



ulm university universität
uulm

Synthese von diamantoiden Materialien als potenzielle Wachstumskeime in der Diamantsynthese

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat. am
Fachbereich Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften der
Universität Ulm

Vorgelegt von

Jonas Friebel

Geboren in Braunschweig

2020



MAX PLANCK INSTITUTE
FOR POLYMER RESEARCH

Dissertation der Universität Ulm

Amtierender Dekan der Universität Ulm: Prof. Dr. Thomas Bernhardt

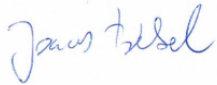
1. Gutachter: Prof. Dr. Tanja Weil
2. Gutachter: Prof. Dr. Alexander Kühne

Tag der Promotionsprüfung:

Plagiatserklärung des Studierenden

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Mainz, den 08.06.2020



Jonas Friebe

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz in der Zeit von März 2016 bis Dezember 2019 unter Anleitung von Frau Professor Dr. TANJA WEIL angefertigt.

Frau Professor Dr. TANJA WEIL danke ich für die Möglichkeit des Verfassens dieser Arbeit, für die interessante und herausfordernde Themenstellung sowie für ihre exzellente Betreuung.

Herr Professor Dr. ALEXANDER KÜHNE danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Außerdem möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Polymeranalytik des Max-Planck-Institut für Polymerforschung bedanken. Bei Herrn Dr. MARKUS MEZGER möchte ich mich für die fachlichen Diskussionen sowie den Röntgenstreuungsmessungen bedanken. Herrn Dr. JOACHIM RÄDER danke ich für die massenspektrometrischen Untersuchungen und meinen Projektleiter Herrn Dr. MANFRED WAGNER für die Unterstützung bei der Aufnahme der NMR-Spektren sowie den zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen während meiner Arbeit.

Allen Kollegen aus dem Arbeitskreis danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und stete Hilfsbereitschaft. Besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen JESSICA WAGNER, SEAN HARVEY, MICHAELA PIESZKA, CHRISTIANE VOLKMANN, CHAOJIAN CHEN, die mir bei fachlichen Fragen immer zur Seite standen. Ein besonderer Dank geht zudem an CHRISTOPHER ENDER, dessen Mitarbeit mir während seiner Masterarbeit eine große Hilfe war.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei THORSTEN LÜCKERATH für seine solidarische Unterstützung und den Austausch während meiner Doktorarbeit.

Im Besonderen möchte ich außerdem meiner FAMILIE, FREUNDEN und im speziellen MEY danken. Danke für eure wunderbare Unterstützung in den letzten Jahren.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation widmet sich der Erforschung des keimgesteuerten Wachstums diamantoider Materialien für die Diamantsynthese. Diamantoide sind deckungsgleich mit dem kubischen Diamantgitter. Adamantan ist der kleinste Vertreter der Diamantoide und bietet aufgrund der guten Zugänglichkeit sowie der Vielfalt an Funktionalisierungsmöglichkeiten eine vielversprechende Ausgangsverbindung für die Diamantsynthese. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Informationen in Form von atomaren Defekten in Adamantankeime mit molekularer Präzision eingebaut werden, welche bei Intaktheit des Moleküls während des Wachstumsprozesses in den Diamanten übertragen werden sollten. Das Design der Kristallisationskeime sollte dem präzisen Platzieren unterschiedlicher Heteroatome als atomare Defekte (in dieser Arbeit: Silicium und Stickstoff) im Zentrum des Diamanten dienen. Der Zugang zu kohlenwasserstoffhaltigen Silaadamantanen ist kaum in der Literatur dokumentiert worden. In meiner Arbeit konnten neue Varianten zur Synthese von Silaadamantanen entwickelt werden, um definierte Verhältnisse der Siliciumdefekte zu Adamantaneinheiten sowie räumliche Abstände der funktionellen Gruppen einzustellen. Darüber hinaus konnten verschiedene Azaadamantane synthetisiert werden, welche das Potenzial haben als Reporter-moleküle in der Diamantsynthese eingesetzt werden zu können. Es wurden daher Synthesen ^{15}N - und ^{13}C -markierter Azaadamantane entwickelt, welche das Stickstoffdefektzentrum im Diamanten insofern manipulieren können, dass sich die elektronische Struktur des NV-Zentrums verändert. Hypothetisch gesehen erfolgt das Wachstum des Diamanten ausgehend von einem Diamantoid in Gegenwart einer Kohlenstoffquelle, indem die weniger stabile Kohlenstoffquelle unter diesen Bedingungen reaktive Intermediate bildet und mit dem Wachstumskeim reagiert. Zur Vereinfachung wurden die zwei Komponenten für Diamantsynthese in einem Makromolekül vereint. Wir synthetisierten symmetrische adamantanhaltige α,ω -Diene über anspruchsvolle $\text{C}(\text{sp}_3)\text{--C}(\text{sp}_3)$ -Kupplungsreaktionen, welche im Weiteren in der ADMET-Polymerisation und der anschließenden Hydrierung zu neuartigen Poly(1,3-Adamantylenen) umgesetzt wurden. Der Prozess der Diamantsynthese ist jedoch bis heute noch nicht vollständig verstanden. Es lag daher nahe, die Anfangsprozesse des Wachstums zu untersuchen, um ein besseres Verständnis über die Verwendbarkeit von verschiedenen Keimen und Kohlenstoffquellen zu erlangen. Pyrolysereaktionen boten hierzu Bedingungen, bei denen Reaktionen auf molekularer Ebene bei hohen Temperaturen und moderaten Drücken betrachtet werden konnten. Wir konnten zeigen, dass sich Adamantan als Wachstumskeim für Alkylierungsreaktionen eignete. Basierend auf diesen Studien konnten wir zum ersten Mal eine "bottom-up"-Synthesestrategie für defekthaltige Diamantoide beschreiben. Diese Ergebnisse erlauben letztlich die begründete Aussicht auf eine maßgeschneiderte Diamantsynthese ausgehend von molekularen defekthaltigen Keimen.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1	EINLEITUNG	1
1.1	Kohlenstoffmaterialien	1
1.2	Nanodiamant	2
1.2.1	Was ist ein Nanodiamant und was zeichnet ihn aus?	2
1.2.2	Synthese von Diamanten	2
1.2.3	Defekthaltiger Diamant	3
1.2.4	Spinabhängige Photolumineszenz der NV-Zentren	4
1.3	Diamantoide	6
1.3.1	Eine zeitliche Einordnung zur Synthese und Isolierung der Diamantoide	6
1.3.2	Synthesemethoden von Diamantoiden	8
1.3.3	Ursprung der Diamantoide im Rohöl	11
1.4	Funktionalisierungsmethoden von Adamantan	12
1.4.1	Halogenierungsmethoden von Adamantan	13
1.4.2	Hydroxylierung von Adamantan (Ad)	14
1.4.3	Aminierung von Adamantan	15
1.4.4	Metallierung halogenerter Adamantane	15
1.4.5	Adamantan in der Seitenkette und im Rückgrat von Polymeren	16
1.5	Konzepte zum Aufbau von Heteroadamantanen	18
1.5.1	Aufbau von 1-Azaadamantanen	18
1.5.2	Aufbau von 2-Azaadamantanen	19
1.5.3	Aufbau von 1,3-Diazaadamantanen	20
1.5.4	Synthese von Silaadamantanen	21
1.5.5	Silylierung des Adamantangerüsts	22
1.6	Diamantoide als Kristallisationskeime für das Diamantwachstum	24
1.7	Motivation und Zielsetzung	25
2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	28
2.1	Synthese von Sila- und Azaadamantanen	28
2.1.1	Synthese von Silaadamantanen	28
2.1.2	Design zur Synthese von Azaadamantanen	36

2.1.3	Synthese der 1,3-Azaadamantane	37
2.1.4	Synthese ¹³ C- und ¹⁵ N-markierter Azaadamantane	38
2.1.5	Fazit	40
2.2	Poly(1,3-Adamantylalkylene) 1,3-P-Ad-Z	41
2.2.1	Struktureller Aufbau der Poly(1,3-Adamantylalkylene)	41
2.2.2	Synthese der Adamantanmonomere für die ADMET-Polymerisation	42
2.2.3	Synthese der Poly(1,3-Adamantylalkylene) via ADMET-Polymerisation	47
2.2.4	Thermische Analyse der Polymere	50
2.2.5	Strukturanalyse der Poly(1,3-Adamantylalkylene)	53
2.2.6	Py-GC-MS Studien von P-1,3-Ad-20	58
2.2.7	Fazit	62
2.3	Adamantan und Azaadamantane als Kristallisationkeime für das Diamantwachstum	63
2.3.1	„Bottom-up“-Strategie zur Synthese von Diamanten	63
2.3.2	Pyrolyseexperimente: Aufbau, Durchführung und Analyse der Experimente	63
2.3.3	Tetracosan als Kohlenstoffquelle: Eine Zersetzungsanalyse	65
2.3.4	Thermische Stabilität des Adamantans (Ad)	69
2.3.5	Adamantan als Wachstumskeim in Pyrolysereaktionen mit linearen Alkanen	69
2.3.6	Polypropylen (PP) als Kohlenstoffquelle in den Pyrolysereaktionen	74
2.3.7	Die Trennbarkeit von alkylierten Azaadamantanen	77
2.3.8	Azaadamantane als Wachstumskeime in Pyrolysereaktionen	78
2.3.9	Fazit	82
2.4	Zusammenfassung und Ausblick	84

EXPERIMENTELLER TEIL

1	ALLGEMEINE ARBEITSWEISE	89
2	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN	93
2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von ω -Chlormagnesium- α -alkenen in THF (AAV 1)	93
2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Poly(1,3-Adamantylalkylene) (P-1,3-Ad-Z, Z = 10, 16, 18, 20 und cP-1,3-Ad-16/18/20) (AAV 2)	93
2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift von Pyrolysereaktionen in Glasampullen (AAV 3)	94
2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift von Pyrolysereaktionen in Glasampullen (AAV 4)	94

3	BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE	95
3.1	Darstellung von Vorläufermolekülen	95
3.2	Darstellung von Silaadamantanen	95
3.2.1	Synthese von ((Adamant-2-yl)methyl)triethylsilan (83)	95
3.2.2	Synthese von 1-(4-Bromphenyl)adamantan (85)	96
3.2.3	Synthese von 4-(Adamantant-1-yl)phenyl)trimethylsilan (88)	97
3.2.4	Synthese von Tetrakis(4-(adamantan-1-yl)phenyl)silan (90)	98
3.2.5	Synthese von 1,3,5,7-Tetrakis(4-bromphenyl)adamantan (94)	99
3.2.6	Synthese von 1,3,5,7-Tetrakis(4-(trimethylsilyl)phenyl)adamantan (95)	100
3.2.7	Synthese von cis-1,3,5-Tris((trimethylsilyl)methyl)cyclohexan (69)	101
3.2.8	Synthese von 1-Methyl-1-silaadamantan (68)	101
3.3	Darstellung von Azaadamantanen	102
3.3.1	Synthese von 1-Azaadamantan-4-on-2,2- ¹³ C ₂ (107)	102
3.3.2	Synthese von 1-Azaadamantan-2,2- ¹³ C ₂ (102)	103
3.3.3	Synthese von 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamant-6-on (62)	103
3.3.4	Synthese von 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamantan (64)	104
3.3.5	Synthese von 5,7-Dimethyl-6-methylen-1,3-diazaadamantan (103)	105
3.3.6	Synthese von 2-(Adamantan-1-yl)acetonitril- ¹⁵ N (101)	105
3.3.7	Synthese von 2-Azaadamantan (52)	106
3.4	Darstellung von Adamantylalkenen	107
3.4.1	Synthese von 1-(Hept-6-en-1-yl)adamantan (115)	107
3.4.2	Synthese von 1-(Hex-5-en-1-yl)adamantan (121)	108
3.4.3	Synthese von 1,3-Di(hex-5-en-1-yl)	108
3.4.4	Synthese von 1,3-Di(non-7-en-1-yl)adamantan (M-1,3-Ad-7)	109
3.4.5	Synthese von 1,3-Di(dec-9-en-1-yl)adamantan (M-1,3-Ad-8)	110
3.4.6	Synthese 1,3-Di(undec-10-en-1-yl)adamantan (M-1,3-Ad-9)	111
3.5	Darstellung der gesättigten 1,3-adamantyl Polyolefine	111
3.5.1	Synthese von P-1,3-Ad-10	111
3.5.2	Synthese von P-1,3-Ad-16	112
3.5.3	Synthese von P-1,3-Ad-18	112
3.5.4	Synthese von P-1,3-Ad-20	113
3.5.5	Synthese von cP-1,3-Ad-16/18/20	113
3.6	Pyrolysereaktionen	114
3.6.1	Übersicht der Pyrolysereaktionen	114
3.6.2	Stabilitätstest von 1-Adamantylamin (23) und 2-Azaadamantan (52)	115

ANHANG

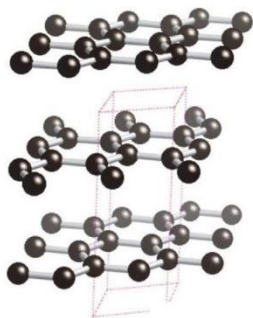
I	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	118
II	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	122
III	LEBENS LAUF	130
IV	LISTE DER PUBLIKATIONEN	132
V	LITERATURVERZEICHNIS	133

THEORETISCHER TEIL

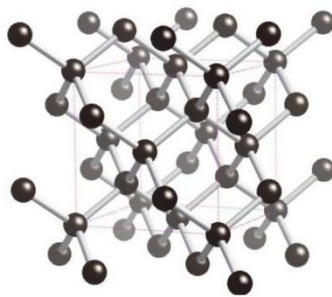
1 EINLEITUNG

1.1 Kohlenstoffmaterialien

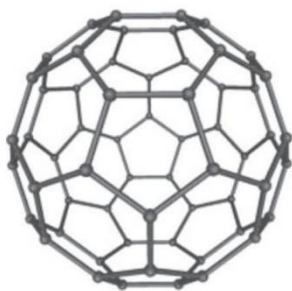
Kohlenstoff, das sechste Element im Periodensystem, besitzt die Eigenschaft mit sich selbst und nahezu allen Elementen Bindungen eingehen zu können. Daraus resultieren nahezu unbegrenzte Möglichkeiten an organischen sowie biochemischen Verbindungen, welche für das Leben auf unserer Erde unabhömmlich sind.^[1-4] Ein besonderes Merkmal ist die Eigenschaft, mit sich selbst stabile kovalente Bindungen verschiedener Hybridisierung einzugehen (sp , sp^2 und sp^3), wodurch verschiedene Allotrope in Form von Diamant,^[5] Graphit, Graphen,^[6] Fullere wie C_{60} (Buckminsterfullerene)^[7,8] und Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes, CNTs).^[9-11] existieren (**Abb. 1**). Maßgeschneiderte Kohlenstoffallotrope wurden mit den Werkzeugen der Synthesechemie hergestellt. Sie besitzen einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften und sind daher für Anwendungen in der Technologie von großem Interesse.^[12]



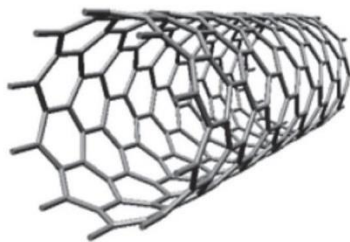
Graphit



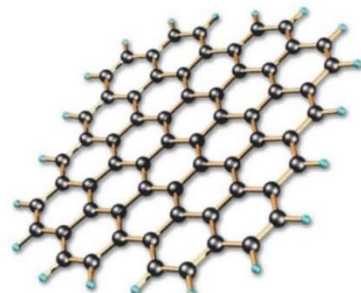
Diamant



Fulleren



Nanoröhren



Graphen

Abbildung 1: Strukturübersicht verschiedener Allotrope des Kohlenstoffs. Gedruckt mit Erlaubnis von.^[2] Copyright (2013) Mineralogical Society.

1.2 Nanodiamant

1.2.1 Was ist ein Nanodiamant und was zeichnet ihn aus?

Ein wichtiges natürlich vorkommendes Kohlenstoffallotrop ist der Diamant, welcher schon vor Millionen von Jahren unter hohen Drücken und Temperaturen im Erdinneren gebildet wurde. Er besteht aus tetraedrisch angeordneten $C(sp^3)-C(sp^3)$ -Bindungen, welche in der Erweiterung eine kubische Kristallstruktur ergeben. Daraus resultierten außergewöhnliche Eigenschaften wie thermische und chemische Stabilität, eine hohe Wärmeleitfähigkeit sowie Transparenz aufgrund der großen optischen Bandlücke von $E = 5.48$ eV. Darüber hinaus ist der Diamant das härteste natürlich vorkommende Material.^[13] Besonders großes Interesse am Diamant wurde jedoch durch die Entdeckung von nanoskopischen Diamantpartikeln, dem sogenannten Nanodiamanten, erweckt. Nanodiamantpartikel haben ein breites Anwendungsspektrum. Fluoreszierende Nanodiamanten haben zum Beispiel eine geringe Toxizität und sind damit eine gute Alternative für Quantenpunkte (eng.: quantum dots, QD) in der biomedizinischen Bildgebung.^[14] Zudem kann die Oberfläche des Nanodiamanten selektiv funktionalisiert werden, wodurch zum Beispiel Biomoleküle an den Nanodiamanten gebunden werden können, um diese in biologische Systeme einzuführen.^[15,16] Nanodiamanten mit Stickstoff-Fehlstellen (eng.: nitrogen vacancy, NV⁻)-Zentren^[17] haben außerdem die einzigartige Eigenschaft einer spinabhängigen Photolumineszenz, wodurch äußere Stimuli wie Temperatur,^[18] magnetische- und elektrische-Felder^[19–23] detektiert werden können (**Kapitel 1.2.3**). Aus dieser besonderen Eigenschaft resultiert eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Mittels optisch detektierter Magnetresonanz (ODMR)-Messungen können zum Beispiel Temperaturänderungen in lebenden Zellen gemessen werden.^[24] Außerdem können Objekte mit einem Elektronen-oder Kernspin an der Oberfläche von Nanodiamanten durch das NV-Zentrum ausgelesen werden.^[25–27] Diese Methode wurde auch für die Detektion von einzelnen Biomolekülen genutzt.^[28–30] So wurden zum Beispiel Ferritin- und MAD2-Protein-Moleküle, welche mit einzelnen Nitroxidradikalen funktionalisiert wurden, auf der Oberfläche vom Diamanten mit dem NV-Zentrum detektiert.^[29,30] NV-Zentren besitzen damit das Potenzial in Biosystemen als Nanosensoren die äußere Umgebung bis auf die Ebene einzelner Moleküle abzubilden

1.2.2 Synthese von Diamanten

Im Hochdruck-Hochtemperatur (eng.: high-pressure high temperature, HPHT)-Verfahren werden synthetische makroskopische Diamanten erzeugt. Makroskopische Diamanten sind Mikrometer- bis millimetergroße Diamantkristalle. Zum Beispiel wurden bei der HPHT-Synthese von Diamanten aus Kohlenwasserstoffen Temperaturen >1300 °C und Drücke >8 GPa verwendet.^[31–33] Die Kohlenwasserstoffe wurden als Feststoffe in einer Kapsel vorgelegt. Über ein Thermoelement wurde die Wärme reguliert und der Druck wurde über ein hydraulisches System eingestellt. Darüber hinaus ist das Verfahren chemischer

Gasphasenabscheidung (eng.: chemical vapor deposition, CVD) zur Diamantsynthese von großer Bedeutung. Das CVD-Verfahren benötigte ebenfalls hohe Temperaturen, wobei die verwendeten Drücke jedoch niedriger als der Atmosphärendruck waren.^[34] Die Kohlenwasserstoffe werden hierbei typischerweise über ein Gasgemisch aus Methan und Wasserstoff eingespeist (1:99). Über ein hochenergetisches Plasma wurden die Gase in Radikale aufgebrochen und als Diamantfilm auf einem Substrat abgeschieden. Beide Verfahren ermöglichen die Synthese monokristalliner Diamanten.^[35]

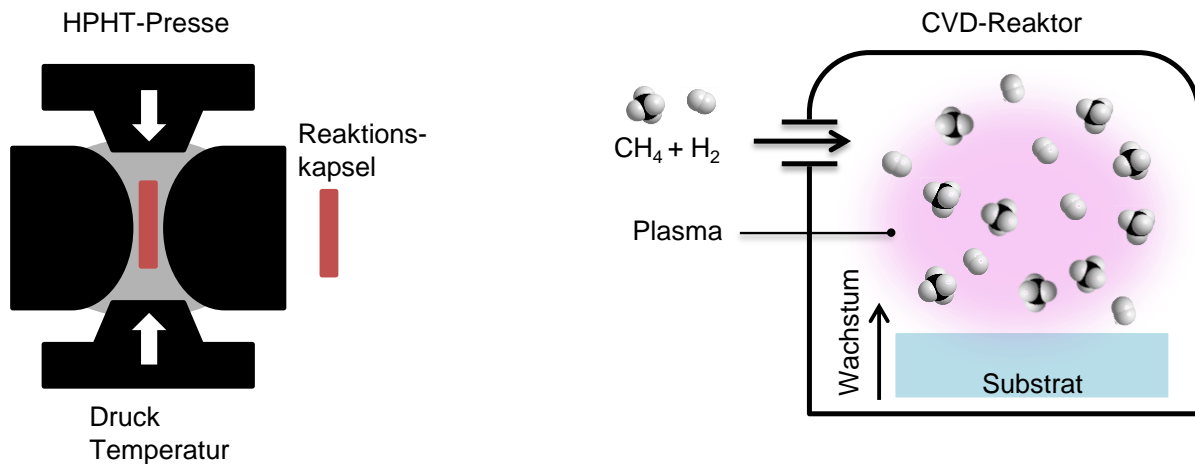


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer HPHT-Pressen (links) und eines CVD-Reaktors (rechts).

