

dann zur Reduktion von **A**₁ verwendet werden, was eine Verschiebung des Ringes **D** nach **A**₂ zur Folge haben könnte. Diese Bewegung würde auf die Verwendung von Licht zur Bedienung eines molekularen Abakus hinauslaufen.

Eingegangen am 26. April 1993 [Z 6036]

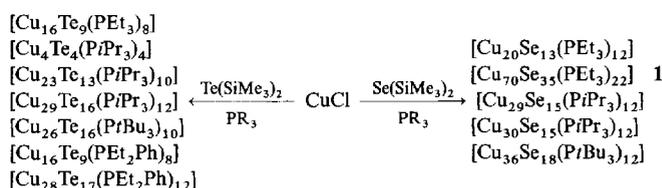
- [1] V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Reidel, Dordrecht, 1987, S. 1.
- [2] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 1988, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 89; b) *ibid.* 1990, 102, 1347 bzw. 1990, 29, 1304.
- [3] *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter, R. E. Siatkowsky, H. Woltjien), North Holland, Amsterdam, 1988; P. Ball, L. Garwin, *Nature* 1992, 355, 761.
- [4] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991, Kap. 12.
- [5] H. Kuhn in *Molecular Electronics* (Hrsg.: P. I. Lazarev), Kluwer, Dordrecht, 1991, S. 175.
- [6] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5131.
- [7] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pictraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 193.
- [8] P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* 1992, 923.
- [9] K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley, New York, 1992.
- [10] D. Bradley, *Science* 1993, 259, 890.
- [11] a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, 1971; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* 1987, 87, 795; c) J. F. Stoddart in *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, 1991, S. 251.
- [12] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* 1991, 445.
- [13] P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 1124.
- [14] a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Blower, M. Ciano, M. T. Gandolfi, L. Prodi, C. H. McLean, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *New J. Chem.*, im Druck; b) P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1306.
- [15] Die Experimente wurden bei Raumtemperatur in einer sauerstofffreien, wäßrigen Lösung durchgeführt, die 0.1 M an MeCOONa war. Die Absorptions- und Lumineszenzspektren wurden mit Perkin-Elmer-λ6- bzw. -LS50-Geräten aufgenommen. Die Lumineszenz-Lebensdauern τ wurden mit einem Edinburgh-199-Einzelphtonenzählergerät bestimmt. Die Photoanregung erfolgte mit einer Hanau-Q400-Mitteldruck-Hg-Lampe, die mit einem 365 nm-Filter ausgestattet war. Die Intensität des in die 3 mL-Reaktionszelle einfallenden Lichtes betrug 2×10^{-6} Nhvmin⁻¹, der vom Photosensibilisator absorbierte Anteil des einfallenden Lichtes 13%.
- [16] Die Pseudorotaxanmenge, die unter den Bedingungen der photochemischen Experimente vorlag, wurde aus der Abnahme der Lumineszenz von **3** und der Intensität der Charge-Transfer-Absorptionsbande abgeleitet. ¹H-NMR-spektroskopische Messungen (300 MHz) am Komplex aus **3** und **4** in D₂O (jeweils 0.013 M) bei Raumtemperatur zeigen signifikante Veränderungen der chemischen Verschiebungen für die aromatischen Protonen von **3**. Die größte Änderung betrifft die Protonen 4-H und 8-H des Naphthalinringes (Δδ = -4.52). Dieser große Δδ-Wert ist zusammen mit der starken Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten ein zwingender Beweis für die Bildung des Komplexes **5**, dessen Struktur in wäßriger Lösung man am besten als Pseudorotaxan-ähnlich beschreibt: a) P. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1677; b) P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1039; c) P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Im Prinzip kann die Donor-Acceptor-Wechselwirkung gestört werden, indem man die supramolekulare Spezies mit Licht im Bereich ihrer Charge-Transfer-Bande anregt. Wie erwartet [4], ist der Elektronenrücktransfer jedoch wesentlich schneller als der Ausfädelungsprozeß [18]. So ein „Ansatz der direkten Anregung“ scheint darum nicht sehr vielversprechend zu sein.
- [18] P. L. Anelli, A. C. Benniston, A. Harriman, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, eingereicht.
- [19] O. Johansen, A. W. H. Mau, W. H. F. Sasse, *Chem. Phys. Lett.* 1983, 94, 107.
- [20] Fände das Ausfädeln nicht statt, wäre die Lumineszenz des dann weiterhin gebundenen **3** durch das reduzierte Cyclophan im Komplex aufgrund von Energietransfer geschwächt.
- [21] V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, *Top. Curr. Chem.* 1990, 158, 31.

