der innerste Ring die Struktur **I** oder, falls reduktiv deiodiert wurde, die Struktur **II** haben. Für solche Strukturen wären Singulettsignale nur zu erwarten,



wenn die Spinsysteme stark zweiter Ordnung sind. Dies ist unwahrscheinlich, bedenkt man die aufgrund von Modellverbindungen für **I** und **II** zu erwartenden chemischen Verschiebungen. Außerdem ergäbe die Integration des Signals bei  $\delta = 7.68$  relativ zu dem am stärksten tieffeldverschobenen Dublett ein Verhältnis von 3:4 für **I** und 4:4 für **II** statt des beobachteten Verhältnisses von 1:2.

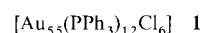
## Die Verwendung von $\text{Au}_{55}$ -Clustern als Quantenpunkte\*\*

Von Ulrich Simon, Günter Schön und Günter Schmid\*

Die Verfügbarkeit kleinstster Festkörper, beispielsweise größere Übergangsmetalcluster<sup>[1]</sup>, eröffnet ein Forschungsgebiet mit den folgenden grundlegenden Feststellungen: Wie klein muß die Zahl der Atome werden, bis die typischen Eigenschaften eines Metalls verloren gehen? Was kann in Zukunft hinsichtlich der Anwendung von Metalclustern in der Nanotechnik, z.B. in mikroelektronischen Quantengeräten, erwartet werden? Das Nonplusultra der Miniaturisierung in der Mikroelektronik sind die sogenannten quantum dots, d.h. Quantenpunkte als nulldimensionale (0D-)Quantengeräte von wenigen Nanometern Durchmesser, in denen einzelne Elektronen (single electrons) wirken. Derzeit konzentriert sich die Forschung weltweit auf das Maßschneidern von mesoskopischen Halbleiterbereichen, die von einem Material mit einer breiteren Bandlücke umgeben sind. Allerdings ist trotz aller Bemühungen, Quantengeräte im Größenbereich von Clustern zu erreichen, noch kein Durchbruch erzielt worden. Wir glauben nun, daß dies sehr viel leichter mit Metalclustern mit Halbleiterverhalten erzielt werden kann: Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit definierten Nimtz et al.<sup>[2]</sup> den sogenannten SIMIT. Damit wird ein großeninduzierter Metall-Isolator-Übergang (*size-induced metal-insulator transition*) beschrieben, wenn das Volumen von Metallteilchen stark durch Zerkleinerung – bis zu einem Durchmesser von ungefähr 20 nm – verringert wird. Dieser Größenabhängige Quantisierungseffekt kann als der Beginn eines möglichen Metall-Halbleiter-Überganges am äußersten Ende metallischen Verhaltens oder – vom Molekülzustand her kommend – als der Anfang metallischen Verhaltens betrachtet werden.

In letzter Zeit wurden zahlreiche physikalische Untersuchungen wie Mößbauer-<sup>[3]</sup> und Festkörper-NMR-Spektro-

skopie<sup>[4]</sup>, Leitfähigkeits-<sup>[5]</sup> und Suszeptibilitätsmessungen<sup>[6]</sup>, EXAFS<sup>[7,8]</sup> und optische Untersuchungen<sup>[9]</sup> an Übergangsmetalclustern durchgeführt. Die Ergebnisse scheinen den Schluß, der jedoch in gewissen Grenzen von der Meßmethode abhängt, nahezulegen, daß bei ligandenstabilisierten Übergangsmetalclustern eine Anzahl von ungefähr 50–100 Metallatomen mit einem Durchmesser zwischen 1 und 2 Nanometern notwendig ist, um metallisches oder metallähnliches Verhalten beobachten zu können. In diesem Übergangsbereich – vom Molekül zum Festkörper – ist zu erwarten, daß Metallteilchen im Mikroclusterbereich neuartige elektronische Eigenschaften haben, sobald durch ihre kleinen Dimensionen ihre Begrenzungen (wie z.B. ihr Durchmesser  $x$ ) die Größenordnung der de-Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  ihrer Valenzelektronen erreichen<sup>[2]</sup>. In der Tat können Metalcluster mit solchen Durchmessern als chemisch maßgeschneiderte 0D-Quantenpunkte betrachtet werden, in denen einige wenige freie Elektronen sowohl geometrisch als auch aus quantenmechanischer Sicht lokalisiert sind. Mit Impedanzspektroskopie (IS) konnte gezeigt werden, daß aufgrund dieses Quanteneffekts wegen der eingeschränkten Dimensionalität (Quantum-Size-Effektes, QSE) die ersten/ die letzten beiden Metall-Valenzelektronen von Cluster **1** in einer Quantenbox gefangen sind, die aus dessen eigenem  $\text{Au}_{55}$ -Metallkern besteht<sup>[10]</sup>.