Diamanten im Nanometerbereich auch Nanodiamanten genannt, werden zum einen durch das hochenergetische Mahlen von mikroskopischen Diamanten hergestellt. Zudem sind aber auch direkte Synthesewege zu Nanodiamanten dokumentiert worden. Hierzu gehören zum Beispiel Detonationstechniken,^[5] Laserablationsmethoden,^[36] Chlorierung von Carbiden^[37] und Ionenbestrahlung von Graphit.^[38] Jedoch sind nach diesen Methoden hergestellte Nanodiamanten polykristallin, weswegen hochreine Nanodiamanten erst durch das Mahlen monokristalliner HPHT-Mikrodiamanten^[39,40] und der plasmaunterstützten CVD-Synthese erhalten wurden.^[41]

1.2.3 Defekthaltiger Diamant

Ein "reiner" Diamant besteht aus tetraedrisch angeordneten $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—C}(\text{sp}^3)$ -Bindungen, wodurch dieser aufgrund der großen optischen Bandlücke von $E = 5.48 \text{ eV}$ transparent ist. Das Einbringen von Substitutions- und Fehlstellendefekten in das Diamantgitter führt aber zu besonderen optischen sowie magnetischen Eigenschaften, welche sichtbares Licht absorbieren und emittieren können. Hunderte von verschiedenen fluoreszierenden Defekten in Diamanten sind bekannt.^[42] Über Ionenimplantation können zum Beispiel Defekte wie H, He, Ne, Xe, Li, B, N, O, P, Si, Ge, As, Ti, Cr, Ni, Co, Zn, Zr, Ag, W und Tl eingeführt werden. Des Weiteren können atomare Defekte direkt über den Wachstumsprozess der HPHT- und CVD-Methoden eingeführt werden. Bei der HPHT-Methode können die Defekte aus der

Kohlenstoffquelle, dem Metall, dem Lösungsmittel und den Restgasen im Reaktor stammen.^[35] Die CVD-Methode hingegen steuert über die eingespeisten Gase sowie über das Substrat den Einbau von Defekten. Zum Herstellen von Diamanten mit NV-Zentren wird zum Beispiel in der CVD-Methode ein Gasgemisch aus 0–0.1% N₂, 0.7 % CH₄ und 99.2% H₂ eingesetzt.^[43] Ferner wird für die Synthese von SiV-Diamanten ein siliciumhaltiges Substrat verwendet. Durch das Plasma wird das Substrat angeätzt, wodurch die an der Grenzfläche zwischen Substrat und Diamantfilm befindlichen Siliciumatome in den Diamanten migrieren.^[44] Besonders gut erforscht ist das NV-Zentrum.^[45] Es besteht aus einem Stickstoffdefekt und einer direkt anliegenden Fehlstelle. Das NV-Zentrum besitzt eine scharfe optische Null-Phononen Linie ($\lambda = 637 \text{ nm}$), welche trotz intensiver und dauerhafter Bestrahlung photostabil ist und erst unter extremen Bedingungen bleicht.^[46] Ein weiteres wichtiges Merkmal von NV-Zentren ist, dass die Absorptions- sowie Emissionswellenlängen sogar für Nanodiamanten, welche kleiner als 10 nm sind, unveränderbar sind.^[40,47] Daher haben fluoreszierende Nanodiamanten ein großes Potenzial in der Anwendung als Biomarker.^[35,48]

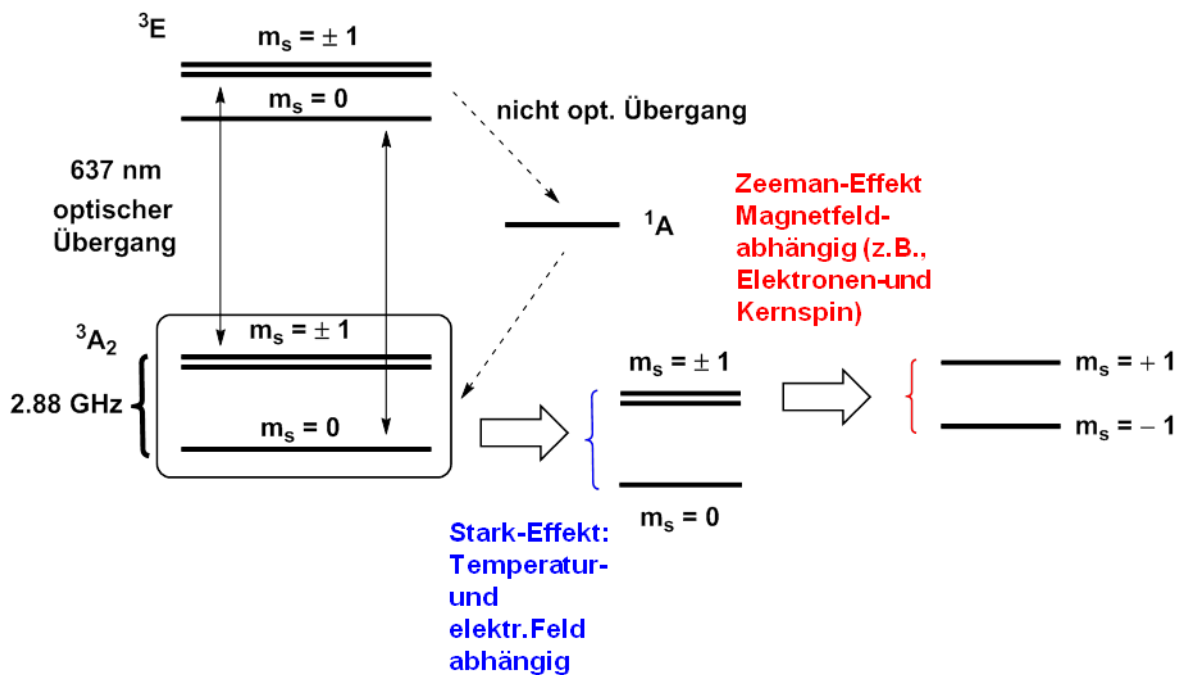


Abbildung 3: Darstellung des NV-Zentrums mit dem elektronischen Spin-1 System, welches einen optischen Übergang bei $\lambda = 637 \text{ nm}$ hat. Optische und Infrarot-Übergänge (Pfeile mit durchgezogener Linie) und nichtstrahlende Übergänge (gestrichelte Pfeile) ermöglichen die Beobachtung der spinabhängigen Fluoreszenz und optischer Elektronenspinpolarisation.

1.2.4 Spinabhängige Photolumineszenz der NV-Zentren

Die Besonderheit des NV-Zentrums gegenüber anderen Farbzentren ist die spinabhängige Photolumineszenz, welche aus der Paarung von optischen und elektronischen Übergängen herrührt. Der Elektronenspin kann im Grundzustand sowie im angeregten Zustand die magnetischen Zustände $m_s = 0$ und $m_s = \pm 1$ annehmen. Die Nullfeld-Magnetresonanz beträgt

im Grundzustand 2.88 GHz. Die Wechselwirkung des Elektronenspins eines einzelnen NV-Zentrums mit äußeren Stimuli wie Temperatur,^[18] magnetische und elektrische Felder^[19–23] führt zu einer Änderung im Energielevel und/oder Entartung der Energiezustände. Außergewöhnlich lange Kohärenz- (T_2) und Relaxationszeiten (T_1) des Elektronenspins, ermöglichen die Messbarkeit der beschriebenen physikalischen Größen mittels optisch detektierter Magnetresonanz (ODMR).^[49] Durch optisches Pumpen werden die Elektronen aus dem Triplett-Zustand innerhalb weniger Mikrosekunden in den Singulett-Zustand ($m_s = 0$) polarisiert (hyperpolarisiert). Dieser Zustand hat die maximale Fluoreszenzintensität. Der $m_s = 0$ Zustand kann mit einer Mikrowellenquelle der passenden Frequenz depolarisiert werden, wodurch es zu einer Abnahme der Fluoreszenz kommt. Bei Raumtemperatur wird eine Frequenz von 2.88 GHz (Nullfeld-Magnetresonanz) für den Depolarisationsvorgang ($m_s = 0 \rightarrow m_s = \pm 1$) benötigt (**Abb. 4a**). Änderungen der Temperatur sowie elektrische Felder haben einen Einfluss auf die Energieunterschiede der $m_s = 0$ und $m_s = \pm 1$ Zustände, was eine Stark-Verschiebung in den ODMR-Messungen zur Folge hat (**Abb. 4c/d**). Das Anlegen eines statischen Magnetfelds (B) führt hingegen zur Aufhebung der entarteten $m_s = \pm 1$ Zustände (Zeeman-Effekt). Daraus folgt, dass zwei unterschiedliche Frequenzen den Depolarisationsvorgang je nach Magnetfeldstärke initiieren und zwei Linien bei den ODMR-Messungen auftreten (**Abb. 4b**).

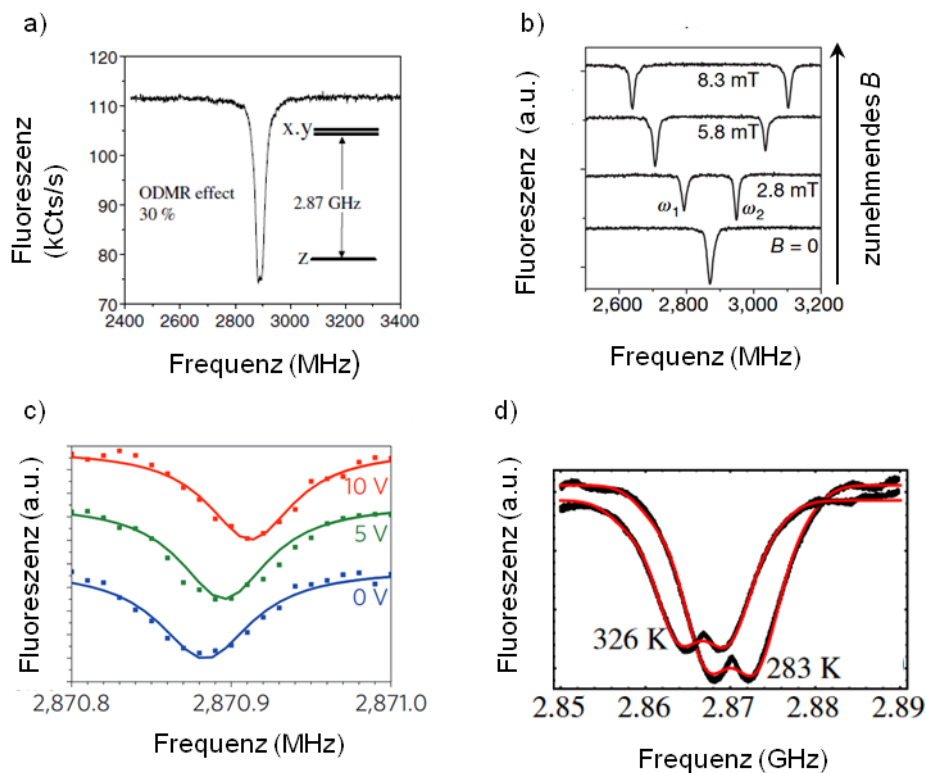


Abbildung 4: a) Optisch detektiertes Magnetresonanzspektrum (ODMR) eines einzelnen Defekts. Das Spektrum wurde bei Raumtemperatur mit 514 nm Bestrahlung ohne externes B_0 aufgenommen.^[50] b) ODMR-Spektren eines einzelnen NV-Zentrums bei zunehmendem Magnetfeld (von unten nach

oben).^[19] c) Beobachtete Verschiebung der ODMR-Resonanzlinien für unterschiedliche an die Elektroden angelegte Spannungen.^[23] d) Beobachtete Verschiebung der ODMR-Resonanzlinie für verschiedene Temperaturen.^[18] a) Gedruckt mit Erlaubnis von.^[50] Copyright (2006) John Wiley & Sons. b) Gedruckt mit Erlaubnis von.^[19] Copyright (2008) Springer Nature. c) Gedruckt mit Erlaubnis von.^[23] Copyright (2011) Springer Nature. d) Gedruckt mit Erlaubnis von.^[18] Copyright (2010) American Physical Society.

Darüber hinaus konnten nanoskopische Magnetfelder, welche durch einzelne Elektronenspins sowie Kernspins erzeugt wurden, mit Hilfe des NV-Zentrums detektiert werden.^[19,20] So wurden zum Beispiel die ¹⁴N-, ¹⁵N- und ¹³C-Kerne innerhalb des Diamanten in unmittelbarer Nähe des NV-Zentrums detektiert. Durch die Kopplung der aktiven Kerne zum NV-Zentrum entsteht eine Hyperfeinstruktur des ODMR-Signals. Natürlich vorkommender ¹²C-Kohlenstoff besitzt keinen Kernspin, wodurch dieser auch nicht in Wechselwirkung mit dem NV-Zentrum tritt. Sind die ¹⁴N-, ¹⁵N- und ¹³C-Kerne in der Nähe des NV-Zentrums, kommt es zur Kopplung mit dem Elektronenspin. Wird in der Synthese von NV-Diamanten gezielt das ¹⁵N-Isotop verwendet, kann überprüft werden, ob der Defekt aus der Synthese oder aus anderen Verunreinigungen wie z.B. der Atmosphäre stammt, da der Kernspin des ¹⁵N-Isotops ($I = 1/2$) sich von dem ¹⁴N-Isotop ($I = 1$) unterscheidet (**Abb. 5a**). Aufgrund der höheren Spindichte am ¹³C-Kern ist die Kopplung im Vergleich zu ¹⁴N- und ¹⁵N-Kern um ein Vielfaches höher (127 vs. 5 Hz) (**Abb. 5b/c**).^[50]

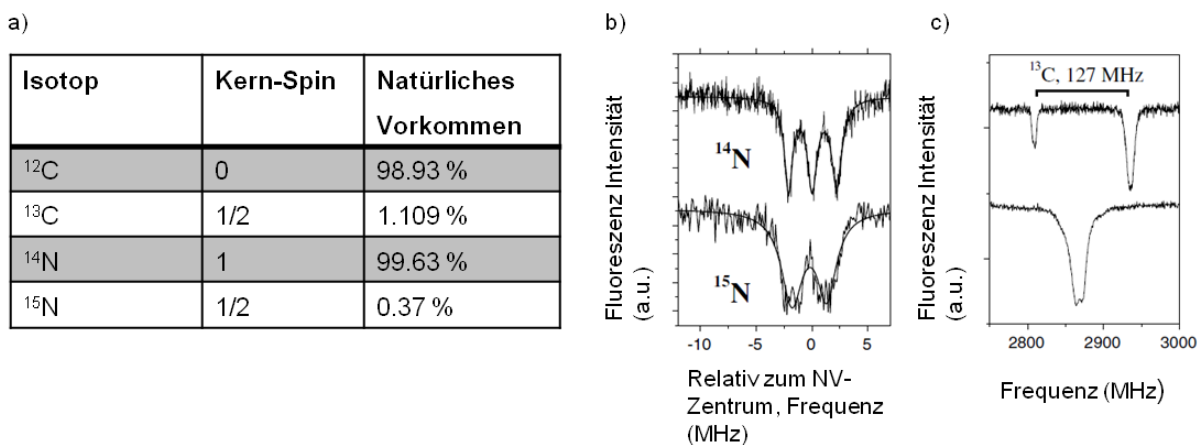


Abbildung 5: a) Relevante Isotope des Kohlenstoffs und Stickstoffs im Diamantgitter und deren Kernspin sowie dessen natürliches Vorkommen.^[51] b) ODMR-Spektren mit aufgelöster ¹⁴N- und ¹⁵N-Hyperfeinstruktur und c) ¹³C-Hyperfeinstruktur.^[50] Gedruckt mit Erlaubnis von.^[50] Copyright (2006) John Wiley & Sons.

1.3 Diamantoide

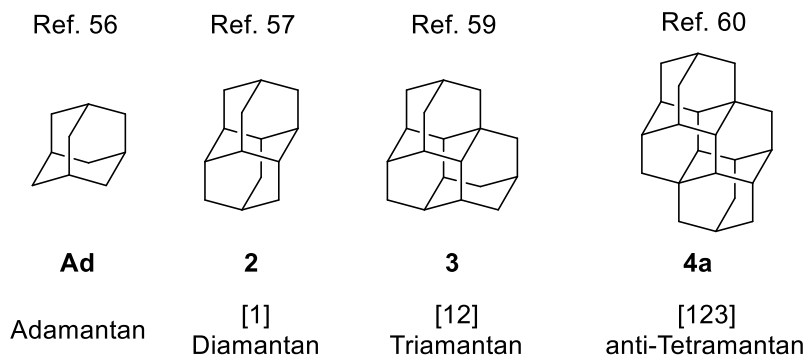
1.3.1 Eine zeitliche Einordnung zur Synthese und Isolierung der Diamantoide

Diamantoide sind wasserstoffterminierte Subnanodiamanten in der Größenordnung zwischen 0.5–2 nm. Adamantan (**Ad**, C₁₀H₁₆) ist der kleinste Vertreter der Diamantoide und besteht aus

drei verknüpften Cyclohexylringen, wodurch dieser deckungsgleich zum kubischen Diamantgitter ist.^[52] Die Nomenklatur zur Benennung der Diamantoide wurde von BALABAN und SCHLEYER entwickelt und beschreibt den sukzessiven Aufbau von Adamantankäfigen. Die nächstgrößeren Diamantoide nach Adamantan sind [1]Diamantan (**2**), [12]Triamantan (**3**) und [121]Tetramantan (**4a**).^[52]

Diamantoide haben ihr natürliches Vorkommen in fossilen Brennstoffen.^[53,54] Jedoch war der Zugang zu Diamantoiden, die größer als Diamantan (**2**) sind, lange nicht realisierbar. Adamantan (**Ad**) konnte 1933 zum ersten Mal aus einer Rohölprobe isoliert werden^[55]. Erst 1957 gelang die erste effiziente Synthese von Adamantan (**Ad**)^[56] und 1965 die Synthese von Diamantan (**2**).^[57] Zur ähnlichen Zeit gelang nun auch die Isolierung von Diamantan (**2**) aus Rohöl.^[58] Zudem wurde 1966 die Synthese von Triamantan (**3**)^[59] ermöglicht und 1976 der nächstgrößere Diamantoid, anti-Tetramantan (**4a**),^[60] synthetisiert. Synthetische Versuche, größere Diamantide zu synthetisieren, scheiterten jedoch.^[61]

Synthetisiert



Aus Rohöl isoliert: Ref. 62

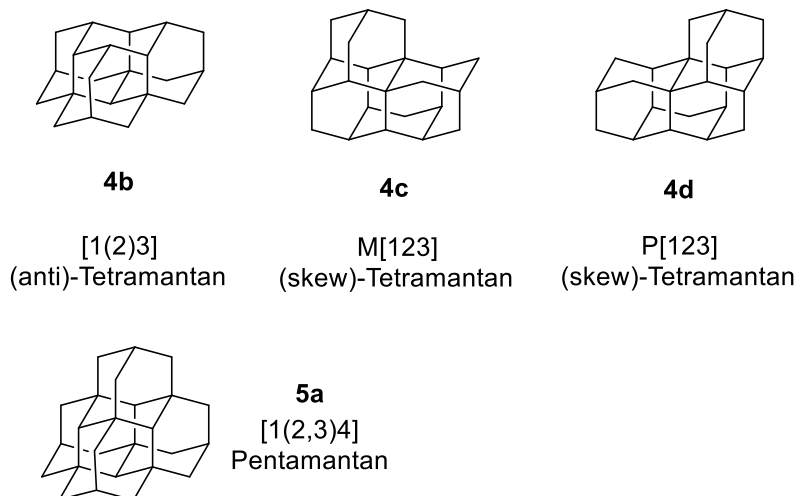


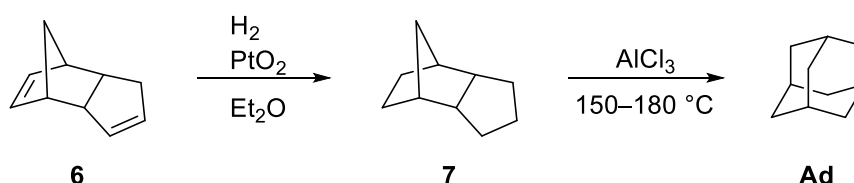
Abbildung 6: Auswahl von wasserstoffterminierten Diamantoiden. Adamantan (**Ad**), Diamantan (**2**), Triamantan (**3**) und anti-Tetramantan (**4a**) wurden synthetisiert (obere Reihe). Die Isomere des

Tetramentans (**4b-d**) und größere Diamantoiden wie zum Beispiel das Pentamentan (**5a**) wurden aus Rohöl isoliert.

In den 1990er Jahren wurden von der Mobil Oil Corporation (heute: ExxonMobile) erste Patente zur Isolierung von Diamantoiden aus Öl und Gas angemeldet. Zudem konnte 1995 die Existenz der Diamantoiden nun im Rohöl bis zum Hexamantan ($C_{30}H_{36}$) mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) nachgewiesen werden.^[54] Der entscheidende Durchbruch zur Isolierung von größeren Diamantoiden gelang jedoch der Gruppe um DAHL, welche Anfang des 21. Jahrhunderts die Charakterisierung und Isolierung von Diamantoiden mittels HPLC entwickelte, bei der bis zu 11 fusionierte Adamantaneinheiten (Undecamantan) isoliert und charakterisiert werden konnten.^[62]

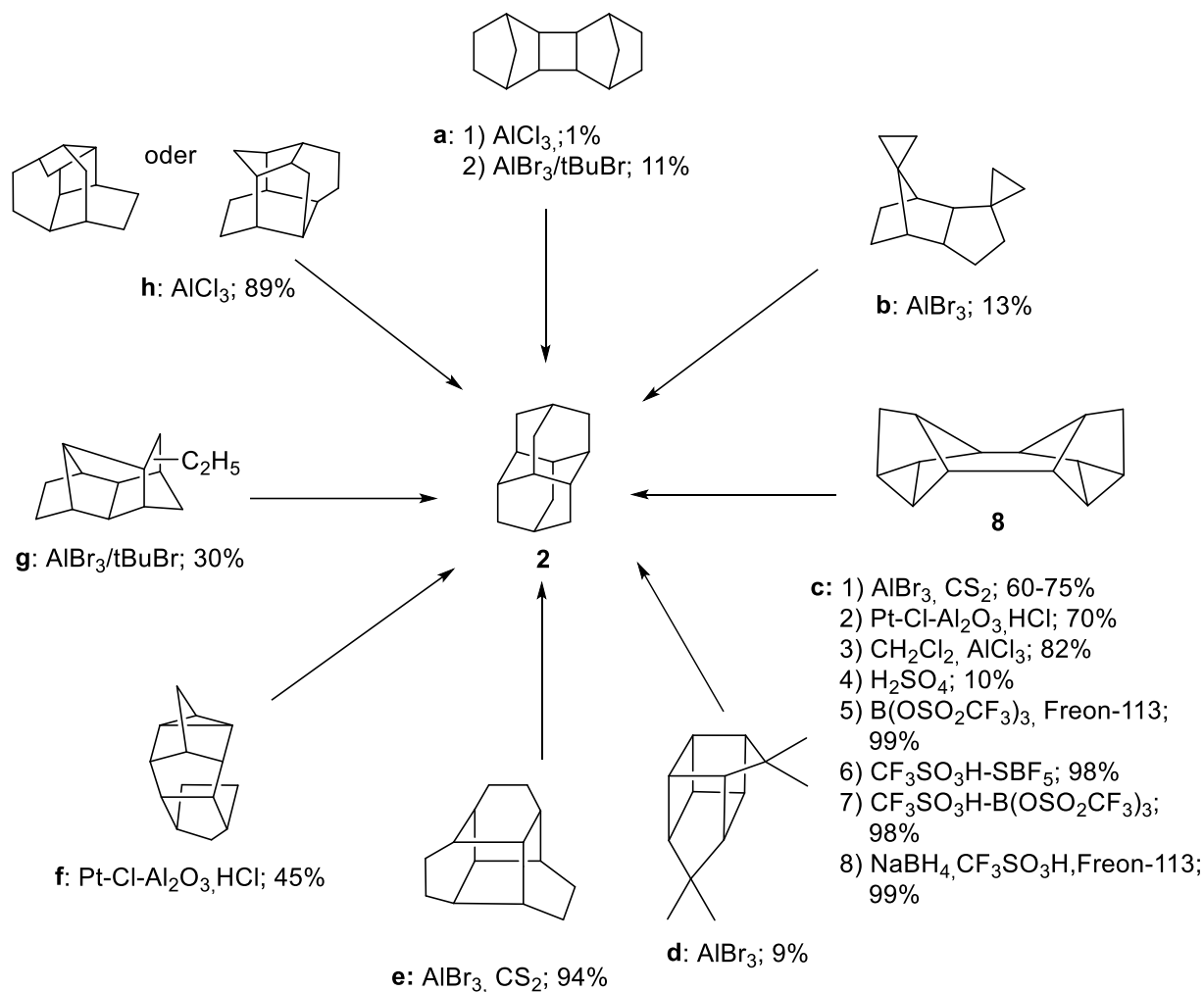
1.3.2 Synthesemethoden von Diamantoiden

Adamantan (**Ad**) war der erste Vertreter der Diamantoiden, welcher synthetisch hergestellt werden konnte.^[56] In der bis heute effektivsten Variante zur Synthese von Adamantan (**Ad**) wurde Dicyclopentadien (**6**) im ersten Schritt mit Wasserstoff zu Tetrahydrodicyclopentadien (**7**) reduziert. Der Schlüsselschritt der Synthese war die LEWIS-Säure-vermittelte Umlagerungsreaktion von Tetrahydrodicyclopentadien (**7**), wodurch das Adamantangerüst (**Ad**) aufgebaut wurde.^[56]



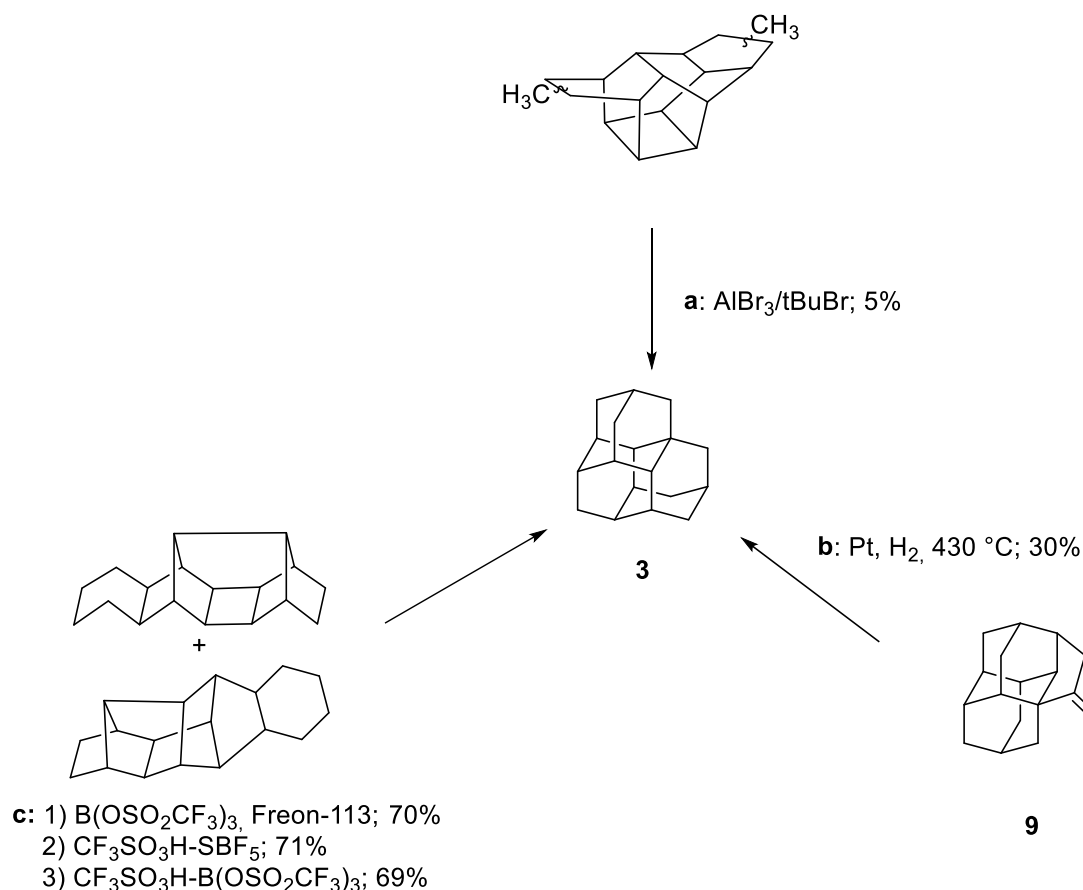
Schema 1: Synthese von Adamantan (**Ad**) durch LEWIS-Säure-vermittelte Umlagerungsreaktion.