Ein neuer Kupferselenidcluster mit PPh₃ als Ligand: [Cu₁₄₆Se₇₃(PPh₃)₃₀]**

Von Harald Krautscheid, Dieter Fenske*, Gerhard Baum und Marcus Semmelmann

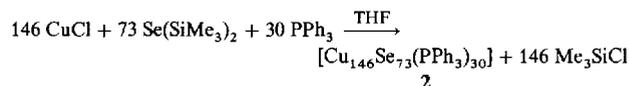
Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Komplexe von Übergangsmetallhalogeniden mit Cyclopentadienyl- und Carbonylgruppen sowie vor allem tertiären Phosphanen als Liganden reagieren mit silylierten Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe zu Halogentrimethylsilan und metallreichen Clusterverbindungen^[1]. Dabei beeinflusst der Phosphanligand über seinen sterischen Anspruch die Struktur der sich bildenden Cluster. Beispielsweise erhält man bei der Reaktion von CuCl mit PEt₃, PiPr₃, PtBu₃ oder PET₂Ph und E(SiMe₃)₂ (E = Se, Te) Kupferchalkogenidcluster unterschiedlicher Größe (Schema 1)^[2].



Schema 1.

Wir fanden bei analogen Umsetzungen der Kupferkomplexe [CuCl(PPh₃)₄], [Cu₂Cl₂(PPh₃)₃] und [CuCl(PPh₃)₃] mit Se(SiMe₃)₂, daß in organischen Lösungsmitteln entweder dunkelbraune Pulver oder schwarze Kristalle gebildet wurden, die für eine Kristallstrukturanalyse ungeeignet waren^[2]. Dagegen gelang es uns jetzt, durch Reaktion von CuCl mit PPh₃ und Se(SiMe₃)₂ in THF als Lösungsmittel geeignete Einkristalle zu erhalten^[3]. Bei dieser Umsetzung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Verhältnis von PPh₃ zu CuCl ab. Während Umkristallisationsversuche bisher nicht erfolgreich waren, konnte durch Erhöhung der Phosphankonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die Kristallisationsgeschwindigkeit so verlangsamt werden, daß sich die Kristallqualität verbesserte. Nach dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse hat das Produkt die Zusammensetzung [Cu₁₄₆Se₇₃(PPh₃)₃₀] **2**.



NMR-spektroskopische Untersuchungen von **2** in Lösung bieten wegen der geringen Löslichkeit des Clusters und aufgrund des schnellen Austausches der Phosphanliganden keine Strukturinformation. Im IR-Spektrum von **2** findet man lediglich intensitätsschwache Banden der koordinierten PPh₃-Liganden.

Aufgrund der systematischen Auslöschungen wurde die Strukturlösung und -verfeinerung in den Raumgruppen P $\bar{3}1c$ und P $\bar{6}_3/mmc$ durchgeführt^[4]. Während der Clusterkern Cu₁₄₆Se₇₃ und die P-Atome der PPh₃-Liganden der Raumgruppensymmetrie von P $\bar{6}_3/mmc$ gehorchen, konnten die C-Atome nur teilweise und mit Fehlordnung lokalisiert

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. H. Krautscheid, G. Baum, M. Semmelmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/661921

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

werden. Dagegen lieferten die Differenz-Fourier-Synthesen in $P\bar{3}1c$ alle C-Atome, wobei eine Phenylgruppe eines PPh_3 -Liganden fehlgeordnet ist. Diese Fehlordnung und die großen Schwingungsellipsoide von Cu17, Cu18 und Cu25 geben einen Hinweis darauf, daß die trigonale bzw. hexagonale Symmetrie möglicherweise durch Mehrlingsbildung

beim Kristallwachstum (Wachstumsdrillinge) nur vorge-täuscht ist und in Wirklichkeit eine niedrigere Symmetrie vorliegen könnte^[5].