Die Hauptschwierigkeit bei der Anwendung von Metalclustern in Mikroelektronik-0D-Quantengeräten schien bisher darin zu liegen, benachbarte Quantenpunkte gleichzeitig voneinander zu isolieren und dennoch miteinander in Kontakt zu bringen: Dieses Vorgehen ist notwendig, um einen sogenannten zellulären Automaten zu bauen<sup>[11]</sup> oder um einen 1D-Quantenkanal (Quantendraht) aus einer Kette einzelner oder aggregierter Cluster zu bauen, ohne daß diese zum Material mit Festkörpereigenschaften koaleszieren. Abbildung 1 zeigt einen Quantendraht, der zufällig bei Raster-Tunnel-Mikroskopie(STM)-Aufnahmen entdeckt worden ist<sup>[12]</sup>. Die einzelnen Quantenpunkte bestehen allem Anschein nach aus Molekülen von **1**, die zu Superclustern  $[(\mathbf{1})_{13}]$  aggregiert sind.

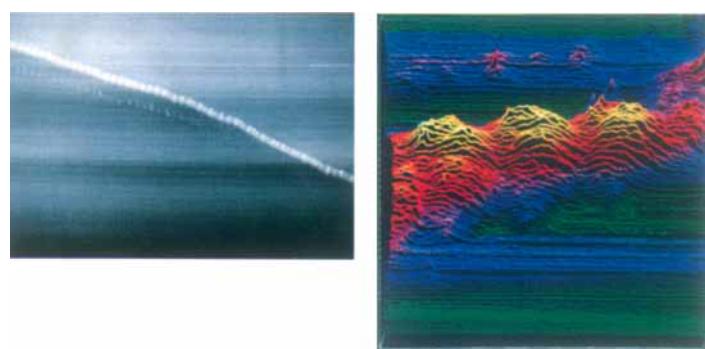


Abb. 1. Links: Ein Quantendraht, der sich aus einer Lösung von **1** bildete und der durch Zufall mit Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) entdeckt wurde. Der Durchmesser der einzelnen Teilchen beträgt etwa 6 nm. Dies stimmt mit einem Aggregat von 13 Clustermolekülen **1**, einem  $[(\mathbf{1})_{13}]$ -Supercluster, überein. Rechts: Ein vergrößerter Abschnitt dieses Quantendrahts, der drei Supercluster umfaßt.

Im folgenden werden wir über einige experimentelle Belege berichten und einen praktischen Weg beschreiben, wie man Quantengeräte mit ligandenstabilisierten Metalclustern bauen kann. Möglicherweise wird damit ein gangbarer Weg zu einer neuen, mit kleinst möglichen Bausteinen arbei-

[\*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. U. Simon, Prof. Dr. G. Schön  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. U. Kreibig und Dr. M. Herrmann für die STM-Aufnahmen (Abb. 1) und R. Blümel für die Bereitstellung des Anpassungsprogramms sowie der Deutschen Gesellschaft für das Chemische Apparatewesen und Biotechnologie (DECHEMA) für wertvolle Diskussionen über Teilchengrößeneffekte.