Um Diamantan (**2**) zu synthetisieren, wurden mehrere Versuche unternommen. Wie auch für Adamantan beschrieben, werden zunächst Vorläufermoleküle des Diamantans (**2**) hergestellt, welche dieselbe molekulare Zusammensetzung wie das Diamantan (**2**) haben. Im letzten Schritt der Synthese fand die LEWIS-Säure-vermittelte Umlagerungsreaktion der Vorläufermoleküle statt. In **Schema 2** sind nach jetzigem des Wissens die bis dato veröffentlichten Varianten der Synthese von Diamantan (**2**) dargestellt. Die Synthesemethoden unterscheiden sich in der Wahl der LEWIS-, BRØNSTEDT-, und Supersäuren. Die Umlagerungsreaktion des Vorläufermoleküls **8** wurde besonders umfassend untersucht. So wurde Diamantan (**2**) in den Umlagerungsreaktionen (**Schema 2, c₅** und **c₈**) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.



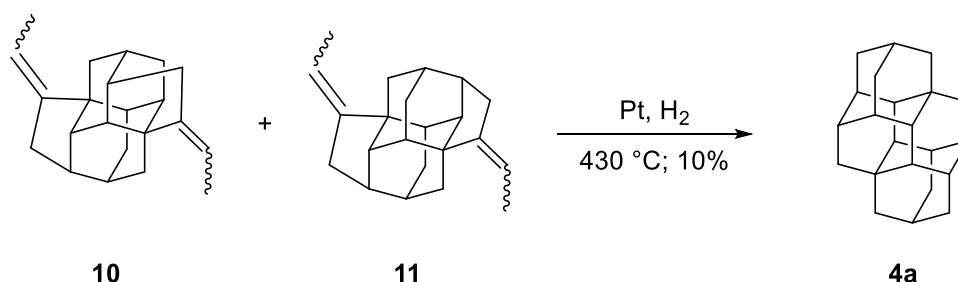
Schema 2: Darstellung verschiedener Strategien (a–h) zur Synthese von Diamantan (2): a₁^[57], a₂^[63], b^[64], c₁^[63], c_{2–4}^[65,66], c_{5–8}^[67,68], d^[64], e^[69], f^[65], g^[63], h^[70].

Die Synthese des nächstgrößeren Diamantoids, Triamantan (3), wurde zunächst von WILLIAMS und Mitarbeiter realisiert.^[59] Das Produkt wurde jedoch nur in geringer Ausbeute erhalten (**Schema 3, a**). Die platinkatalysierte Hydrierungsreaktion von der Vorstufe 9 lieferte Triamantan (3) in einer moderaten Ausbeute (**Schema 3, b**). Die besten Ergebnisse zur Synthese des Triamantans (3) wurden, wie auch schon für die Synthese des Diamantans (2), unter der Verwendung der Supersäuren (**Schema 3, c_{1–3}**) erzielt.



Schema 3: Darstellung verschiedener Strategien (a-c) zur Synthese von Triamantan (**3**): a^[59], b^[71], c₁₋₃^[67].

Die in der Literatur bis heute einzige beschriebene Methode zur Synthese des anti-Tetramantans (**4a**) verwendet den gleichen Ansatz wie für die Synthese von Triamantan (**3**) (**Schema 3**, c₁₋₃). Anti-Tetramantan (**4a**) konnte so in der platinkatalysierten Hydrierungsreaktion aus **10** und **11** hergestellt werden.^[60,72]



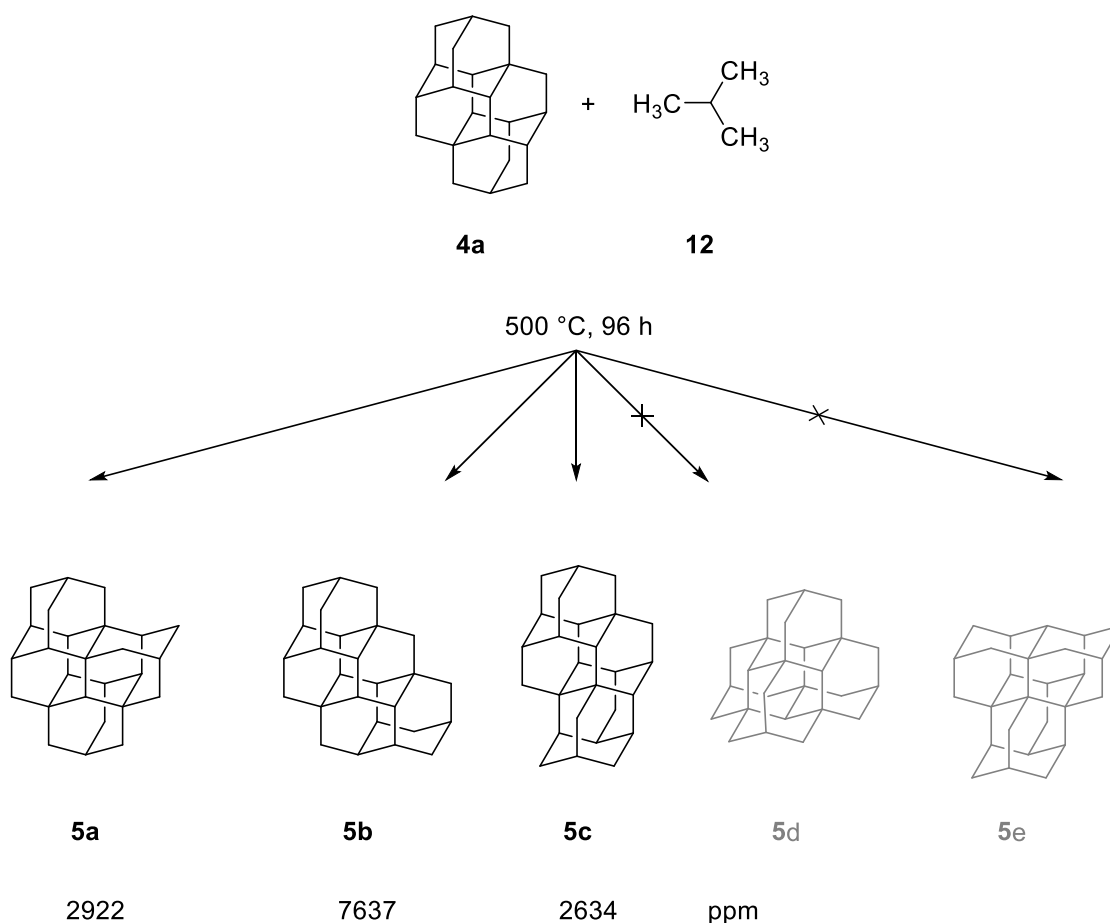
Schema 4: Synthesemethode zur Herstellung von anti-Tetramantans (**4a**).^[60,72]

Die Darstellung höherer Diamantoide im Labormaßstab konnte jedoch nicht weiter realisiert werden,^[73,74] da bei den Umlagerungsreaktionen eine Vielzahl an potenziellen Intermediaten entstehen. Zum Beispiel gibt es allein in den carbokationischen Umlagerungsreaktionen zur Synthese von Triamantan (**3**) mindestens 300.000 potenzielle Intermediate.^[75]

1.3.3 Ursprung der Diamantoide im Rohöl

Diamantoide haben ihr natürliches Vorkommen im Rohöl. Die größten bis heute erhaltenen Diamantoide wurden ausschließlich aus dem Rohöl isoliert (**Abb. 6**). Es besteht daher großes Interesse den Entstehungsmechanismus von Diamantoiden aufzuklären, um größere Diamantoide auch synthetisch herstellen zu können. Grundsätzlich wurden zwei Synthesemechanismen vorgeschlagen, welche den Ursprung der Diamantoide erklären könnten. Zum einen ist bekannt, dass Diamantoide sowohl nasschemisch (**Kapitel 1.3.2**) als auch durch Crackingprozesse in der Gasphase^[76-80] in carbokationischen Umlagerungsreaktionen in Gegenwart von LEWIS-Säuren hergestellt werden können.

Bei dem zweiten möglichen Entstehungsprozess sind freie radikalische Prozesse, welche über thermische Bedingungen gesteuert werden, zur Synthese der Diamantoide verantwortlich. Es konnten in unkatalysierten Crackingprozessen Adamantane (**Ad**) und Diamantane (**2**) sowie deren alkylierte Derivate aus linearen Alkanen hergestellt werden. Die Temperaturen der Pyrolyseversuche waren zumindest so gewählt, dass die Alkane homolytisch gespalten werden konnten, wodurch die Experimente erste wichtige Hinweise auf einen radikalisch gesteuerten Mechanismus lieferten.^[81] Zudem konnten DAHL und SCHREINER den sukzessiven Aufbau höherer Diamantoide aus kleineren Diamantoiden in Gegenwart von *i*-Butan (**12**) unter Crackingbedingungen zeigen.^[82] Zum Beispiel wurde ausgehend von anti-Tetramantan (**4a**) der Aufbau der Pentamantanisomere (**5a**, **5b** und **5c**) realisiert. Interessanterweise wurde die Bildung der Isomere des Pentamantans (**5d** und **5e**) nicht beobachtet, welche nur beim Aufbrechen des Ausgangsmoleküls entstehen würden. Die Ergebnisse deuten daher darauf hin, dass der Tetramantankäfig unversehrt bleibt und lediglich die C–H Bindungen aktiviert und durch die Kohlenstoffatome des *i*-Butans (**12**) ersetzt wurden. Zudem wurde beobachtet, dass bevorzugt das Pentamantanisomer **5b** gebildet wurde, welches gegenüber den anderen Isomeren den kleinsten sterischen Anspruch bezogen auf die 1,3-diaxialen Wechselwirkungen besitzt.



Schema 5: Pyrolysereaktion von anti-Tetramantan (**4a**) und *i*-Butan (**12**) bei 500 °C über 96 h. Nächstgrößere Pentamantanisomere (**5a–c**) wurden mittels GC-MS identifiziert.^[82]

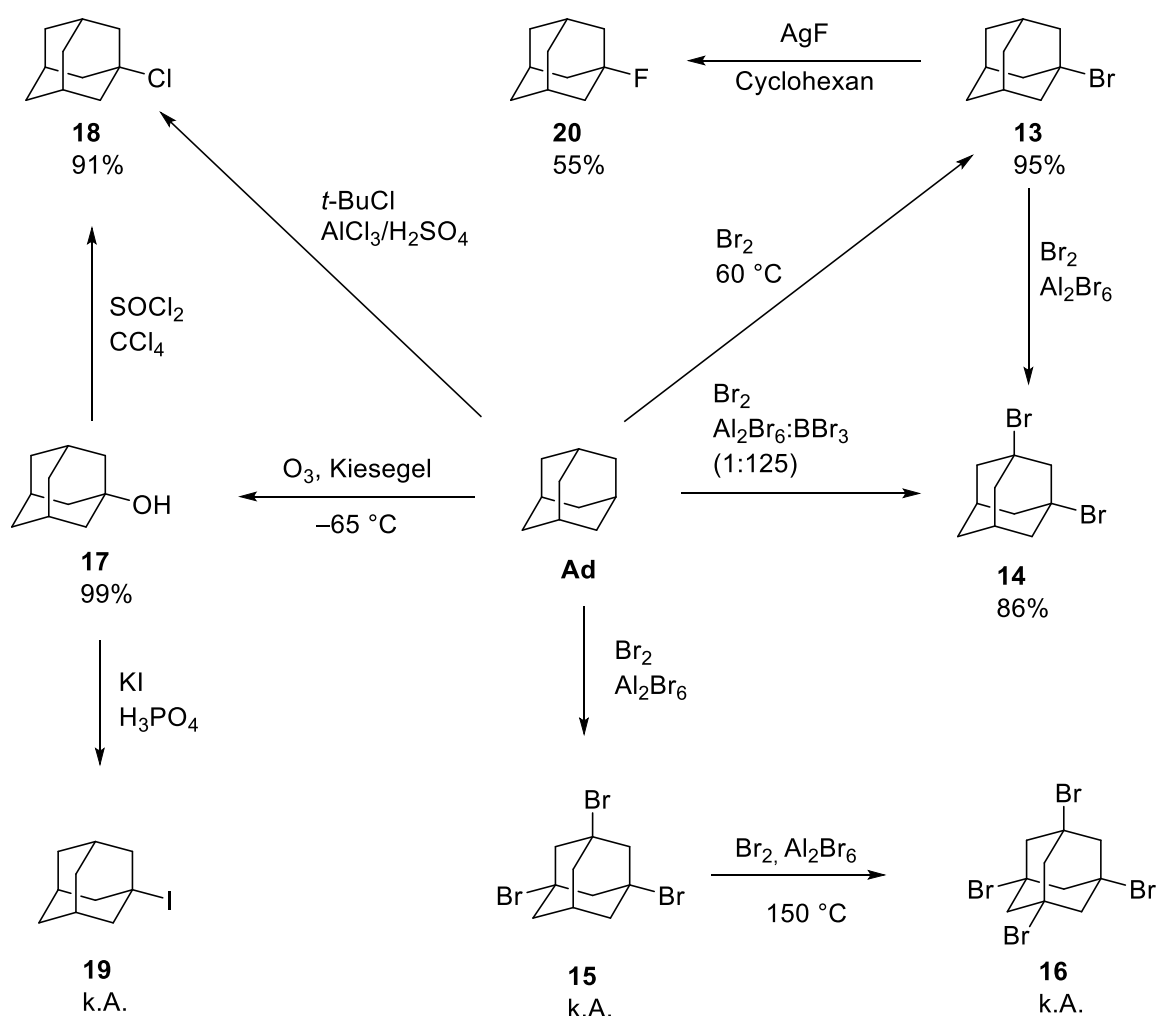
Diese Methode ist nach dem heutigen Stand der Forschung die einzige Möglichkeit, größere Diamantoide als Tetramantan **4** zu synthetisieren. Jedoch befindet sich die Produktmenge lediglich im ppm Bereich. Es wurden jedoch einige Erkenntnisse hinsichtlich des radikalischen Wachstumsprozesses zu höheren Diamantoiden erhalten. Höchstwahrscheinlich sind nur die Bindungen an der Oberfläche der Diamantoiden an Bindungsbrüchen sowie an Bindungsbildungen beteiligt sind. Ein vergleichbarer Wachstumsmechanismus wurde für die Synthese von Diamanten mittels CVD gezeigt.^[83]

1.4 Funktionalisierungsmethoden von Adamantan

Der Zugang von Diamantoiden entweder über nasschemische Synthesemethoden oder durch die Isolierung aus dem Rohöl öffnete die Tür zu präzisen nanoskaligen Systemen, welche ähnliche Eigenschaften wie Diamanten besitzen. Daher wurden große Unternehmungen gemacht, diese Diamantoiden selektiv und effizient zu funktionalisieren,^[84] da sie ein immenses Potenzial in der Biologie,^[85] Polymerchemie,^[86] Molekularelektronik^[87], Molekularmechanik^[88] und als Keime für das Diamantwachstum (**Kapitel 1.6**)^[44,82,89] haben.

1.4.1 Halogenierungsmethoden von Adamantan

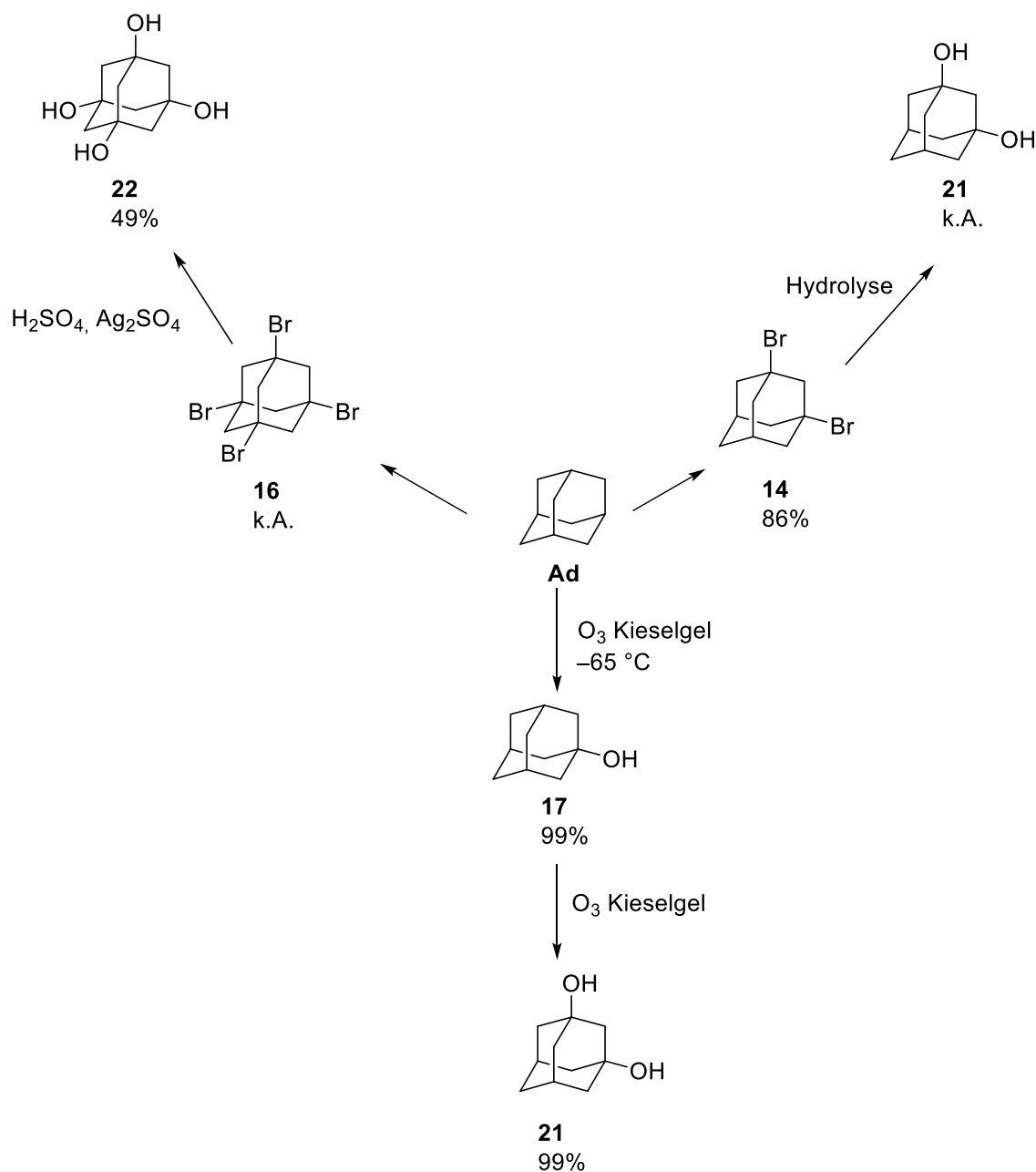
Adamantan (**Ad**) ist gegenüber den anderen Diamantoiden am einfachsten zu funktionalisieren, da es nur zwei unterschiedliche C–H-Bindungen besitzt. Die Funktionalisierung der tertiären ist gegenüber der sekundären C–H-Bindung begünstigt. Eine gut erforschte Methode ist die Bromierung, wobei Adamantan (**Ad**) einfach bis vierfach substituiert werden konnte (**Schema 6: 13, 14, 15 und 16**).^[90] Darüber hinaus gelang die einfache Chlorierung aus Adamantan (**Ad**)^[91] und 1-Hydroxyadamantan (**17**),^[92] die Iodierung^[93,94] aus 1-Hydroxyadamantan (**17**) sowie die Fluorierung^[95,96] aus 1-Bromadamantan (**13**). Die halogenierten Adamantane stellen wichtige Bausteine für weitere Funktionalisierungen wie der Hydroxylierung, Aminierung, Alkylierung bzw. Olefinierung und Metallierung dar.



Schema 6: Synthesemethoden monohalogenierter Adamantane (**Ad**): 1-Bromadamantan (**13**),^[90] 1-Chloradamantan (**18**),^[91,92] 1-Iodadamantan (**19**)^[93,94] und 1-Fluoradamantan (**20**).^[95,96] Synthese mehrfach bromierter Adamantane (**14, 15 und 16**).^[90] Keine Angabe (k.A.) der Ausbeuten.

1.4.2 Hydroxylierung von Adamantan (Ad)

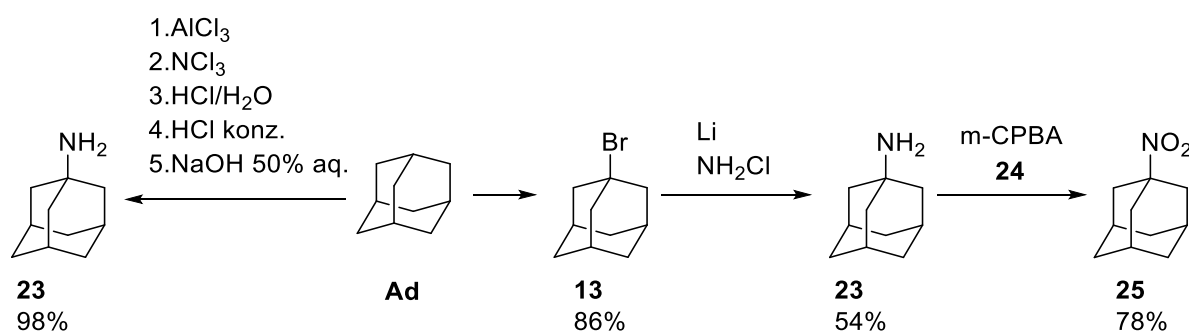
Adamantan (**Ad**) sowie die Bromadamantane **14** und **16** stellen Ausgangsverbindungen für einfach, zweifach und vierfach funktionalisierte Hydroxyadamantane (**17**, **21** und **22**) dar. 1-Hydroxyadamantan (**17**)^[97] sowie 1,3-Dihydroxyadamantan (**21**)^[97] wurden über die Ozonisierung von Adamantan (**Ad**) erhalten. 1,3-Dihydroxyadamantan (**21**) konnte zudem über die Hydrolyse von 1,3-Dibromadamantan (**14**)^[90] hergestellt werden. Des Weiteren wurde 1,3,5,7-Tetrahydroxyadamantan (**22**) aus 1,3,5,7-Tetrabromadamantan (**16**) hergestellt.^[98]



Schema 7: Synthese von 1-Hydroxyadamantan (**17**)^[97], 1,3-Dihydroxyadamantan (**21**)^[90,97] und 1,3,5,7-Tetrahydroxyadamantan (**22**)^[98] Keine Angabe (k.A.) der Ausbeuten.