2 kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und hat eine dreizählige und drei zweizählige Achsen. **2** (Abb. 1 oben) ist nach dem gleichen Strukturprinzip wie

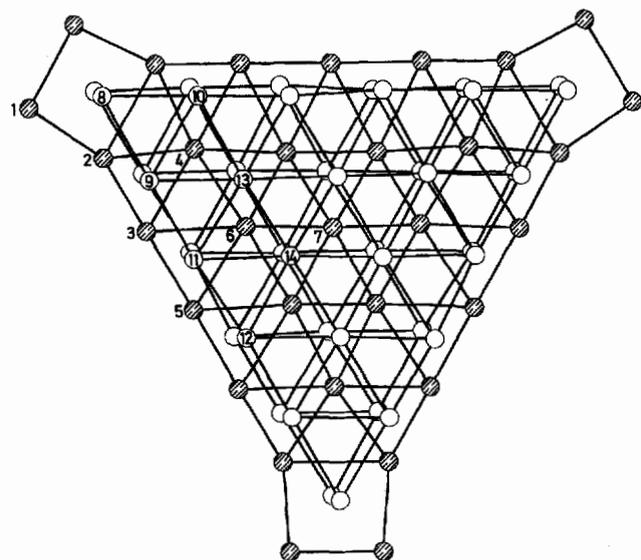
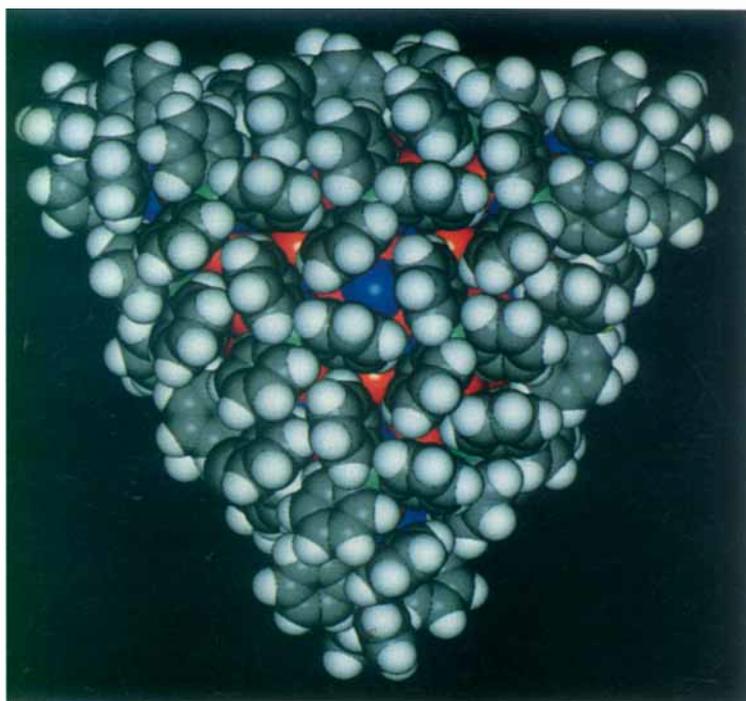
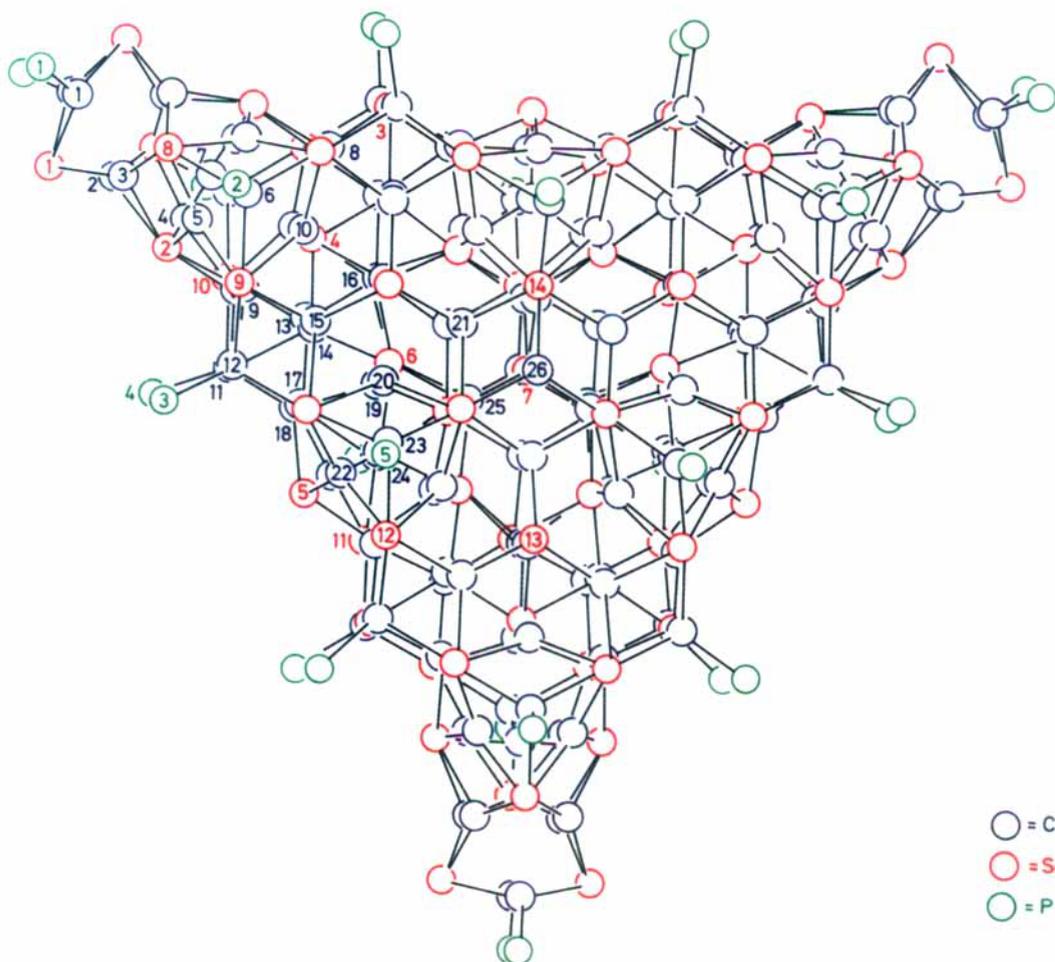


Abb. 1. Oben: Struktur von **2** (ohne Phenylgruppen; Cu: blau, Se: rot, P: grün) im Kristall mit Blickrichtung etwa entlang der dreizähligen Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Satz symmetrisch unabhängiger Atome mit der Atomnummer in der jeweiligen Farbe bezeichnet. Cu-Cu-Bindungen sind nicht, Cu-Se-Abstände bis 282 pm eingezeichnet. Unten links: Kalottenmodell von **2** in gleicher Orientierung (mit Phenylgruppen). Unten rechts: Stapelung der Se-Schichten in **2**.

[Cu₇₀Se₃₅(PEt₃)₂₂] **1** aufgebaut. Wie Abbildung 1 unten links zeigt, schirmen die PPh₃-Liganden, die an 30 periphere Kupferatome gebunden sind (Cu1, Cu6, Cu11, Cu12, Cu23; Cu-P 218.4–224.4 pm, Mittelwert 222.2 pm), den Cu₁₄₆Se₇₃-Clusterkern nahezu perfekt ab. In **1** und **2** verteilen sich die Se-Atome auf drei planare Schichten mit 10, 15 und 10 Atomen in **1** und 21, 31 und 21 Atomen in **2** (ABA-Stapelung). Die größten Abweichungen aus den idealen Ebenen betragen 5.4 pm für die mittlere Schicht und 15.5 pm für die äußeren Schichten. Wie in Abbildung 1 unten rechts dargestellt ist, sind diese Schichten nach dem Prinzip einer zweidimensional dichtesten Packung aufgebaut und haben einen Schichtabstand von 362 pm. Lediglich Se1 durchbricht diese Ordnung. Die Se-Se-Abstände innerhalb dieser Schichten reichen von 371.5 bis 467.7 pm (Mittelwert 412 pm), zwischen den Schichten sind sie mit 418.1 bis 453.4 pm durchschnittlich 24 pm länger.