1.4.3 Aminierung von Adamantan

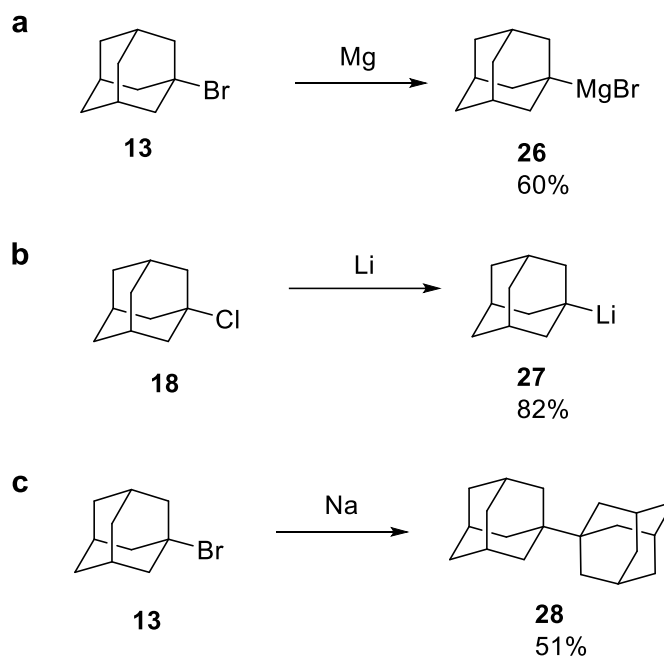
Die Entwicklung von verschiedenen Aminderivaten des Adamantans wurde durch pharmakologische Anwendung motiviert. Zum Beispiel wird 1-Adamantylamin (**23**) als Virustatikum gegen Influenza und zum anderen als anti-Parkinson Medikament eingesetzt.^[99] Des Weiteren wird 3,5-Dimethyl-1-adamantylamin, ein Derivat von 1-Adamantylamin (**23**), zur Behandlung von Alzheimer eingesetzt.^[100] Aminderivate des Adamantans können zudem als Bausteine für künstliche Peptide benutzt werden.^[101] 1-Adamantylamin (**23**)^[102,103] wurde in hoher Ausbeute aus Adamantan (**Ad**) über FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen mit anschließender saurer Solvolyse hergestellt. Darüber hinaus wurden verschiedene Methoden zur Synthese von 1-Adamantylamin (**23**) sowie den Hydrochloridderivaten aus 1-Bromadamantan (**13**) patentiert. Das Amin **23** wurde oxidativ mit *m*-Chlorbenzoesäure (**24**) in das 1-Nitroadamantan (**25**)^[104] überführt.



Schema 8: Synthese von 1-Adamantylamin (**23**)^[102,103] und 1-Nitroadamantan (**25**)^[104]

1.4.4 Metallierung halogener Adamantane

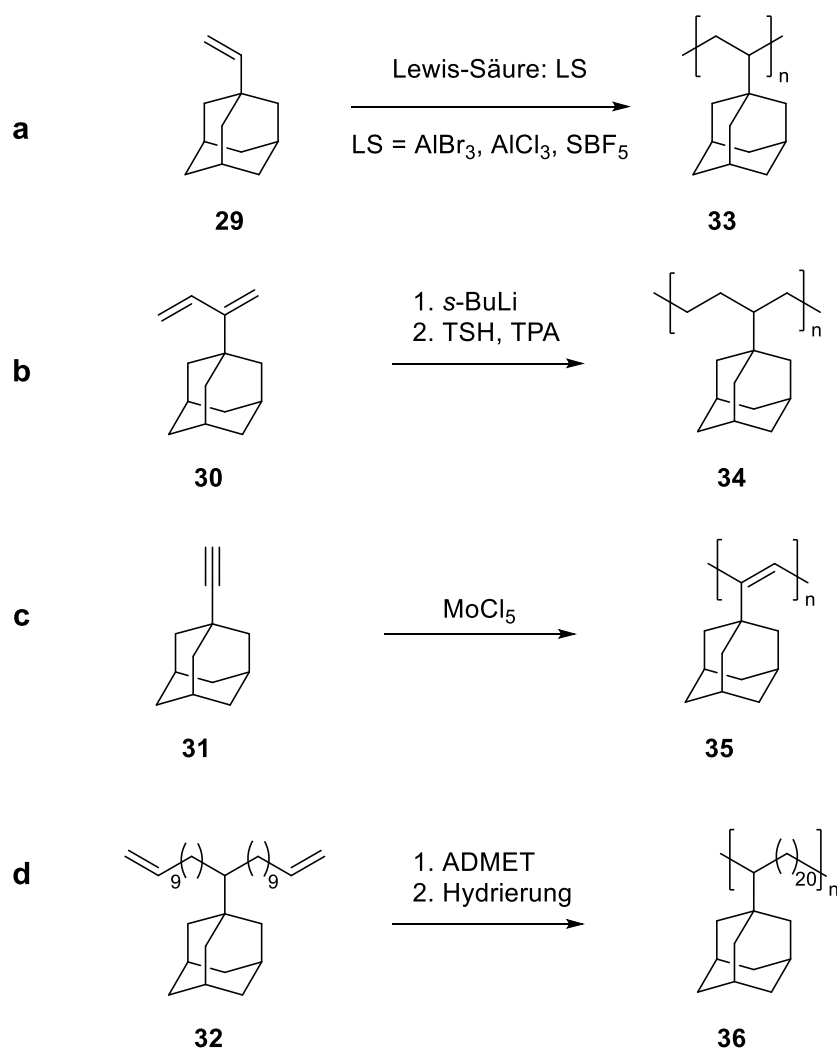
Es gibt nur wenige Beispiele zur Metallierung von Adamantan (**Ad**), da die Bildung schwach stabiler Carbanionen nur wenig begünstigt ist und es zur Rekombination gebildeter 1-Adamantylradikale kommt. Nichtsdestotrotz wurde die Bildung von 1-Adamantylmagnesiumbromid (**26**) ausgehend von 1-Bromadamantan (**13**) beschrieben.^[105] Ausgehend von 1-Chloradamantan (**18**) wurde zudem 1-Adamantyllithium (**27**) in einer guten Ausbeute von 82% erhalten.^[106] Die metallierten Adamantanderivate können anschließend zum Beispiel mit Chlorsilanen als elektrophile Reagenzien umgesetzt werden (**Kapitel 1.5.5**). Hingegen wurde in der WURTZ-Reaktion die Rekombination gebildeter 1-Adamantylradikale zur Synthese von 1,1'-Biadamantan (**28**) genutzt.^[107]



Schema 9: Bildung von a) 1-Adamantylmagnesiumbromid (**26**),^[105] b) 1-Adamantyllithium (**27**)^[106] und c) 1,1'-Biadamantan (**28**).^[107]

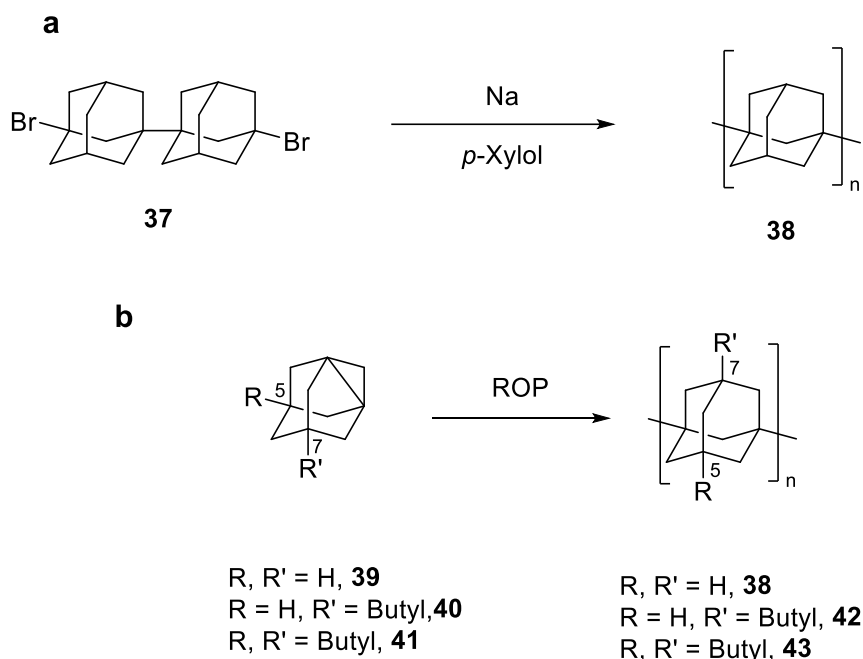
1.4.5 Adamantan in der Seitenkette und im Rückgrat von Polymeren

Auch die Polymerchemie profitierte von den Möglichkeiten der Funktionalisierung des Adamantans. Aufgrund der hohen thermischen und chemischen Stabilität sowie ihrer starren aliphatischen Käfigstruktur wurden Adamantane (**Ad**) als Monomere oder Co-Monomere in der Polymerchemie eingesetzt.^[86,108] Reine kohlenwasserstoffhaltige Polymere, welche die Adamantylreste in der Seitenkette enthalten, wurden unter Verwendung von α -Olefinen **29**,^[109,110] 1,3-Butadienen **30**,^[111,112] Alkinen **31**^[113] und α, ω -Dienen **32**^[114] hergestellt (**33–36**).



Schema 10: a) LEWIS-Säure vermittelte kationische Polymerisation von 1-Vinyladamantanen (**29**) zur Synthese von Poly(1-Vinyladamantan) (**33**).^[109,110] b) Anionische Polymerisation von 2-(1-Adamanty)-1,3-butadien (**30**) zur Synthese von Poly(Ethylen-alt-1-vinyladamantan) (**34**).^[111,112] c) Übergangsmetall katalysierte Insertionspolymerisation von 1-Ethynyladamantan (**31**).^[113] d) Acyclische Dienmethathese (ADMET)-Polymerisation des α, ω -Diens **32**.^[114]

Zur Synthese von Polymeren mit Adamantangruppen im Rückgrat wurden aufeinanderfolgende WURTZ-Kupplungsreaktionen von 3,3'-Dibrom-1,1'-diamantan (**37**) zur Darstellung von Poly(1,3-Adamantan) genutzt (**38**).^[115,116] Ähnliche Polymere wurden auch durch Ringöffnungspolymerisation (ROP) von verzerrten 1,3-Dehydroadamantanen (**39**) synthetisiert.^[117] Die resultierenden Polymere waren jedoch in üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, wodurch ihre Charakterisierung erheblich erschwert wurde. Die Einführung von Butylgruppen in 1,3-Dehydroadamantan **40** und **41** ergab die Polymere **42** und **43**, welche im Vergleich zu **38** eine verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln hatten, was die Charakterisierung der Polymerstruktur erleichterte.^[118,119]



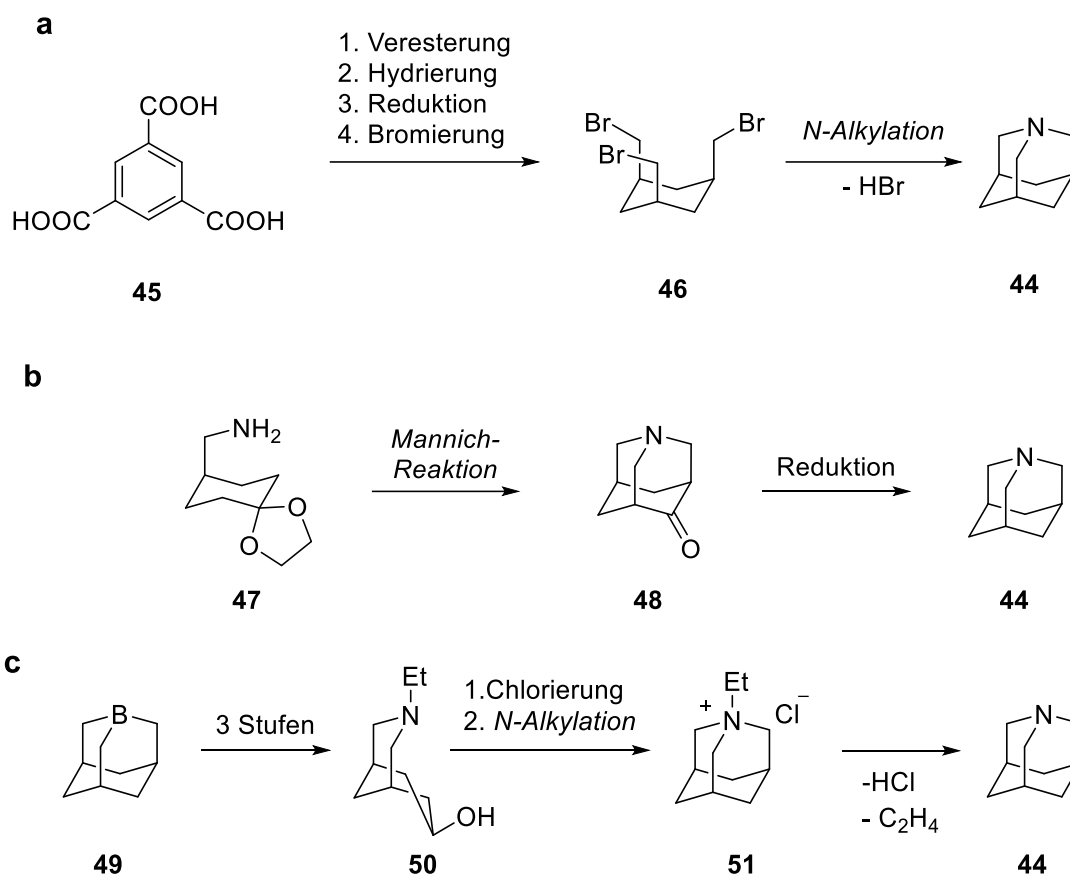
Schema 11: a) WURTZ-Kupplungsreaktion von 3,3'-Dibrom-1,1'-diamantan (**37**) und b) Ringöffnungspolymerisation von unsubstituierten 1,3-Dehydroadamantan (**39**) zur Synthese von Poly(1,3-Adamantan) **38**.^[115–117] b) Die Einführung von Butylgruppen ermöglichte die Ringöffnungspolymerisation von löslichen Poly(1,3-Adamantanen) **42** und **43**.^[118,119]

1.5 Konzepte zum Aufbau von Heteroadamantanen

1.5.1 Aufbau von 1-Azaadamantanen

Im Gegensatz zu Adamantan (**Ad**) gibt es kein natürliches Vorkommen von Aza- und Silaadamantanen. Nichtsdestotrotz wurde eine Vielzahl von Synthesestrategien entwickelt, um diese Heteroadamantane herzustellen.^[120,121] Besonders gut wurden Azaadamantane untersucht. Es konnten Mono-, Di-, Tri- sowie Tetraazadamantane hergestellt werden.^[120] Im Folgenden werden wichtige Strategien zur Synthese von Mono- und Diazaadamantanen gezeigt. 1-Azaadamantan (**44**) wurde erstmalig Mitte 1950 synthetisiert.^[122] Trimerinsäure **45** wird dabei in vier Stufen in cis-1,3,5-Tris(brommethyl)cyclohexan (**46**) überführt. Der Schlüsselschritt ist die dreifache N-Alkylierung des Tribromids **46** in Ammoniak, wodurch der Ringschluss zum 1-Azaadamantan (**44**) stattfindet und Bromwasserstoff freigesetzt wird. Eine weitere Synthesestrategie nutzt die zweifache MANNICH-Kondensationsreaktion von (1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-8-yl)methanamin (**47**) mit Formaldehyd, wodurch zunächst 1-Azaadamantan-4-on (**48**) hergestellt wurde.^[123] Anschließende Reduktion des Ketons mit Hydrazin lieferte 1-Azaadamantan (**44**). Letztlich wurde noch ein dritter Syntheseweg ausgehend von 1-Boradamantan (**49**) entwickelt. Über drei Stufen wurde durch Ringöffnung des 1-Boradamantans (**49**) und Einfügen des Stickstoffatoms das bicyclische Hydroxyamin **50** synthetisiert. Chlorierung des Hydroxyamins **50** gefolgt von der intramolekularen N-Alkylierung

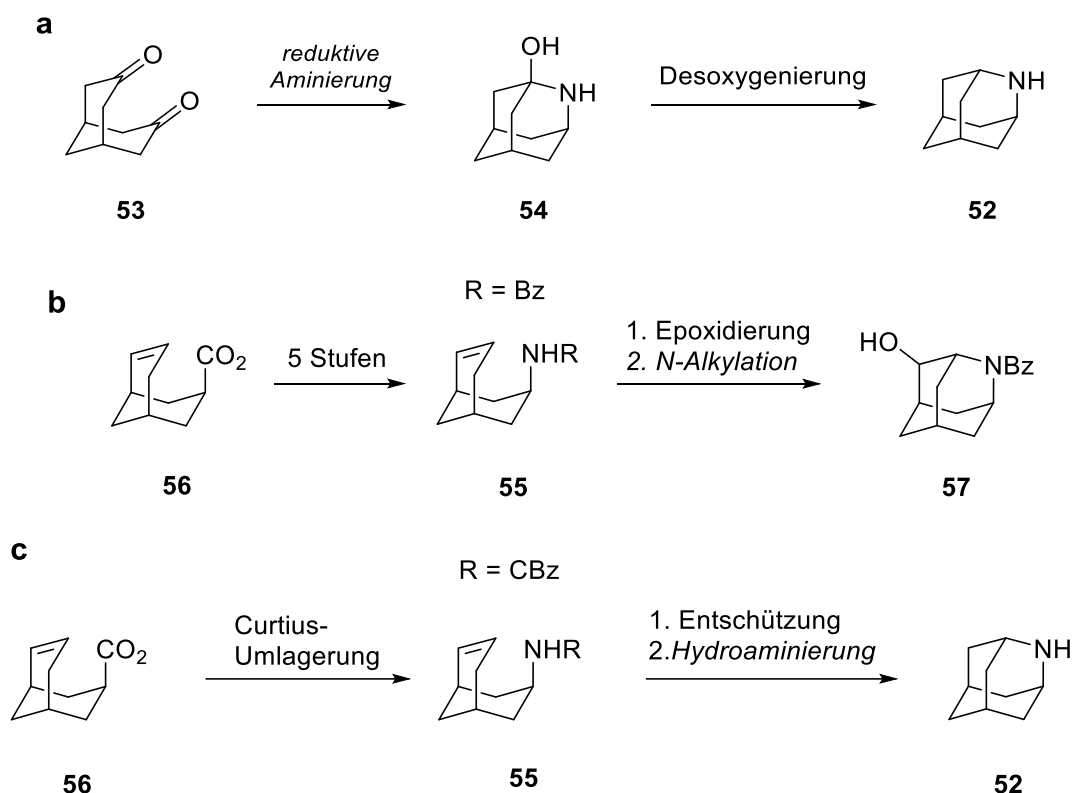
lieferte **51**. Durch die anschließende Eliminierung von Ethen und Chlorwasserstoff wurde 1-Azaadamantan (**44**) erhalten.^[124]



Schema 12: Verschiedene Varianten (**a**,^[122] **b**,^[123] und **c**^[124]) zur Synthese von 1-Azaadamantan (**44**). Der Schlüsselschritt für den Ringschluss ist *kursiv* geschrieben.

1.5.2 Aufbau von 2-Azaadamantanen

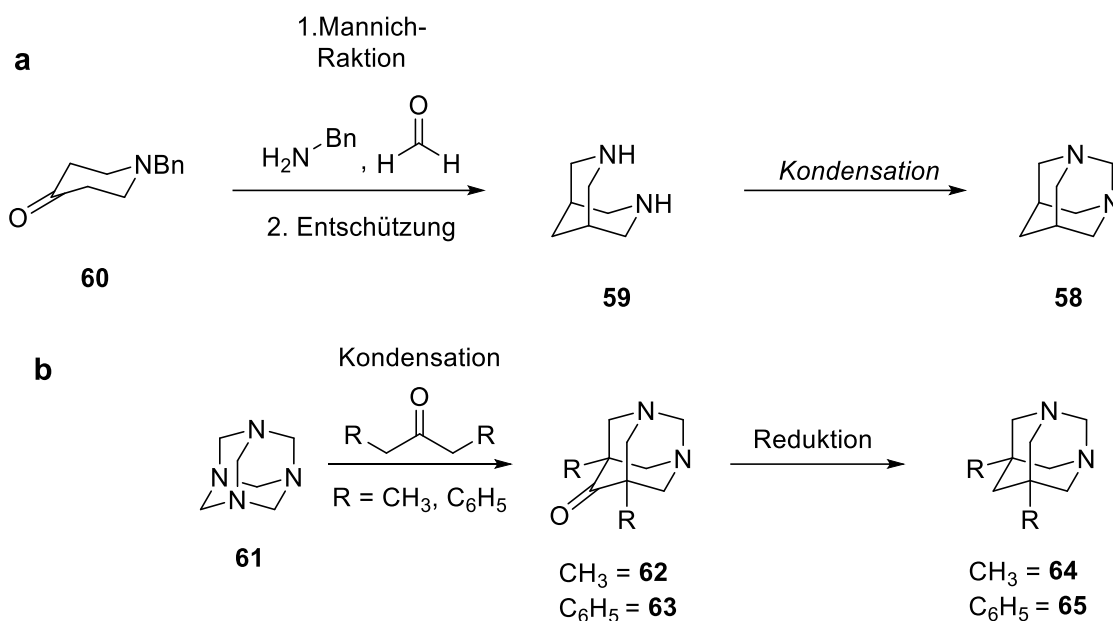
Die Synthese von 2-Azaadamantan (**52**) gelang als erstes Anfang 1960 ausgehend von dem bicyclischen Biketon **53**. Der Schlüsselschritt ist die reduktive Aminierung mittels Ammoniak und Wasserstoff, wodurch der Ringschluss zu **54** vollführt wurde. Anschließende Desoxygenierung lieferte 2-Azaadamantan (**52**).^[125] Das geschützte bicyclische Amin **55** konnte über fünf Stufen aus der Carbonsäurevorstufe **56** erhalten werden. Anschließende Epoxidierung gefolgt von einer N-Alkylierung führte zu einem Ringschluss wodurch das 2-Azaadamantanderivat **57** erhalten wurde.^[126] Eine weitere Strategie zur Synthese von 2-Azaadamantanen (**52**) nutzt die CURTIUS-Umlagerung, wobei das geschützte bicyclische Amin **55** in nur einer Synthesestufe aus der entsprechenden Carbonsäure **56** erhalten wurde. Anschließende Entschützung desamins gefolgt von der intramolekularen Hydroaminierung liefert den Ringschluss und Bildung von 2-Azaadamantan (**52**).^[127]



Schema 13: Verschiedene Varianten (**a**^[125], **b**^[126], und **c**^[127]) zur Synthese von 2-Azaadamantan (**52**). Der Schlüsselschritt für den Ringschluss ist *kursiv* geschrieben.