Im β-Cu₂Se findet man ebenfalls eine Schichtstruktur der Se-Atome, die jedoch im Unterschied zu **1** und **2** eine kubisch dichteste Packung bilden. Dabei beträgt der nichtbindende Se-Se-Abstand 414.4 pm und der Abstand zwischen den Se-Schichten 338.3 pm^[6].

Die durch die Se-Packung erzeugten Lücken werden, wie man aus Abbildung 2 erkennen kann, mit Cu-Atomen (blau) besetzt. 120 der 146 Cu-Atome befinden sich zwischen den Se-Schichten, 12 Cu-Atome (Cu7, Cu14 und Cu24) in der mittleren Se-Schicht und 14 Cu-Atome (Cu6, Cu23 und Cu26) außerhalb der Se-Schichten. Unter der Voraussetzung, daß bei allen Cu-Se-Abständen < 282 pm Bindungen vorliegen, findet man im Cluster 12 μ₄-(Se1, Se13; Cu-Se 236.1–248.2 pm), 6 μ₃-(Se8; Cu-Se 237.7–268.3 pm), 26 μ₆-(Se7, Se9–Se12; Cu-Se 237.3–267.8 pm), 21 μ₇-(Se2, Se3, Se5, Se14; Cu-Se 233.8–277.4 pm) und 9 μ₈-Se-Brücken (Se4, Se6; Cu-Se 238.7–281.1 pm). Der durchschnittliche Cu-Se-Abstand beträgt 251.2 pm.

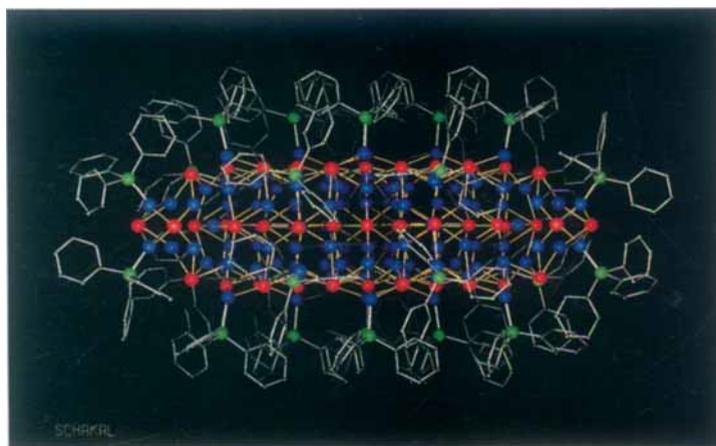


Abb. 2. Struktur von **2** mit Blickrichtung entlang den Se-Schichten (Cu: blau, Se: rot, P: grün). Cu-Se-Abstände sind bis 282 pm eingezeichnet.

Die Cu-Atome besetzen vorwiegend Plätze mit dreifacher Se-Koordination. Während nur Cu14 und Cu24 in der Mitte eines nahezu gleichseitigen Se₃-Dreieckes liegen, befinden sich die anderen Cu-Atome außerhalb der Se-Ebenen. 18 Cu-Atome (Cu9, Cu16, Cu25) sind annähernd tetraedrisch an 4 Se gebunden und 24 Cu-Atome (Cu6, Cu11, Cu12, Cu23) werden von 3 Se und einem Phosphanliganden ebenfalls etwa tetraedrisch koordiniert. Die niedrigsten Koordinationszahlen hat Cu1, das von einem PPh₃ und zwei Se koordiniert ist, und Cu7, das nur an zwei Se-Liganden gebunden ist.

Im kubischen β-Cu₂Se besetzt die Hälfte der Cu-Atome tetraedrische Lücken, die zweite Hälfte verteilt sich auf oktaedrische und solche Plätze, die zwischen den Se₃-Flächenmitten und den unbesetzten Tetraederlücken liegen. Beispielsweise befinden sich die Cu-Atome in Cs₂Cu₅Se₄ hauptsächlich in Tetraederlücken, sind jedoch in Richtung einer Tetraederflächenmitte verschoben, so daß auch hier die Tendenz zur Koordinationszahl 3 erkennbar ist^[6].