1.5.3 Aufbau von 1,3-Diazaadamantanen

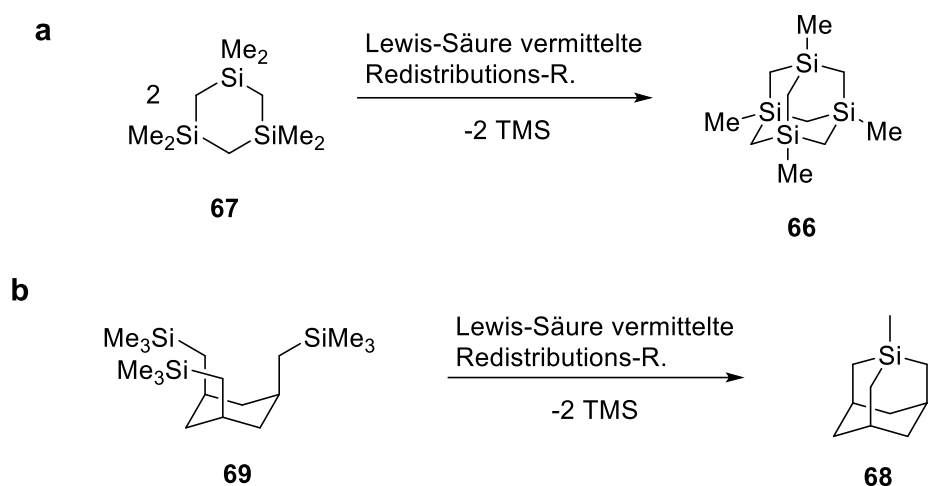
Die Synthese des 1,3-Diazaadamantans (**58**) gelang Mitte der 1950 Jahre mit dem Ringschluss des Bispidins **59** in einer Kondensationsreaktion mit Formaldehyd.^[128] Die Bildung des Bispidins **59** wurde über die Jahre entwickelt, sodass nun in einem Schritt ausgehend von 1-Benzylpiperidin-4-on (**60**) über eine zweifache MANNICH-Reaktion das bicyclische Ringsystem aufgebaut werden konnte.^[129] Eine weitere Strategie der 1,3-Diazaadamantansynthese nutzt die adamantanartige Struktur des Hexamethyltetraamins (**61**), welches in einer Kondensationsreaktion mit 3-Pentanonderivaten zu 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamant-4-on (**62**) und 5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamant-4-on (**63**) umgesetzt wurde. Die anschließende Reduktion lieferte die 1,3-Diazaadamantane **64** und **65**.^[120]



Schema 14: a) Synthese von 1,3-Diazaadamantan (**58**).^[129] b) Synthese alkylierter und phenylierter 1,3-Diazaadamantane **64** und **65**.^[120] Der Schlüsselschritt für den Ringschluss ist *kursiv* geschrieben.

1.5.4 Synthese von Silaadamantanen

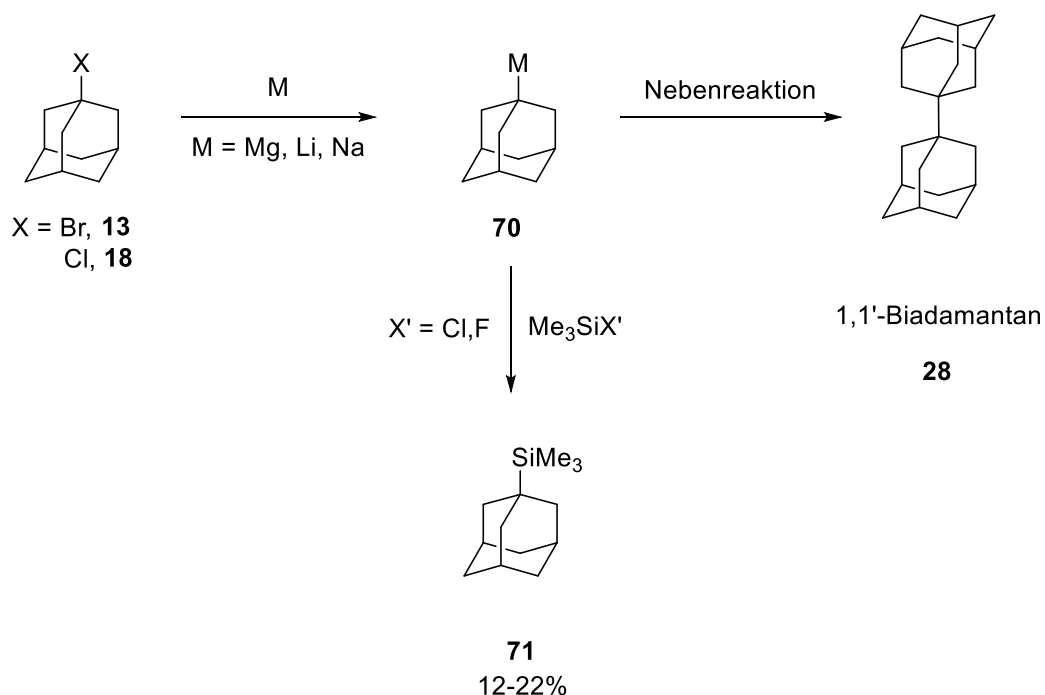
Im Gegensatz zu den Azaadamantanen sind Silaadamantane weniger untersucht worden. Es gibt lediglich Synthesemethoden zur Herstellung von Mono- und Tetrasilaadamantanen. 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrasilaadamantan (**66**) wurde Anfang der 1970 zunächst in einer Pyrolysereaktion aus TMS und TMSCl hergestellt.^[130] LEWIS-Säure vermittelte Redistributionsreaktionen bieten zudem eine weitere Methode, um Silaadamantane aufzubauen. So konnte 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrasilaadamantan (**66**) ausgehend von 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,3,5-trisilinan (**67**) in einer Redistributionsreaktion unter Freisetzung von TMS hergestellt werden (**Schema 15a**).^[131] Die Synthese von dem Monosilaadamantan **68** nutzt die gleiche Synthesestrategie. Der Ringschluss von 1-Methylsilaadamantan (**68**) findet auch über die LEWIS-Säure vermittelte Redistributionsreaktion ausgehend von cis-1,3,5-Tris((trimethylsilyl)methyl)cyclohexan (**69**) unter Freisetzung von TMS statt (**Schema 15b**).^[132,133]



Schema 15: a) Synthese von 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantan (**66**).^[131] b) Synthese von 1-Methyl-1-siladamantan (**68**).^[132,133]

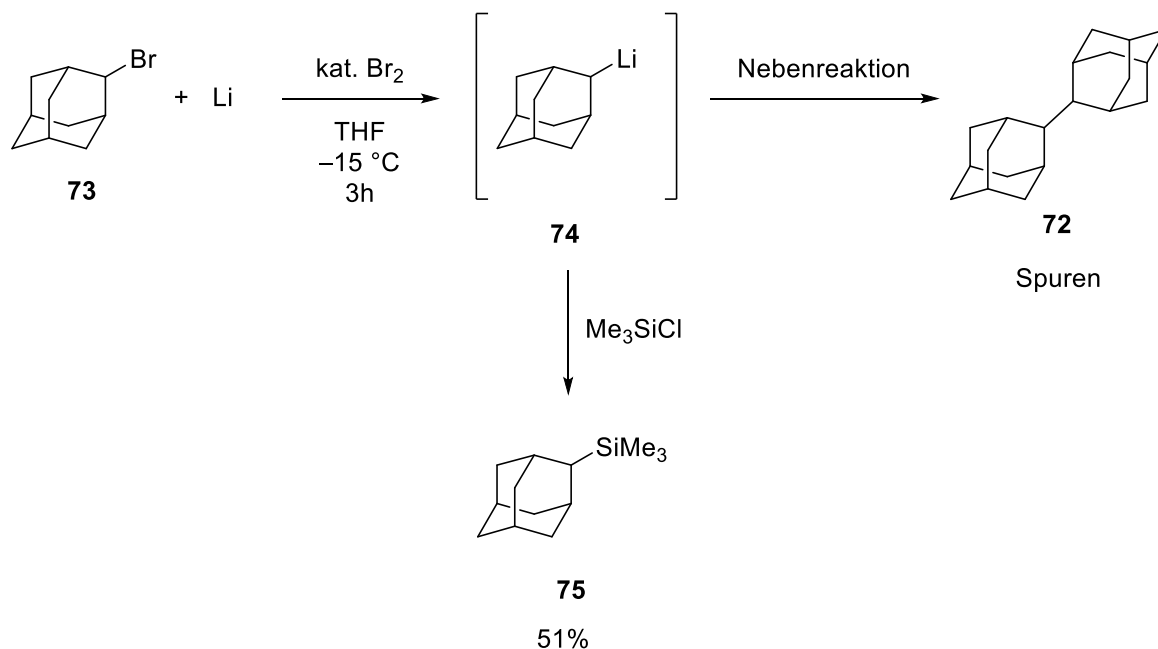
1.5.5 Silylierung des Adamantangerüsts

Darüber hinaus ist die Silylierung des Adamantangerüsts nur wenig erforscht. Eine der wenigen Silylierungsmethoden nutzt die Metallierung (**Kapitel 1.4.4**) halogenhaltiger Adamantane, z.B. von **13** und **18** zu **70**, welche anschließend mit Siliciumelektrophilen wie TMSCl umgesetzt wurden. Der Nachteil bei der Metallierung war, dass beim Elektronentransferprozess entstehende Adamantanradikale rekombinieren können und 1,1'-Biadamantan (**28**) als Nebenprodukt gebildet wurde (**Schema 9c**).^[105,106] Daher konnte 1-Trimethylsilyladamantan (**71**) in nur geringen Ausbeuten erhalten werden.^[134,135]



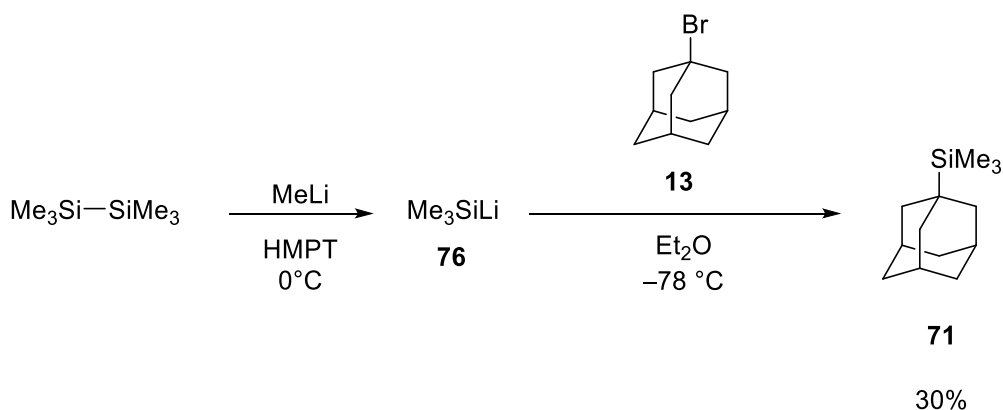
Schema 16: Synthese von 1-Trimethylsilyladamantan (**71**) ausgehend von halogenierten Adamantanen mit Siliciumelektrophilen.^[134,135]

Sekundäre Halogenadamantane neigen bei dem Metallierungsprozess weniger zur Dimerisierung **72**. Bei der Reaktion von 2-Bromadamantan (**73**) wurde das *in situ* erzeugte 2-Lithiumadamantan (**74**) mit TMS-Cl umgesetzt, wodurch das 2-Trimethylsilyladamantan (**75**) in einer Ausbeute von 51% erhalten wurde.^[136]



Schema 17: Synthese von 2-Trimethylsilyladamantan (**75**) ausgehend von 2-Bromadamantan (**73**) mit Siliciumelektrophilen.^[136]

Ein weitere Möglichkeit Silicium direkt an das Adamantangerüst zu binden, liefert die Reaktion von Siliciumnucleophilen wie Lithiumtrimethylsilan (**76**) mit 1-Bromadamantan (**13**). Der große Nachteil an dieser Synthese ist der Einsatz des stark karzinogenen Lösungsmittels Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), welches zur Stabilisierung der negativ geladenen Siliciumspezies eingesetzt wird. Nichtsdestotrotz konnte 1-Trimethylsilyladamantan (**71**) bei der Reaktionsführung mit einer Ausbeute von 30% erhalten werden.^[137]



Schema 18: Synthese von 1-Trimethylsilyladamantan (**71**) ausgehend von 1-Bromadamantan (**13**) mit Siliciumnucleophilen.^[137]

1.6 Diamantoide als Kristallisationskeime für das Diamantwachstum

Pyrolysestudien haben gezeigt, dass kleinere Diamantoide als Wachstumskeime für größere Diamantoide in Gegenwart einer weiteren reaktiven Kohlenstoffquelle eingesetzt werden können (**Kapitel 1.3.3**) In dem radikalischen Prozess werden zum Wachstum der Diamantoide höchstwahrscheinlich nur die C–H-Bindungen der Diamantoidoberfläche aktiviert, und durch neue C–C-Bindungen ersetzt. Bei dem CVD-Verfahren zur Herstellung von Diamanten sind auch nur die Bindungen an der Oberfläche des Diamantfilms an Bindungsbrüchen sowie an Bindungsbildungen beteiligt. Aus diesem Grund sah man ein großes Potenzial Diamantoide als Wachstumskeime für die Diamantsynthese nun auf den CVD-Prozess zur Synthese von Diamantfilmen zu übertragen.^[44,89]

Diamantoide wie Adamantan (**Ad**), welche zunächst über reine Physisorption auf Saphir-Substrate^[138] sowie Silicium-Substrate^[139] angelagert wurden, führten folglich zu einer gesteigerten Bildung von Diamant. Die Isolierung des Pentamantanisomers (**5d**) aus dem Rohöl sowie dessen selektive Funktionalisierung an der Kopfposition des Moleküls mit einer Phosphorylgruppe **77** eröffnete zudem die Möglichkeit der kovalenten Anbindung des Diamantoids an die sauerstoffhaltige Oberfläche des Substrats, wodurch eine stabilere Monoschicht gebildet wurde.^[140] Zudem wurde gezeigt, dass die Wachstumskeime trotz der harschen Bedingungen des Plasmas aufgrund der starken P–O-Bindung als Schicht auf dem Substrat erhalten bleiben, wodurch in dem keimgesteuerten CVD-Wachstumsprozess mikroskopische Diamanten in guter Qualität erhalten wurden.

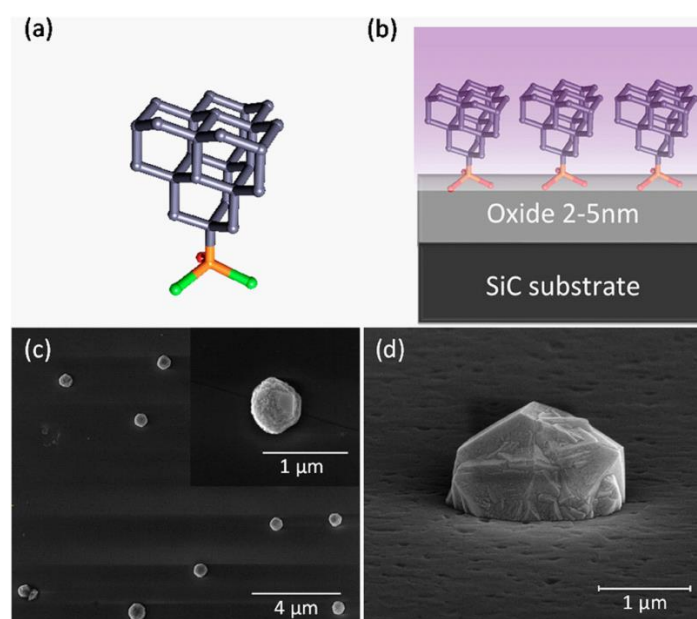


Abbildung 7: a) Molekulare Struktur von 7-Dichlorphosphoryl[1(2,3)4]-pentamantan (**77**). b) Schema von 7-Dichlorphosphoryl [1(2,3)4]-pentamantan (**77**) auf einer Oxidschicht auf dem SiC-Substrat. c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (eng. scanning electron microscope, SEM) von

Nanodiamanten mit einem Durchmesser von 500 nm, die auf einem 4H-SiC-Substrat gezüchtet wurden. d) SEM eines Mikrodiamanten auf einem 3C-SiC-Substrat. Gedruckt mit Erlaubnis von.^[44] Copyright (2015) American Chemical Society.

Auch in der HPHT-Synthese wurden nun diamantoide Moleküle für das Wachstum von Diamanten eingesetzt. Hierbei wurde der Zugang künstlich synthetisierter Polymere in Form von Poly(1-Vinyladamantan) (**33**)^[110] und der Heteroadamantane 1-Adamantylamin (**23**)^[141] und 2-Azaadamantanhydrochlorid (**77**)^[142] genutzt, um bei milden Bedingungen ($T = 275\text{--}400\text{ °C}$, $p = 7\text{--}10\text{ GPa}$) Diamantoide in Gegenwart von reaktiven Kohlenwasserstoffen zu Nanodiamanten umzusetzen. Jedoch müssen diese Ergebnisse mit Vorsicht betrachtet werden, da das hergestellte Material im Hochtemperatur-Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vermessen wurde und erst durch diese Behandlung Nanodiamanten sichtbar wurden. Bekannterweise lassen sich graphitähnliche Kohlenstoff-Zwiebeln (engl.: carbon-onions) bei Temperaturen um die 700 °C und unter Elektronenbestrahlung in Diamant umwandeln.^[143] Es ist daher nicht eindeutig nachweisbar, dass die Bildung der Diamanten im HPHT-Verfahren und nicht erst durch die hochenergetische Elektronenbestrahlung erzeugt wurde. Ungeachtet dessen wurde vor kurzem aus reinem Adamantan (**Ad**) in der HPHT-Synthese bei Drücken von 9 GPa und Temperaturen $>1300\text{ °C}$ Diamant hergestellt.^[144] Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass bei der Verwendung halogener Adamantane wie 1,3-Dibromadamantan (**13**) und 1-Chloradamantan (**18**) die Synthesetemperatur sogar bis auf 700 °C bei einem statischen Druck von 8 GPa herabgesenkt werden konnte.^[145,146] Es deutet daher vieles darauf hin, dass Diamantoide auch im HPHT-Verfahren das Wachstum von Diamanten begünstigen. Ob bei dem Prozess die Diamantoide als Keime stabil bleiben, ist jedoch noch unklar.

1.7 Motivation und Zielsetzung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben haben Nanodiamanten ein immenses Potenzial in verschiedenen Anwendungsbereichen wie der Quanteninformationsverarbeitung^[147], der Nanosensorik^[28–30] und der Bildgebung^[35] in biologischen Systemen. Besonders haben sich NV-Zentren in vielen Anwendungen etabliert. Das NV-Zentrum besitzt eine scharfe optische Null-Phononen-Linie ($\lambda = 637\text{ nm}$), welche trotz intensiver und dauerhafter Bestrahlung photostabil ist und erst unter extremen Bedingungen bleicht.^[46] Darüber hinaus haben NV-Zentren die besondere Eigenschaft der spinabhängigen Photolumineszenz, wodurch äußere Stimuli wie Temperatur,^[18] magnetische und elektrische Felder^[19–23] detektiert werden können. Es besteht daher die begründete Aussicht, dass Nanodiamanten als Sensoren in Biosystemen die äußere Umgebung bis auf einzelne Moleküle darzustellen vermögen. Hierfür wird jedoch ein klar definierter standardisierter Nanodiamant hinsichtlich der Lokalisation der atomaren Defekte, der Kristallinität, der Größe und Geometrie benötigt.^[35]

Den Zugang zu hochwertigen Nanodiamanten erhält man, indem mikroskopische monokristalline Nanodiamanten hochenergetisch gemahlen werden. Des Weiteren können Nanodiamanten auch direkt über eine Vielzahl von Methoden hergestellt werden. Hierzu gehören zum Beispiel Detonationstechniken,^[5] Laserablationsmethoden,^[36] Chlorierung von Carbiden^[37] und Ionenbestrahlung von Graphit.^[38] Aber sowohl bei der „top-down“- als auch bei der „bottom-up“-Methode fehlt die nötige Präzision zu unimolekularen Nanodiamanten. Wirft man zudem einen Blick auf die organische Chemie, bestand auch hier das Bestreben nach der Synthese definierter Nanodiamanten bzw. Diamantoide. Durch organische LEWIS-Säure-vermittelte Umlagerungsreaktionen gelang der Zugang von Adamantan (**Ad**)^[56] und größeren Diamantoiden (Diamantan (**2**),^[57] Triamantan (**3**)^[59] sowie anti-Tetramantan (**4a**)^[60,72]). Größere Diamantoide als Tetramantan konnten nach dem heutigen Stand des Wissens bei diesen milden Bedingungen bisher nicht synthetisiert werden, da bei den Umlagerungsreaktionen eine Vielzahl an potenziellen Intermediaten entstehen, wodurch die Synthese des gewünschten Produkts erschwert wurde.^[74] Der Zugang zu höheren Diamantoiden gelang lediglich durch Aufreinigung von Rohölgemischen mittels HPLC.^[62]

Des Weiteren wurde die Entstehung der Diamantoide im Rohöl neben den bekannten carbokationischen Umlagerungsreaktionen auch auf radikalische Prozesse zurückgeführt. Dieses Potenzial wurde dahingehend erkannt, dass Diamantoide als Keime für das Wachstum von Diamanten eingesetzt wurden. Das Wachstum von Diamanten wurde ausgehend von präzisen molekularen Diamantoiden zuerst in CVD-Prozessen, kürzlich aber auch verstärkt in HPHT-Verfahren untersucht. Das HPHT-Verfahren hat im Gegensatz zum CVD-Verfahren den Vorteil, dass theoretisch jeder Nanodiamant ausgehend von einem Diamantoidmolekül als dreidimensionaler sphärischer Partikel wachsen kann.

Mein Ziel war es zum einen ausgehend von dem einfachsten Diamantoid, dem Adamantan (**Ad**), Vorläuferstrukturen für das Diamantwachstum zu synthetisieren, welche präzise lokalisierte atomare Defekte (Heteroatome als Substitutionsdefekte) enthalten sollten. Molekulare Kristallisationskeime sollten dem präzisen Platzieren unterschiedlicher Defekte (in dieser Arbeit: Silicium und Stickstoff) im Zentrum des Diamanten dienen. Hypothetisch gesehen, erfolgt das Wachstum ausgehend von einem Diamantoid in Gegenwart einer Kohlenstoffquelle, indem die weniger stabile Kohlenstoffquelle unter diesen Bedingungen reaktive Intermediate bildet und mit dem Wachstumskeim reagiert. Die Ansprüche an die Wachstumskeime waren daher, dass diese während des HPHT-Prozesses intakt bleiben und die Struktur für das Wachstum vorgeben. Zur Überprüfung dieser Hypothese eigneten sich Pyrolysestudien, welche bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken durchgeführt werden können, um die Stabilität der Keime und der Kohlenstoffquellen zu bestimmen. In dieser Arbeit sollte der Start des Wachstums anhand verschiedener Keime sowie Kohlenstoffquellen auf molekularer Ebene betrachtet werden. Üblicherweise wird das Ausgangsgemisch aus zwei

Komponenten, dem Wachstumskeim und der Kohlenstoffquelle, zusammengesetzt. Ein weiteres Ziel war es daher, zur Vereinfachung des Systems die zwei Komponenten in einem Makromolekül miteinander zu verbinden. Das Polymer sollte demnach strukturell aus zwei Blöcken aufgebaut werden. Der eine Block besteht aus einer Adamantaneinheit (**Ad**) und der andere Block aus einer längenvariablen Alkyleinheit, wodurch das Verhältnis zwischen Wachstumskeim und Kohlenstoffquelle eingestellt werden kann. Die strukturelle Analyse der Feststoffe sollte zudem Auskunft darüber geben, welche Anordnung die Adamantaneinheiten im Kristall haben. Darüber hinaus sollte das Polymer hinsichtlich seines Zersetzungsverhaltens untersucht werden, um auch hier Rückschlüsse auf dessen Einsetzbarkeit für die Synthese von Diamanten zu gewinnen.

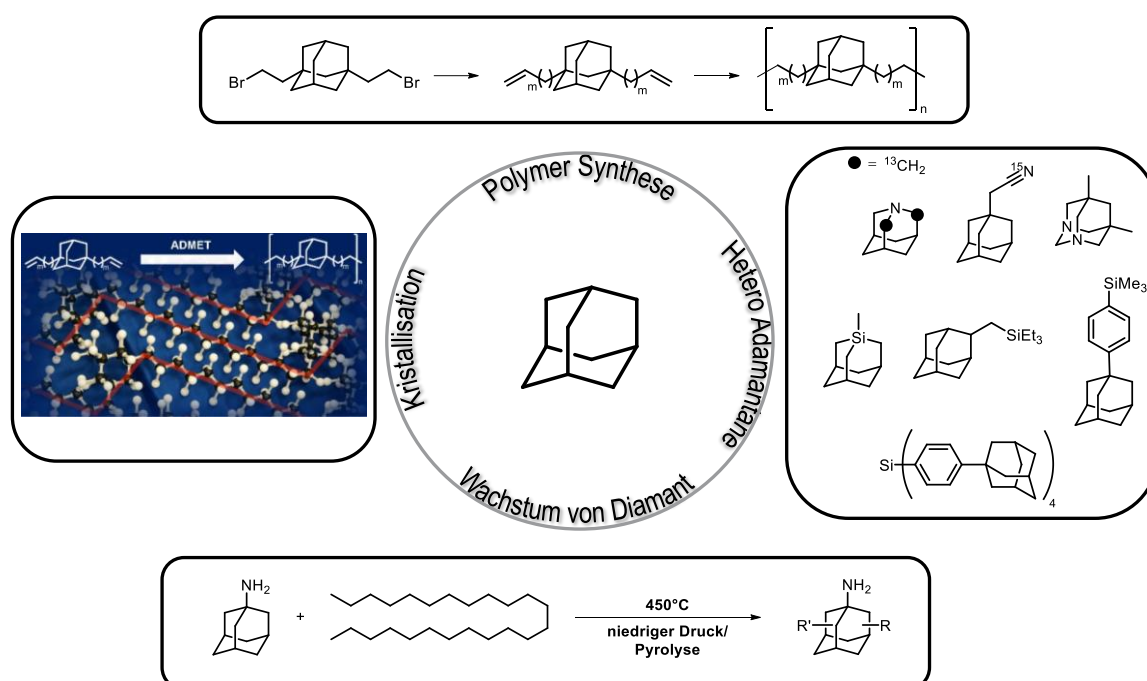


Abbildung 8: Motivation: Synthese von Sila- und Azaadamantanen als potenzielle Keime für die Diamantsynthese (rechts). Synthese verschiedener Poly(1,3-Adamantylalkylene) (**1,3-P-Ad**) und deren thermische Charakterisierung (oben/links). Pyrolysestudien zur Analyse des Diamantwachstums (unten). Gedruckt mit Erlaubnis von.^[148] Copyright (2019) American Chemical Society

2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

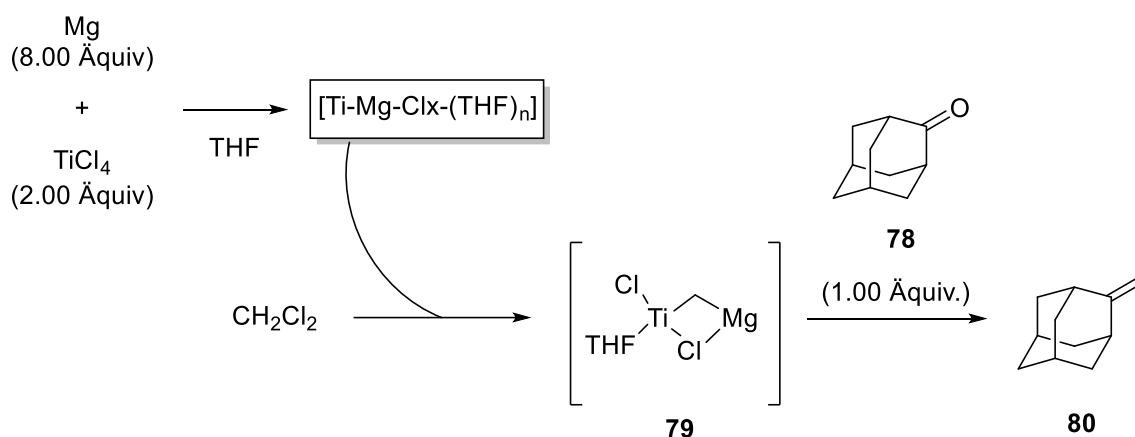
2.1 Synthese von Sila- und Azaadamantanen

Kristallisationskeime können den präzisen Aufbau sowie das Wachstum von Kristallen begünstigen. Ein bekanntes Beispiel ist die Kristallisation von Wasser. Die Zugabe eines Impfkristalls initiiert die Kristallisation des Wassers schon ab einer Temperatur von 0 °C, womit die Aktivierungsenergie zur Kristallisation gesenkt wird. Dies ist nur eines von vielen Beispielen in denen Keime die Kristallisation begünstigen. Mittlerweile werden Diamantoide auch als Wachstumskeime in CVD- sowie in HPHT-Verfahren zur Synthese von Diamanten eingesetzt, wodurch zum Beispiel in dem HPHT-Verfahren die Synthesetemperatur gesenkt werden konnte. (**Kapitel 1.6**) Jedoch ist der keimgesteuerte Wachstumsprozess ausgehend von Heterodiamantoiden nahezu unerforscht. Es besteht daher immer noch ein großer Bedarf nach maßgeschneiderten defekthaltigen Diamantoiden, um letztendlich die magnetooptischen Eigenschaften der gebildeten Nanodiamanten präzise einzustellen. Zum einen ist die Modifikation siliciumhaltiger Diamantoide von großer Bedeutung, bei denen wir zum Beispiel das Verhältnis und die räumlichen Abstände zwischen Defektatomen innerhalb des Moleküls anpassen wollten. Der Zugang von 1,3-Diaza-Adamantanderivaten sowie markierten ¹³C- sowie ¹⁵N-Azaadamantanen eröffnet zudem die Tür zu Auslesesystemen, welche wie ein "Reportermolekül" agieren könnten.

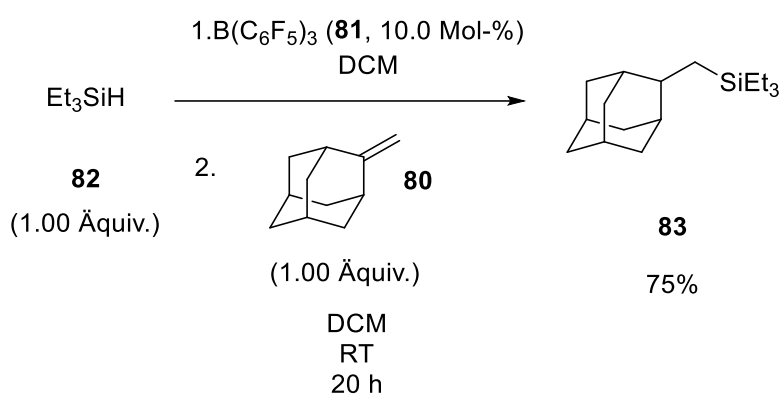
2.1.1 Synthese von Siladamantanen

Da die in der Literatur beschriebenen Synthesen zur Bildung von Silicium-Adamantanderivate sehr limitiert sind und die Derivate in nur geringen Ausbeuten erhalten wurden, war es unser Ziel neue Synthesestrategien zu entwickeln, um effizient Siladamantane herzustellen. Das Konzept war es, kohlenwasserstoffhaltige Abstandseinheiten zwischen Adamantan (Keim) und Silicium (Defekt) einzubauen, um damit einen besseren Zugang zu Silicium-Adamantanderivaten zu erhalten.

Es erschien zum einen die Olefinierung von 2-Adamantanon (**78**) erfolgversprechend, um im Weiteren durch Hydrosilylierungen das Siliciumatom einzuführen. Diese Strategie bietet die Möglichkeit, verschiedene Silansubstituenten an das Adamantangerüst zu binden. Wir nutzten die TEBBE-artige Olefinierung,^[149] wobei die CH₂-Gruppe des Dichlormethans zunächst in den bimetallischen Mg-Ti Komplex **79**^[150,151] insertiert und 2-Adamantanon (**78**) bei Zugabe olefiniert wurde **80**. Anschließende Trispentafluorphenylboran (**81**) katalysierte Hydrosilylierung des Olefins **80** mit Triethylsilan (**82**) lieferte das Silan **83** mit einem CH₂-Einheit zwischen dem Keim und dem Defekt. Die hier dargestellte Hydrosilylierung von 2-Adamantanon (**78**) stellt eine neue Synthesemethode zur Darstellung neuer Silicium-Adamantanderivate dar.

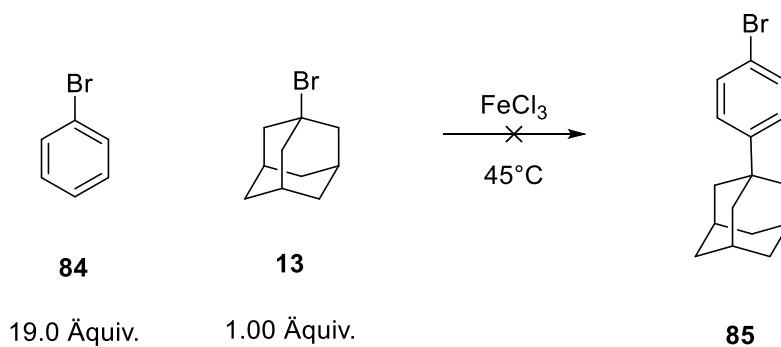


Schema 19: TEBBE-artige Olefinierung von 2-Adamantanon (**78**) zur Synthese des Olefins **80**.



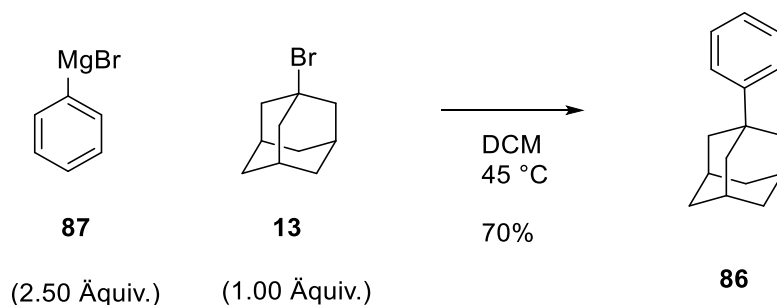
Schema 20: Tris(pentafluorophenyl)boran (**81**) katalysierte Hydrosilylierung des Olefins **80** zur Synthese des Silans **83**.

Des Weiteren ist das Einfügen einer Phenylgruppe auch äußerst attraktiv, da diese gut zugänglich und vielseitig funktionalisierbar ist. Zunächst wurde in einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von 1-Brombenzol (**84**) mit 1-Bromadamantan (**13**) versucht, 1-(4-Bromphenyl)adamantan (**86**) zu synthetisieren. Das Synthesevorhaben scheiterte aber, da 1-Bromadamantan (**13**) mehrfach alkyliert wurde.



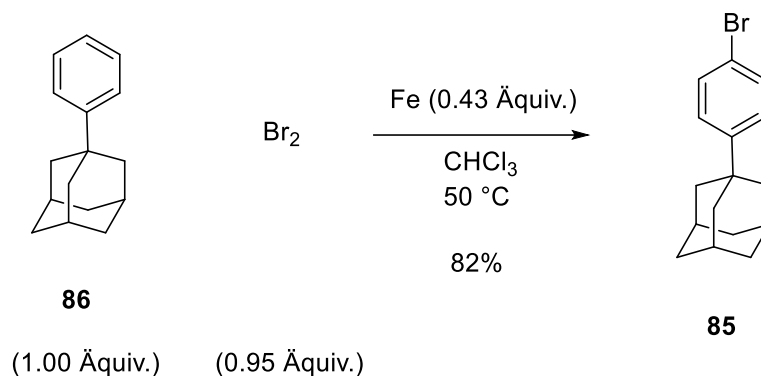
Schema 21: Gescheitertes Synthesevorhaben von 1-(4-Bromphenyl)adamantan (**85**) über FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung.

Deswegen wurde versucht, in einer Zweistufensynthese über 1-Phenyladamantan (**86**) und anschließender selektiver Bromierung das gewünschte 1-(4-Bromphenyl)adamantan (**85**) zu erhalten. Nach einer Vorschrift von ISHIZONE und Mitarbeiter wurde Phenylmagnesiumbromid (**87**) in der nukleophilen Reaktion mit 1-Bromadamantan (**13**) zu 1-Phenyladamantan (**86**) umgesetzt.^[152]



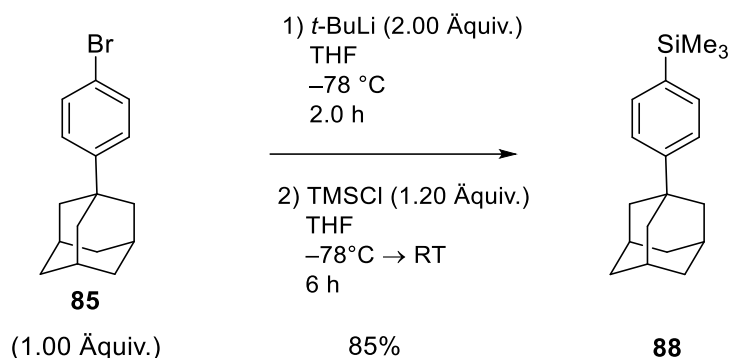
Schema 22: Synthese von 1-Phenyladamantan (**86**).

In Anlehnung an eine Vorschrift von Wang und Mitarbeiter^[153] wurde 1-Phenyladamantan (**86**) nun im nächsten Schritt mit Brom und Eisenspäne, wobei *in situ* die LEWIS-SÄURE FeBr₃ gebildet wurde, selektiv in der *para*-Position bromiert, wodurch 1-(4-Bromphenyl)adamantan (**85**) erhalten wurde. Die bromierte Spezies **85** bietet nun einen attraktiven Baustein für weitere Funktionalisierungen.



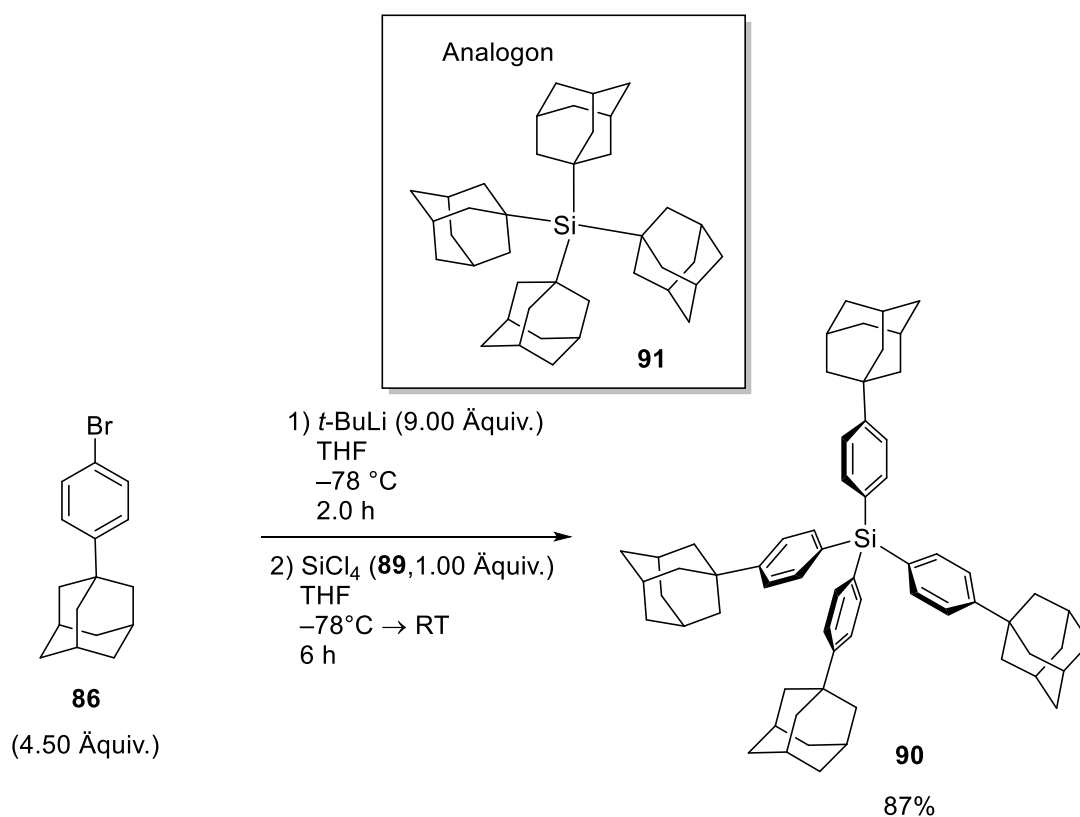
Schema 23: Bromierung von 1-Phenyladamantan (**86**) zur Synthese von 1-(4-Bromphenyl)adamantan (**85**).

Die Lithiierung von Brombenzolderivaten ist eine herkömmliche Methode, um elektronenreiche Spezies zu generieren, welche mit elektrophilen Reagenzien wie Chlorsilane nahezu quantitativ umsetzbar sind. Wir nutzten diese Methode, um Silicium-Adamantanderivate mit Phenylabstandshaltern auf einem neuen Syntheseweg herzustellen. Zunächst wurde 1-(4-Bromphenyl)adamantan (**85**) mit *t*-BuLi lithiiert und die *in situ* erzeugte Spezies mit TMSCl umgesetzt, wodurch 4-(Adamantant-1-yl)phenyl)trimethylsilan (**88**) erhalten wurde.



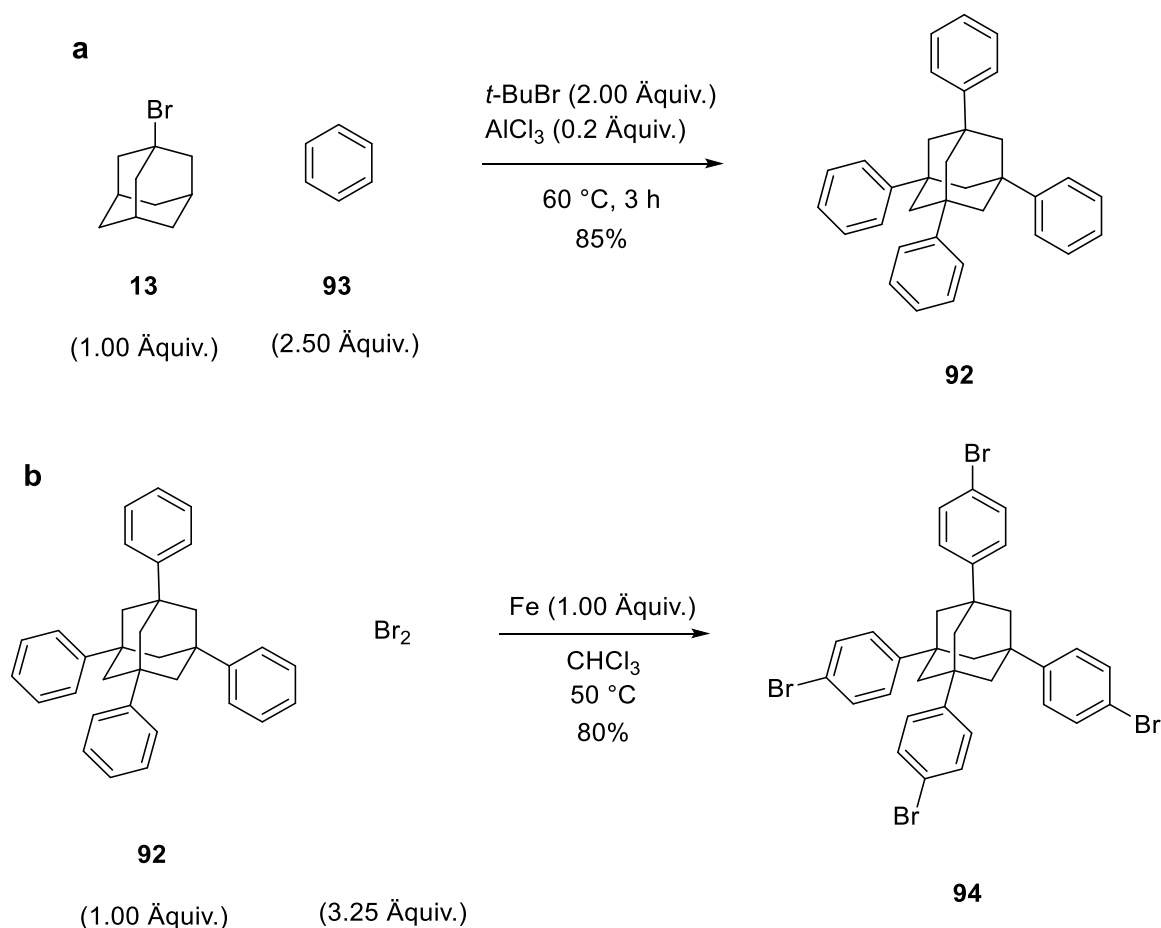
Schema 24: Synthese von 4-(Adamantan-1-yl)phenyltrimethylsilan (**88**).

Nach ähnlicher Synthesemethode wurde durch die vierfache Addition der lithiierten Adamantylbenzol-Spezies an das Tetrachlorsilan (**89**) das dendritische Tetrakis(4-(adamantan-1-yl)phenyl)silan (**90**) erzeugt. Auch hier bietet die Phenylgruppe den Zugang zu neuen Silicium-Adamantanderivaten. Tetrakis(4-(adamantan-1-yl)phenyl)silan (**90**) ist strukturell mit Tetra(adamant-1-yl)silan (**91**) verwandt. Die Synthese des Tetra(adamant-1-yl)silans (**91**) ist bis heute wahrscheinlich aufgrund der sterisch anspruchsvollen Adamantylgruppen nicht gelungen. Erst unsere Synthesestrategie ermöglichte den unkomplizierten Zugang zum vierfach adamantylierten Silan **90**.



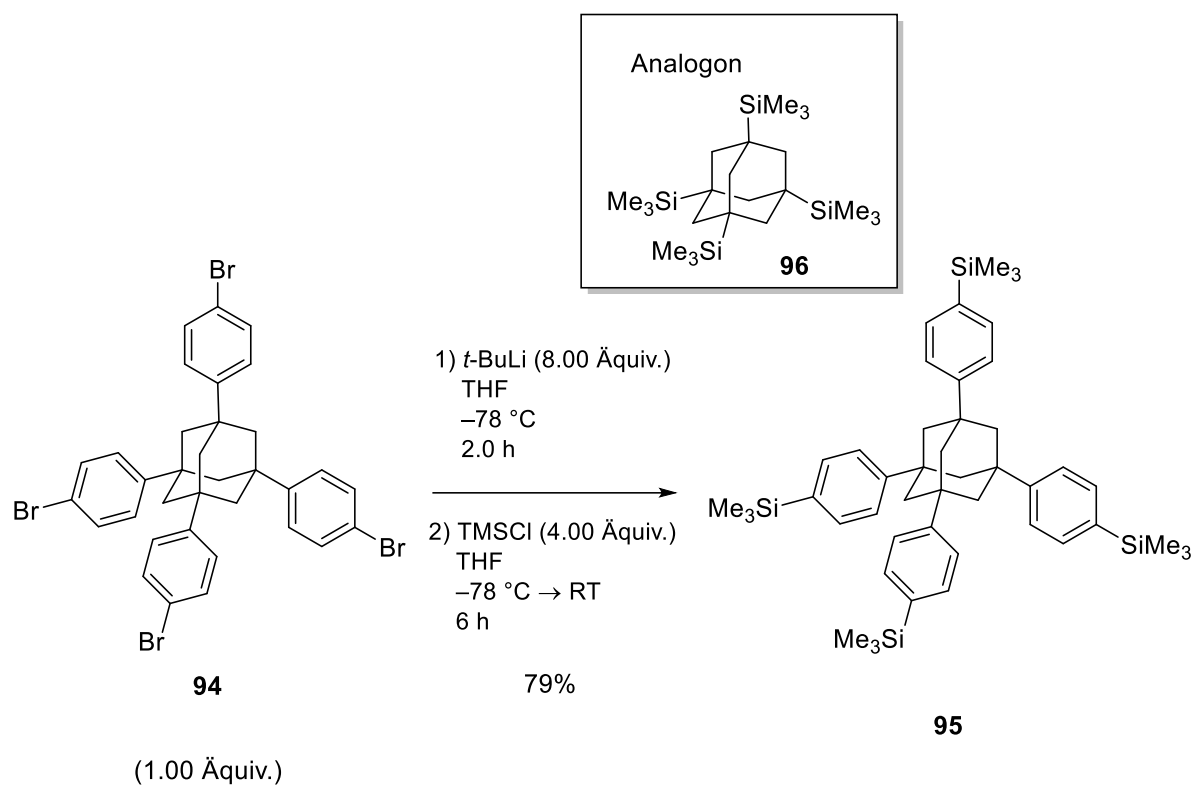
Schema 25: Synthese von Tetrakis(4-(adamantan-1-yl)phenyl)silan (**90**). Durch das Einfügen der Phenylgruppe wird der Zugang zum vierfach adamantylierten Silan ermöglicht

Nach der Vorschrift von KRISHNA und Mitarbeitern gelang die Synthese von 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan (**92**) in der FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von Benzol (**93**) mit 1-Bromadamantan (**13**).^[154] Die vierfach phenylierte Adamantanverbindung wurde anschließend wie zuvor beschrieben mit Brom und Eisenpulver zu dem gewünschten Produkt 1,3,5,7-Tetrakis(4-bromphenyl)adamantan (**94**) umgesetzt.