Die Cu-Se-Abstände in β-Cu₂Se betragen für Cu in Oktaederlücken 293.0 pm, für Cu in Tetraederlücken 253.7 pm und für Cu mit verzerrt trigonaler Umgebung 243.2 pm. Damit wird deutlich, daß **2** zwar nicht exakt einen Ausschnitt aus der β-Cu₂Se-Struktur darstellt, daß aber die Koordinations- und Abstandsverhältnisse Ähnlichkeit aufweisen.

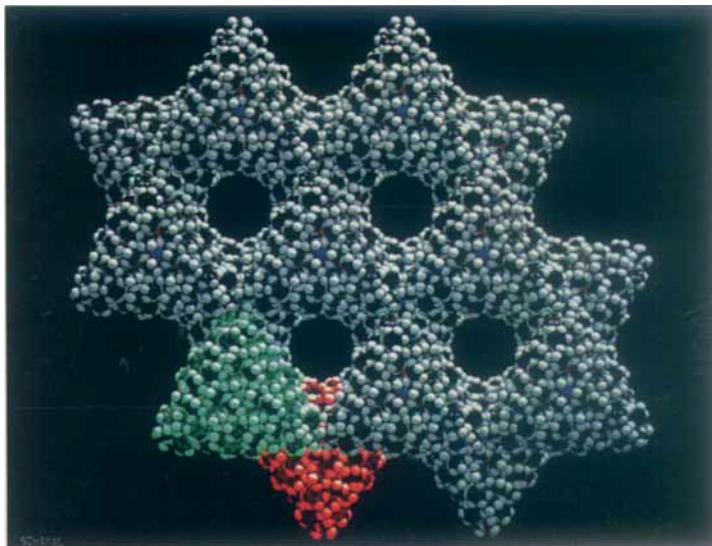


Abb. 3. Anordnung der Clustermoleküle von **2** (Blickrichtung entlang der c-Achse). Zur Verdeutlichung des Packungsprinzips ist ein Molekül der oberen Schicht, $z = 3/4$, in grün und ein Molekül der unteren Schicht, $z = 1/4$, in rot dargestellt [9].

2 bildet etwa trigonal-prismatische Moleküle mit einer Kantenlänge von ca. 40 Å und einer Dicke von ca. 20 Å. Der Kupferselenid-Clusterkern hat eine maximale Breite von 26.7 Å und eine Dicke von 8.7 Å. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Clusterkernen findet sich zwischen den Se1-Atomen von zwei Molekülen einer Schicht (Abb. 3) und beträgt lediglich 11.2 Å. Da sich Cu₂Se wie ein Halbmetall verhält, stellt sich die Frage, ob die von der isolierenden PPh₃-Hülle umgebene Clustereinheit bereits physikalische Eigenschaften wie Cu₂Se hat. Nach ersten impedanzspektroskopischen Untersuchungen an Einkristallen von **2** ist die elektrische Leitfähigkeit frequenz- und temperaturabhängig^[7]. Vergleichsmessungen an Pulverpreßlingen von **1** ergeben eine elektrische Leitfähigkeit von 10⁻² Ω⁻¹ cm⁻¹, während [Cu₃₆Se₁₈(PrBu₃)₁₂] ein Isolator ist^[8]. Die Gleichstromleitfähigkeit von kristallinem **2** bei Raumtemperatur beträgt $\sigma' = 1.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[7], sie liegt jedoch noch deutlich unterhalb der von Cu₂Se.

Als Folge der Packung bilden sich im Kristall kanalartige Hohlräume in c-Richtung mit einem Durchmesser von ca. 16 Å (Abb. 4). Im Kontakt mit organischen Lösungsmitteln sind die Kanäle vermutlich mit Lösungsmittelmolekülen besetzt, die aber beim Trocknen von **2** ohne Zerstörung des Kristallgitters entfernt werden können. Bei der Kristallstrukturanalyse konnten 42 THF-Moleküle pro Formelein-

heit von **2** in unmittelbarer Nähe der PPh₃-Liganden lokalisiert werden.