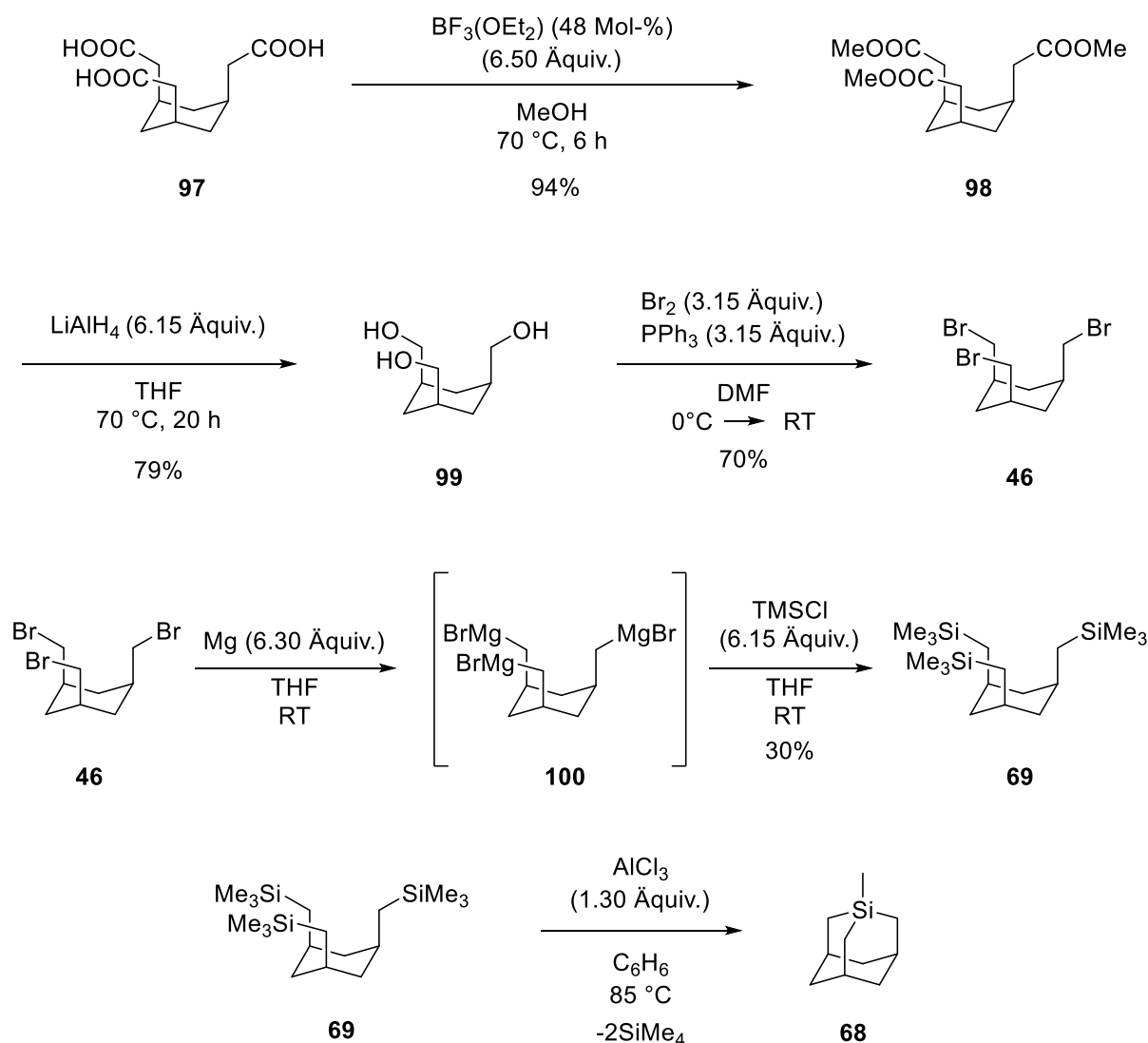
Schema 26: a) FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von Benzol (**93**) mit 1-Bromadamantan (**13**) zur Synthese von 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan (**92**). b) Anschließende Bromierung von 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan (**92**) zur Synthese von 1,3,5,7-Tetrakis(4-bromphenyl)adamantan (**94**).

Die anschließende Lithierung des Tetrabromids **94** nach etablierter Synthesemethode gefolgt von der Zugabe von TMSCl führte zu der vierfach silylierten Adamantylspezies **95**. Abermals bieten die Phenylgruppen den Zugang zu neuen Silicium-Adamantanderivaten. Das synthetisierte 1,3,5,7-Tetrakis(4-(trimethylsilyl)phenyl)adamantan (**95**), welches mit den Phenylgruppen die vier Silane (Defekt) und den Adamantankern (Keim) überbrückt, kann strukturell als Analogon zu 1,3,5,7-Tetrakis(trimethylsilyl)adamantan (**96**) eingeordnet werden. Der Zugang von 1,3,5,7-Tetrakis(trimethylsilyl)adamantan (**96**) ist nach unserem Kenntnisstand bis heute nicht gelungen, da schon die einfache Silylierung von Adamantan in nur geringer Ausbeute vollführt wurde.



Schema 27: Synthese von 1,3,5,7-Tetrakis(4-(trimethylsilyl)phenyl)adamantan (**95**).

Des Weiteren nutzten wir das etablierte Syntheseprotokoll von BOUDJOUK und Mitarbeiter, um ein Siliciumatom in das Adamantangerüst einzubauen (**Schema 15**).^[132,133] Die Tricarbonsäure **97** wurde verestert und anschließend wurde der Triester **98** mit LiAlH₄ zum Triol **99** reduziert. Das Triol **99** wurde mit Bromwasserstoff zum Tribromid **46** bromiert. Anschließend wurde mit aktivierter Magnesiumspäne aus dem Tribromid **46** der Trimagnesiumbromidgrignard **100** erzeugt, welcher mit TMSCl zu dem Trisilan **69** überführt wurde. Der Schlüsselschritt zur Synthese des Siladamantans **68** ist die LEWIS-Säure vermittelte Redistributionsreaktion. Hierzu wurde das Trisilan **69** mit der LEWIS-Säure AlCl₃ unter Freisetzung von TMS in das 1-Methylsilaadamantan (**68**) überführt.



Schema 28: Mehrstufige Syntheseroute zur Darstellung von 1-Methylsilaadamantan (**68**).

In der Abbildung wurden die Silicium-Adamantanderivate (**68**, **83**, **88**, **90** und **95**) zusammengefasst. Wir nutzten die Vorschrift von BOUDJOUK und Mitarbeitern um 1-Methylsilaadamantan (**68**) zu synthetisieren. Für die Darstellung von ((Adamantant-1-yl)phenyl)trimethylsilan (**88**) wurde ein neuer Syntheseweg entwickelt, indem die lithiierte Adamantylbenzol-Spezies mit TMSCl umgesetzt wurde. Dieser Syntheseweg wurde auch genutzt, um neuartige Silicium-Adamantanderivate **90** und **95** mit Phenylabstandshaltern zu synthetisieren. Darüber hinaus bietet die Hydrosilylierung von 2-Adamantanon (**78**), in der wir beispielhaft ((Adamant-2-yl)methyl)triethylsilan (**83**) synthetisierten, einen Zugang zu neuen Silicium-Adamantanderivaten mit CH_2 -Abstandshaltern.

Adamantan hat die Funktion eines Kristallisationskeims und die Siliciumspezies dient als Defekt für die spätere Diamantsynthese. Bei 1-Methylsilaadamantan (**68**) ist die Siliciumeinheit in den Adamantankäfig mit eingebaut. Das Verhältnis von Adamantan (Keim) zu Silicium (Defekt) beträgt 1 zu 1. Dieses Verhältnis besteht auch bei den beiden Silanen ((Adamant-2-

yl)methyl)triethylsilan (**83**) und ((Adamantant-1-yl)phenyl)trimethylsilan (**88**). Im Gegensatz zu **68** sind die Siliciumeinheiten außerhalb des Käfigs gebunden. Für Tetrakis(4-(adamantan-1-yl)phenyl)silan (**90**) wurde die Anzahl der Adamantanfunktionen gegenüber der Siliciumeinheit auf 4 zu 1 erhöht. In der Diamantsynthese könnte eine erhöhte Anzahl der Kristallisationskeime auch das Diamantwachstum begünstigen. Im Vergleich dazu hat 1,3,5,7-Tetrakis(4-(trimethylsilyl)phenyl)adamantan (**95**) ein umgekehrtes Verhältnis von Adamantaneinheiten zu Siliciumfunktionen (1:4). Hierbei könnte eine erhöhte Anzahl von Defekten die Bildung von Silicium-Farbzentren begünstigen. Das starre Gerüst fixiert die Siliciumeinheiten in den genauen Positionen, welche bei Erhalt des Moleküls im Diamanten definierte Defektabstände erzeugen könnte.

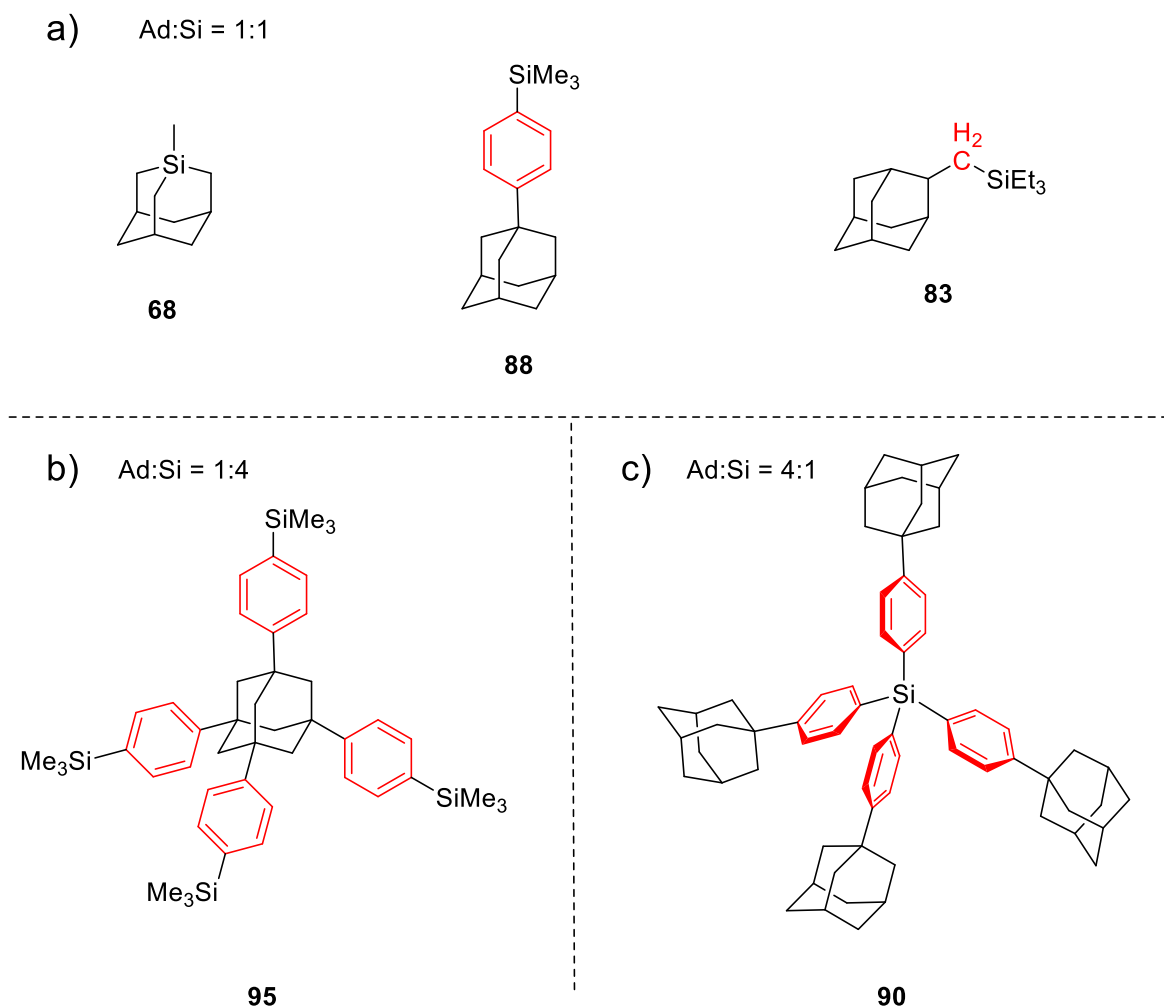


Abbildung 9: Übersicht der Silicium-Adamantanderivate für die Diamantsynthese (**68**, **83**, **88**, **90** und **95**). Die in rot markierten Einheiten sind die Abstandshalter zwischen Adamantan (Keim) und Silicium (Defekt). a) Das Verhältnis von Adamantan zu Silicium beträgt 1:1. b) Das Verhältnis von Adamantan zu Silicium beträgt 1:4. c) Das Verhältnis von Adamantan zu Silicium beträgt 4:1.

2.1.2 Design zur Synthese von Azaadamantanen

Die Synthese von Azaadamantanen ist gegenüber Silaadamantanen besser erforscht worden. So wurde eine Reihe von Synthesestrategien entwickelt, um 1-Aza-, 2-Aza- und 1,3-Diazaadamantane zu erhalten. Über das Design der Azaadamantane kann theoretisch das Defekt-Zentrum des Diamanten manipuliert werden. Es gibt daher großes Interesse daran, Defekte im Gerüst sowie der Seitenkette des Adamantans präzise platzieren zu können. Zum Beispiel ist die Anordnung der Stickstoffatome in 1,3-Diazaadamantanen **58** analog zu der Anordnung der Stickstoffatome im H3-Zentrum eines Diamanten, dieses Zentrum hat eine Fluoreszenzbande bei $\lambda = 504$ nm und unterscheidet sich damit erheblich vom NV⁰- und NV-Zentren, die eine scharfe Fluoreszenzlinie bei $\lambda = 575$ nm und $\lambda = 637$ nm respektive besitzen (**Abb. 10a**). Vielmehr können Azaadamantane durch eine Markierung mit nicht natürlichen ¹⁵N-Isotopen verändert werden. Ein möglicher Vertreter hierfür ist 2-(Adamantan-1-yl)acetonitril-¹⁵N (**101**) (**Abb. 10b**). Durch die Markierung des Wachstumskeims wird der Kernspin am Stickstoffatom geändert (¹⁴N, $I = 1$ vs. ¹⁵N, $I = 1/2$). Im Diamanten könnte mit diesem Wachstumskeim ein ¹⁵NV-Zentrum erhalten werden, welches so in der Natur nur sehr selten vorkommt. Durch die Kopplung des Kernspins des ¹⁵N-Atoms mit dem Elektronenspin des NV-Zentrums kommt es zur Entartung der Energiezustände im NV-Zentrum. Hieraus folgt eine veränderte Hyperfeinstruktur, welche mit ODMR-Messungen auslesbar ist (**Abb. 10b**). Auch die Anreicherung von kernspinaktiven ¹³C-Atomen ($I = 1/2$) im 1-Azaadamantan (**44**) führt zu einer Wechselwirkung der spinaktiven Kerne innerhalb der Moleküls (Kopplung der spinaktiven Kerne im NMR sichtbar, Ex. Teil, 3.3.2). Wird 1-Azaadamantan-2,2-¹³C₂ (**102**) hypothetisch in einen Diamanten übertragen, wobei das Stickstoffatom ein NV-Zentrum bildet, kommt es auch hier zur einer Wechselwirkung zwischen dem Kernspin der ¹³C-Atome mit dem Elektronenspin des NV-Zentrums, wodurch die veränderte Hyperfeinstruktur in ODMR-Messungen auslesbar ist (**Abb. 10c**). Das Auslesen der Hyperfeinstruktur gibt direkt Rückschlüsse darauf, ob der eingebaute Wachstumskeim während des Wachstumsprozess intakt geblieben ist, da beim Aufbrechen des Keims die Atome auseinander diffundieren würden und es nicht mehr zur Wechselwirkung der spinaktiven Kerne kommen könnte. Das Ziel bestand nun darin, die beschriebene Azaadamantane (**58**, **101** und **102**) synthetisch herzustellen.

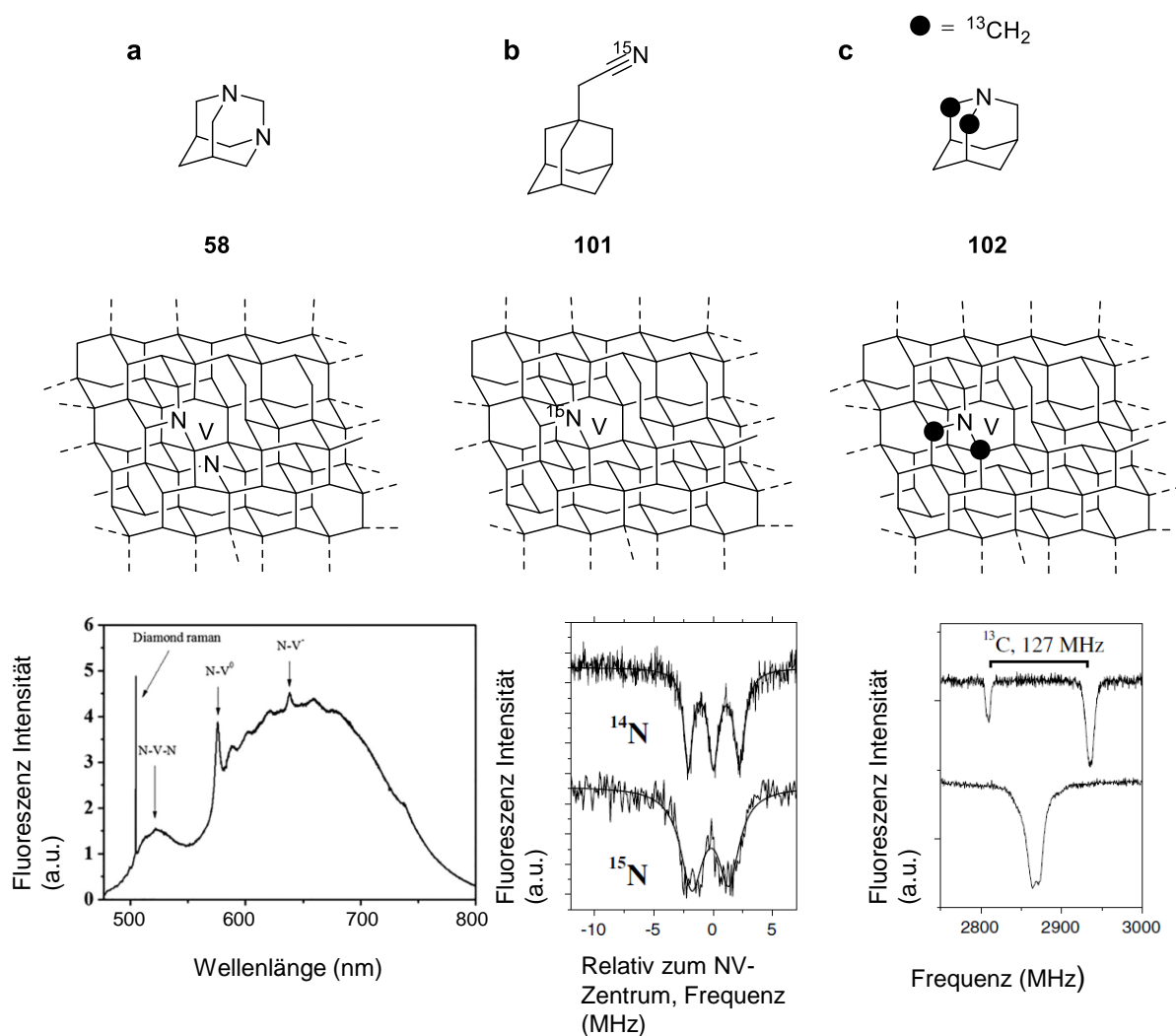
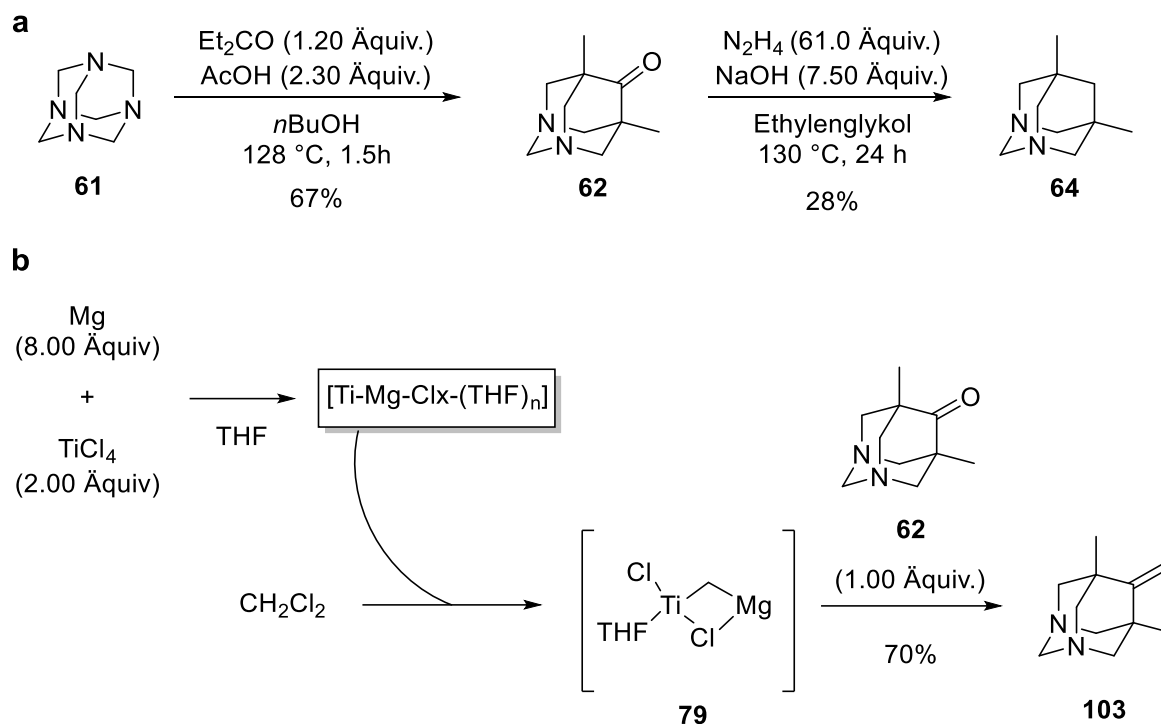


Abbildung 10: Azaadamantane als Reporter-moleküle für die Diamantsynthese. a) 1,3-Diazaadamantane (**58**) als potenzielles H3-Zentrum (Das Fluoreszenzspektrum wurde mit der Erlaubnis von gedruckt.^[155] Copyright (2019) American Vacuum Society). b) und c) Labeling mit ^{15}N - bzw. ^{13}C -Atomen **101** bzw. **102** und damit einhergehende Änderung der Energiezustände des NV-Zentrums, welche mit ODMR-Spektroskopie auslesbar sind (Gedruckt mit Erlaubnis von.^[50] Copyright (2006) John Wiley & Sons).

2.1.3 Synthese der 1,3-Azaadamantane

Kommerziell erhältliches Hexamethyltetraamin (**61**) wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von COMBA und Mitarbeiter in einer Kondensationsreaktion mit 3-Pentanon zu 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamant-6-on (**62**) in einer moderaten Ausbeute von 67% umgesetzt. Anschließende Reduktion mit Hydrazin nach der HUANG-MINLON-Modifikation lieferte 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamant (**64**) (Kapitel 1.5.3, **Schema 14**).^[156] Zudem entwickelten wir einen alternativen Syntheseweg, um das Keton **62** zu reduzieren. Dabei nutzten wir, wie schon vorher an 2-Adamantanon (**78**) getestet (**Kapitel 2.1.1, Schema 19**), die TEBBE-artige Olefinierung zur Reduktion des Ketons **62**. Vermutlich inseriert die CH_2 -Gruppe des Dichlormethan zunächst in den bimetallischen Mg-Ti Komplex **79**.^[150,151] Anschließende

Zugabe des Ketons **62** führt zur Olefinierung und Bildung von 5,7-Dimethyl-6-methylen-1,3-diazaadamantan (**103**) in einer guten Ausbeute von 70%.