Eingegangen am 19. März 1993 [Z 5937]

- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277.
- [2] D. Fenske, H. Krautscheid, S. Balter, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 796; D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, *102*, 1513 bzw. **1990**, *29*, 1453; D. Fenske, J.-C. Steck, *ibid.* **1993**, *105*, 254 bzw. **1993**, *32*, 238.
- [3] Darstellung von **2**: Zu einer Suspension von 0.50 g CuCl (5.0 mmol) in 100 mL THF werden 6.6 g PPh₃ (25 mmol) gegeben. Nach Auflösung des CuCl versetzt man bei Raumtemperatur mit 0.6 mL Se(SiMe₃)₂ (2.5 mmol), wobei sich das Reaktionsgemisch innerhalb weniger Minuten über gelb nach dunkelbraun verfärbt. Nach zwei bis fünf Tagen bildet sich **2** in Form von schwarzen, sechseckigen, auf beiden Seiten spitz zulaufenden Säulen mit bis zu 4 mm Länge. Ausbeute: ca. 50%. Korrekte Elementaranalysen für C, H, Cu, P, Se.
- [4] Röntgenstrukturanalyse: STOE · IPDS, MoK_α, Datensammlung und Verfeinerung: Gitterkonstanten (210 K): $a = b = 37.984(10)$, $c = 39.723(7)$ pm, $V = 49630 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P\bar{3}1c$ (Nr. 163), $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 56.7$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$; 120 661 Reflexe, davon 24 894 unabhängige Reflexe, 10 939 mit $I > 4\sigma(I)$, 707 Parameter (Se, Cu, P anisotrop; Phenylringe als starre Gruppen verfeinert), $R = 0.089$. Eine Phenylgruppe an P1 ist fehlgeordnet. Sieben Lösungsmittelmoleküle (THF) pro asymmetrische Einheit konnten lokalisiert werden. -- Eine zweite Modifikation von **2** kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) mit $a = b = 48.430$, $c = 70.962$ pm, $V = 144140 \times 10^6$ pm³, wenn die Darstellung aus Kupferacetat anstelle von Kupferchlorid erfolgt. -- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57250, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] H. Bärnighausen, persönliche Mitteilung.
- [6] R. McLaren Murray, R. D. Heyding, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 878; A. L. N. Stevens, F. Jelinek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1971**, *90*, 273; P. Rahlfs, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1936**, *31*, 157; W. Borchert, *Z. Kristallogr.* **1945**, *106*, 5; L. De Montreuil, *Econ. Geol.* **1975**, *70*, 384; W. Bronger, H. Schils, *J. Less-Common Met.* **1982**, *83*, 279.
- [7] A. Enderle, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [8] A. C. Kolbert, H. J. M. de Groot, D. van der Putten, H. B. Brom, L. J. de Jongh, G. Schmid, H. Krautscheid, D. Fenske, *Z. Phys. D* **1993**, im Druck.
- [9] SCHAKAL 92, a computer program for the graphic representation of molecular and crystallographic models, E. Keller, Universität Freiburg, **1992/1993**.

Polynitril- und polyaminfunktionalisierte Poly(trimethylenimin)-Dendrimere**

Von Christof Wörner und Rolf Mülhaupt*

Professor K. Takemoto gewidmet

Symmetrische Kaskadenmoleküle, die auch als Dendrimere oder Starburst-Polymere bezeichnet werden, können nach der divergenten oder der konvergenten Synthesemethode hergestellt werden^[1]. Bei den divergenten Synthesen werden die Generationen ausgehend vom polyfunktionellen Kern durch schrittweise Multiplizierung der Funktionalitäten von innen nach außen aufgebaut^[2-9].

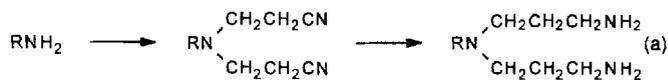
Das ideale Dendrimernwachstum ist jedoch nur bis zu einer Grenzgeneration möglich^[10, 11], bei der sich die funktionellen Gruppen sterisch zu stark hindern und sich dann Kaskadenmoleküle mit Strukturdefekten (unvollständige Verzwei-

[*] Prof. Dr. R. Mülhaupt, C. Wörner
Institut für Makromolekulare Chemie
Hermann-Staudinger-Haus
Stefan-Meier-Straße 31, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. + 761/276-453

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Beim Abfassen des Manuskripts erfuhren wir von den ähnlichen Ergebnissen von E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1370-1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 9.

gung) bilden. Zudem müssen bei divergenten Synthesen die Reagentien in hohem Überschuß eingesetzt werden^[5-7]. Beim konvergenten Synthesekonzept werden dagegen größere Dendrimervorstufen hergestellt^[12, 13], die anschließend gekoppelt werden. Wir wollten nun ein Dendrimer mit dem divergenten Verfahren in hohen Ausbeuten ohne aufwendige Aufarbeitung und ohne einen hohen Überschuß an Reagentien synthetisieren.

Nach dem Verzweigungskonzept von Vögtle et al.^[2] kann durch zweifache Cyanethylierung von Aminen mit Acrylnitril und nachfolgender chemischer Reduktion zum Amin die NH₂-Endgruppe verdoppelt werden [Gl. (a)]. Mit dieser Re-



aktionssequenz lassen sich schrittweise Poly(trimethylenimin)-Kaskadenmoleküle erhalten. Infolge der niedrigen Ausbeuten beim Reduktionsschritt war diese Reaktionssequenz auf die Synthese von niedermolekularen polyaminfunktionalisierten Oligo(trimethylenimin) beschränkt. Die Nitrile werden jedoch quantitativ bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von 8 bar hydriert, wenn Raney-Nickel als Katalysator verwendet wird und dem Lösungsmittel Ethanol geringe Mengen an NaOH zugesetzt werden^[14]. Dabei wird das nur teilweise in Ethanol lösliche polynitrilfunktionalisierte Poly(trimethylenimin) suspendiert und zum in Ethanol gut löslichen polyaminfunktionalisierten Poly(trimethylenimin) hydriert. Dieses Suspensions-Hydrier-Verfahren schließt Nebenreaktionen zwischen den gebildeten Aminen und den Nitrilen aus. Auch die Cyanethylierung verläuft mit MeOH als Lösungsmittel quantitativ, da sich so keine monosubstituierten Nebenprodukte bilden. In Gegenwart von Eisessig^[2] entstehen gefärbte Reaktionsprodukte, wobei geringe Mengen an mono(cyanethylierten) Aminen zu Strukturdefekten in den Dendrimern führen. Da Acrylnitril, Methanol und cyanethyliertes Methanol leicht im Vakuum abzutrennen sind, erfordert dieser Syntheseweg keine aufwendige Aufarbeitung.

Ausgehend von Ammoniak als Initiator kern gelang es, fünf Generationen von polynitril- (X = CN) und polyaminfunktionalisierten (X = CH₂NH₂, Schema 1) Kaskadenmolekülen durch die Wiederholung der Reaktionssequenz von Cyanethylierung/katalytischer Hydrierung aufzubauen (Tabelle 1). Obwohl nach den Wachstumsstatistiken bei der fünften Generation die theoretische Grenzgeneration noch nicht erreicht ist, konnte G5N nicht vollständig hydriert werden. Wahrscheinlich reicht die sterische Hinderung von

Tabelle 1. Polynitril- und polyaminfunktionalisierte Poly(trimethylenimine). G_nX bezeichnet die Generationen von n=1-5 mit X = N für Nitril- und X = A für Aminendgruppen.

G _n X	Endgruppen [mol mol ⁻¹]	Ausb. [%]	\bar{M}_n theor. [g mol ⁻¹]	\bar{M}_n [a] [g mol ⁻¹]	\bar{M}_n [b] [g mol ⁻¹]	\bar{M}_w/\bar{M}_n [b]
G1N	3	77	176	-	180	1.02
G1A	3	67	188	-	185	1.05
G2N	6	96	506	494	480	1.02
G2A	6	86	530	-	530	1.07
G3N	12	94	1167	1060	1200	1.02
G3A	12	79	1216	-	1250	1.08
G4N	24	96	2489	2470	2570	1.04
G4A	24	69	2586	-	2480	1.08
G5N	48	93	5133	4880	4810	1.07

[a] Durch Dampfdruckosmose (DO) bestimmt. [b] Durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.