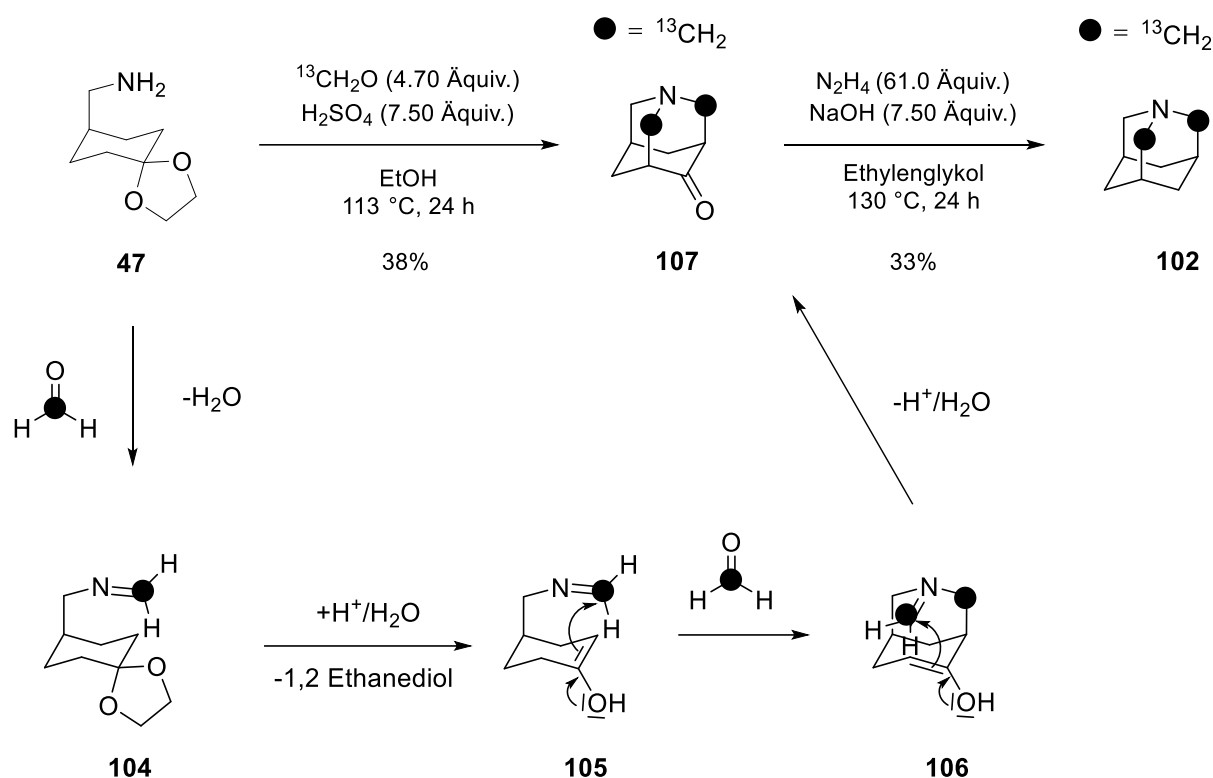


Schema 29: a) Synthese von 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamantan (**64**) nach klassischer HUANG-MINLON-Reduktion.^[156] b) Synthese von 5,7-Dimethyl-6-methylen-1,3-diazaadamantan (**103**) mittels TEBBE-artiger Olefinierung.^[149]

Die synthetisierten Diazaadamantane **64** und **105** stellen beide, wie in **Kapitel 2.1.2** beschrieben, mögliche Kristallisationskeime für die Diamantsynthese dar, da die Anordnung der Stickstoffe in der 1,3-Position des Adamantans dem NVN-Zentrum im Diamanten entspricht.

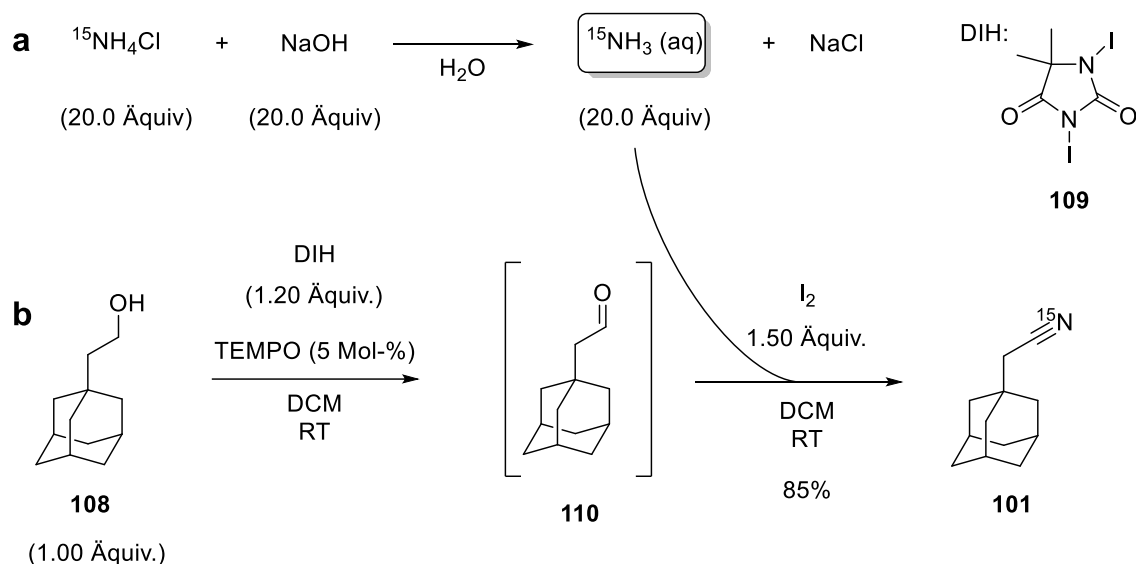
2.1.4 Synthese ¹³C- und ¹⁵N-markierter Azaadamantane

Die Synthese von 1-Azaadamantan (**44**) wird, wie in **Kapitel 1.5.1** gezeigt, mittels der zweifachen MANNICH-Reaktion und anschließender Reduktion ermöglicht. Dabei werden zwei Kohlenstoffatome aus dem Formaldehyd in das Adamantangerüst eingebaut. Wir modifizierten die Reaktion, indem wir ¹³C angereichertes Formaldehyd einsetzten, wodurch die Möglichkeit der ¹³C-Insertion in das Adamantangerüst besteht. Im ersten Schritt bildeten das primäre Amine **47** und Formaldehyd-¹³C ein Imin **104**, welches nach Entschützung des Ketons von einer reaktiven Enolatspezies **105** angegriffen wurde und es zur Cyclisierung kam **106**. Dieser Vorgang wurde ein zweites Mal wiederholt, wodurch das gewünschte tricyclische 1-Azaadamantan-4-on-2,2-¹³C₂ (**107**) erhalten wurde. Anschließende Reduktion mit Hydrazin nach der HUANG-MINLON-Variante lieferte 1-Azaadamantan-2,2-¹³C₂ (**102**).



Schema 30: Synthese des von 1-Azaadamantan-2,2-¹³C₂ (**102**). Die ¹³C-Kohlenstoffatome werden durch die zweifachen MANNICH-Reaktion über ¹³C-Formaldehyd eingeführt.

Eine weitere Möglichkeit zu überprüfen, ob der Stickstoffdefekt seinen Ursprung in dem Kristallisationskeim hat oder als Inklusionsdefekt aus der Atmosphäre kommt, bietet die ¹⁵N-Anreicherung der Kristallisationskeime. Wir wählten eine Methode, bei der primäre Alkohole in einer Eintopfreaktion (eng.: one-pot synthesis) über eine Aldehyd-Zwischenstufe und Addition von wässrigem Ammoniak in ein Nitril überführt wurden.^[157] Wir modifizierten die Reaktion, indem wir eine wässrige ¹⁵NH₃-Lösung aus ¹⁵NH₄Cl unter Zugabe von NaOH erzeugten (**Schema 31a**). 2-(Adamantan-1-yl)ethan-1-ol (**108**) wurde in der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) katalysierten Reaktion mit 1,3-Diod-5,5-dimethylhydantoin (DIH) (**109**) zur Aldehydzwischenstufe **110** oxidiert. Die frisch präparierte ¹⁵NH₃-Lösung sowie Iod wurden dem Reaktionsgemisch hinzugefügt, wodurch das ¹⁵N haltige Nitril **101** erhalten wurde (**Schema 30b**).



Schema 31: Modifizierte Synthesevariante zur Darstellung von 2-(Adamantan-1-yl)acetonitril- ^{15}N (**101**) wobei ^{15}N -Stickstoffatome durch das Erzeugen einer wässrigen $^{15}\text{NH}_3$ -Lösung eingeführt wurden.^[157]

2.1.5 Fazit

Durch das Einführen von Methyl- bzw. Phenylabstandshaltern wurden neue Silicium-Adamantanderivate synthetisiert. Zum einen bietet die Hydrosilylierung von 2-Adamantanon (**78**), in der wir beispielhaft ((Adamant-2-yl)methyl)triethylsilan (**83**) synthetisierten, einen Zugang zu neuen Silicium-Adamantanderivaten mit CH_2 -Abstandshaltern. Darüber hinaus konnten Adamantane (**Ad**) durch das Einführen von Phenylabstandshaltern **86** und **92**, welche selektiv in der *para*-Position bromiert und anschließend lithiiert wurden, mit Siliciumelektrophilen in die Silane (**88**, **90** und **95**) überführt werden. Die letztgenannte Methode ermöglichte uns verschiedene Verhältnisse von Adamantaneinheiten (Keim) zu Siliciumdefekten einzustellen. Weiterhin konnte durch die Abstandshalter die räumliche Anordnung der Siliciumdefekte untereinander und zum Adamantanzentrum reguliert werden.

Weiterhin konnten verschiedene Azaadamantane synthetisiert werden, welche das Potenzial haben, das Stickstoffdefektzentrum zu manipulieren. Zum einen wurde nach der klassischen HUANG-MINLON-Modifikation 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamant-6-on (**62**) zum 1,3-diazaadamantan (**64**) reduziert. Eine neue Variante zur Reduktion des anspruchsvollen Ketons **62** nutzte die TEBBE-artige Olefinierung, wodurch 5,7-Dimethyl-6-methylen-1,3-diazaadamantan (**103**) erhalten wurde. Bei beiden 1,3-Diazaadamantanen ist die Anordnung der Stickstoffatome analog zu der Struktur des NVN-Zentrums (H3-Zentrum) im Diamant. Des Weiteren konnte 1-Azaadamantan-2,2- $^{13}\text{C}_2$ (**102**) in der modifizierten MANNICH-Reaktion mit ^{13}C angereichertem Formaldehyd doppelt mit ^{13}C -Kohlenstoffatomen markiert werden. Da ^{13}C -Kohlenstoffatome ($I = 1/2$) im Gegensatz zu ^{12}C -Kohlenstoffatomen ($I = 0$) einen aktiven Kernspin besitzen, besteht die Möglichkeit der Wechselwirkung mit anderen Spinsystemen, wie zum Beispiel mit den Elektronenspins des NV-Zentrums im Diamanten. Das optische

Auslesen des Diamanten würde daher eine direkte Rückmeldung über die Verwendbarkeit des Kristallisationskeims geben. Auch die Synthese von ^{15}N -haltigem 2-(Adamantan-1-yl)acetonitril- ^{15}N (**101**) verändert den Kernspin am Stickstoffatom. Theoretisch könnte mit diesem Wachstumskeim ein ^{15}NV -Zentrum erzeugt werden, welches so in der Natur nur sehr selten vorkommt und zudem auch über optische ODMR-Messungen ausgelesen werden könnte.

2.2 Poly(1,3-Adamantylalkylene) 1,3-P-Ad-Z

2.2.1 Struktureller Aufbau der Poly(1,3-Adamantylalkylene)

Polymere aus adamantanhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen wurden in den wenigen Beispielen, die es in der Literatur gibt, meistens in der Seitenkette unter Verwendung von α -Olefinen **29**,^[109,110] 1,3-Butadienen **30**,^[111,112] Alkinen **31**^[113] und α , ω -Dienen **32**^[114] hergestellt (**33–36**). Die zweifache Funktionalisierung des Adamantans ermöglichte zudem, Adamantan in die Hauptkette des Polymers einzubauen. In dem ersten Beispiel wurde eine WURTZ-Kupplung genutzt, um 1,3-Dibromadamantane (**14**) zu polymerisieren.^[115,116] Ähnliche Polymere wurden auch durch Ringöffnungspolymerisation (ROP) von verzerrten 1,3-Dehydroadamantanen (**39**, **40** und **41**) hergestellt.^[117–119] Unser Ziel war es, die 1,3-adamantyl Funktion regelmäßig in die PE-Kette einzubauen, um das Verhältnis von Adamantaneinheiten zu CH_2 -Abstandshaltern zu regulieren. Wir erhofften uns, mittels der acyclischen Dienmethathese (ADMET) solche Präzisionspolymere aufzubauen.^[148]

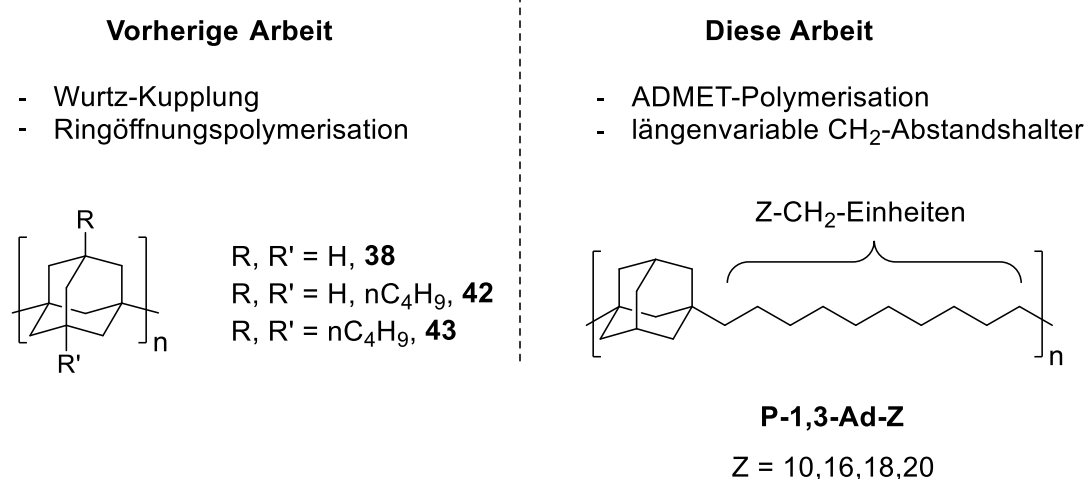


Abbildung 11: Übersicht über verschiedene Strategien zur Synthese von Poly(1,3-Adamantylen).

Bei der Verwendung der ADMET-Polymerisationen können die Abstände der Wiederholungseinheiten im Polymer beliebig variiert werden. Demnach können Struktureigenschaftsbeziehungen graduell feinjustiert werden. So wurde zum Beispiel das Kristallisationsverhalten von PE-Polymeren in Abhängigkeit von funktionellen Gruppen in der Seiten- und Hauptkette des Polymers untersucht. Alkylverzweigungen, welche über die Länge

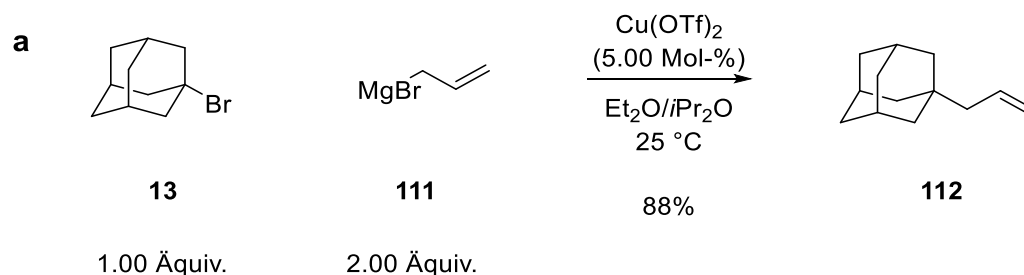
einer Butyleinheit hinausgehen, befinden sich außerhalb der kristallinen Region. Die Gruppe um WAGENER hat hierzu umfassende Arbeiten geliefert.^[114,158] Wenn eine Adamantangruppe in die Seitenkette von PE platziert wurde **36**, ergab sich eine bimodale Schmelzkurve mit geringer Kristallinität ($T_m = -8\text{ °C}$, $\Delta H_m = 2\text{ J/g}$; $T_m = 17\text{ °C}$, $\Delta H_m = 8\text{ J/g}$).^[114] Die Adamantyleinheit in der PE-Seitenkette hat einen erheblichen Einfluss auf das PE-Kristallgitter, und es wurde vermutet, dass sich diese außerhalb des Kristalls befindet. Interessanterweise zeigten cyclische Einheiten wie Phenylen und Cyclohexylen im Rückgrat von PE gute Kristallinitäten sowie hohe Schmelzpunkte.^[159,160] Eine umfangreiche Analyse mittels Kleinwinkel- und Weitwinkelstreuungsmessungen (eng.: small-angle- and wide-angle scattering, SAXS und WAXS) konnte zeigen, dass ähnliche Polymere, welche cyclische Einheiten wie Phenylen- und Cyclohexylenether in der Hauptkette von PE haben, im Kristall enthalten sind.^[161–163]

Durch den strukturellen Aufbau der Polymere **P-1,3-Ad-Z** sowie deren graduelle Feinjustierung von CH_2 -Abstandshaltern ($Z = \text{Länge der } \text{CH}_2\text{-Abstandshalter}$) zu Adamantanfunktionen, besteht zudem ein großes Potenzial, die Polymere als makromolekulare Vorläufermoleküle in der Diamantsynthese einzusetzen. So können Wachstumskeim (Adamantan) und Kohlenstoffquelle (CH_2 -Abstandshalter) in einem Molekül miteinander vereint werden. Durch das Monomerdesign kann das Verhältnis von Adamantaneinheiten (Keimen) zu Kohlenstoffatomen variiert werden. Eine umfangreiche Analyse der Kristallinität in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge soll außerdem Auskunft über die Ordnung der Adamantane (**Ad**) im Kristall geben.

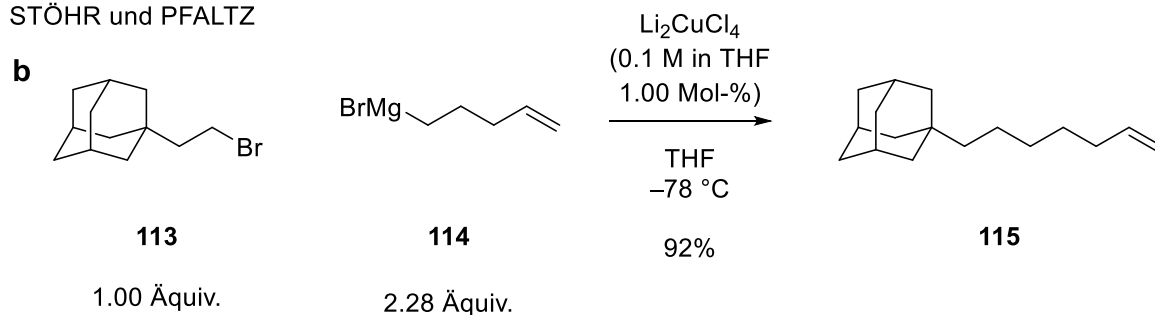
2.2.2 Synthese der Adamantanmonomere für die ADMET-Polymerisation

Der Zugang zu adamantyl α -Olefine ist wenig Literatur bekannt. Ein Grund dafür ist, dass die alkenyl Funktionen über anspruchsvolle $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—C}(\text{sp}^3)$ Kupplungsreaktionen aufgebaut werden, wobei es zur β -Hydrideliminierung kommen kann. Nichtsdestotrotz sind Beispiele für die Synthese von alkenyl Adamantanen bekannt. Zum einem wurde die Allylierung des tertiären 1-Bromadamantans (**13**) von YORIMITSU und OSHIMA in der kupferkatalysierten Kupplungsreaktion mit Allylmagnesiumbromid (**111**) zu 1-Allyladamantan (**112**) realisiert.^[164] Des Weiteren wurde eine längere Alkenylgruppe von STÖHR und PFALTZ durch die $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—C}(\text{sp}^3)$ Kupplung eines primären Alkylbromids **113** mit Pent-4-en-1-ylmagnesiumbromid (**114**) an das Adamantangerüst gebunden **115**.^[165]

YORIMITSU und OSHIMA

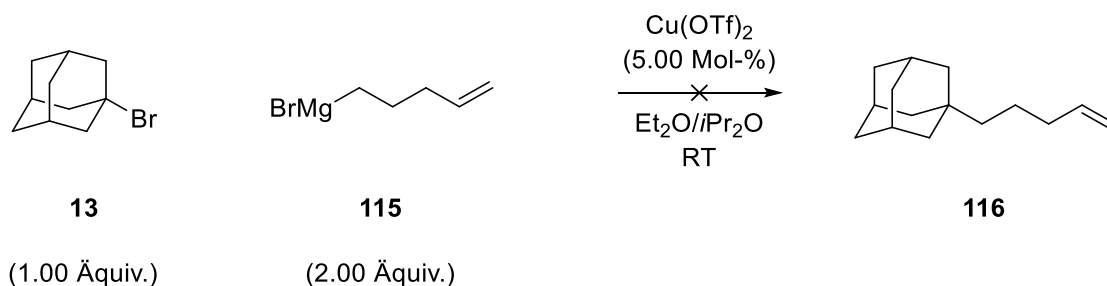


STÖHR und PFALTZ



Schema 32: Beispiele aus der Literatur. Kupferkatalysierte $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)$ Kupplungsreaktion von YORIMITSU und OSHIMA zur Synthese von a) 1-Allyladamantan (**112**)^[164] sowie von STÖHR und PFALTZ zur Synthese von b) 1-Hept-6-en-1-yladamantan (**115**)^[165]

Die größte Herausforderung der Synthese von Poly(1,3-Adamantylenalkylenen) liegt daher in der Synthese der Monomere. Wir versuchten anhand von Modellreaktionen eine geeignete Methode zu etablieren, um diese dann auf eine zweifache Funktionalisierung des Adamantans zu übertragen. Da Adamantan hochsymmetrisch ist, versuchten wir zunächst die Alkenylierung an einen der vier Brückenköpfe zu realisieren. In Anlehnung an das Syntheseprotokoll (**Schema 32a**) wurde versucht, das tertiäre 1-Bromadamantan (**13**) in der kupferkatalysierten $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)$ Kupplungsreaktion mit Pent-4-en-1-ylmagnesiumbromid (**114**) zu **116** umzusetzen. Der Versuch scheiterte jedoch, weil das Bromid **13** kaum umgesetzt wurde.



Schema 33: Gescheiterter Versuch zur Synthese von Pent-4-en-1-ylmagnesiumbromid (**116**).

Da die Kupplung des tertiären 1-Bromadamantans (**13**) nicht erfolgreich war, beschlossen wir das schon etablierte Kupplungsprotokoll von 1-(2-Bromomethyl)adamantan (**113**) von STÖHR und PFALTZ mit dem Kupplungspartner Pent-4-en-1-ylmagnesiumbromid (**114**) zu testen. Die Reaktion wurde mittels DC und GC-MS auf Vollständigkeit überprüft und auf mögliche

Nebenreaktionen kontrolliert. Die Reaktion wurde nach 10 Stunden zu vollständigem Umsatz geführt, wobei überwiegend das erwünschte Kupplungsprodukt **115** erhalten wurde. Nichtsdestotrotz besteht das Produktgemisch zu 9% aus den Nebenprodukten **117** und **118**, welche aus der β -Hydrid-Eliminierung und der Reduktion des 1-(2-Bromethyl)adamantan (**113**) resultieren. Weitere Versuche an diesem Modellsystem wurden gestoppt, da bei der zweifachen Funktionalisierung des Adamantans eine Vielzahl von Nebenprodukte entstehen würde.

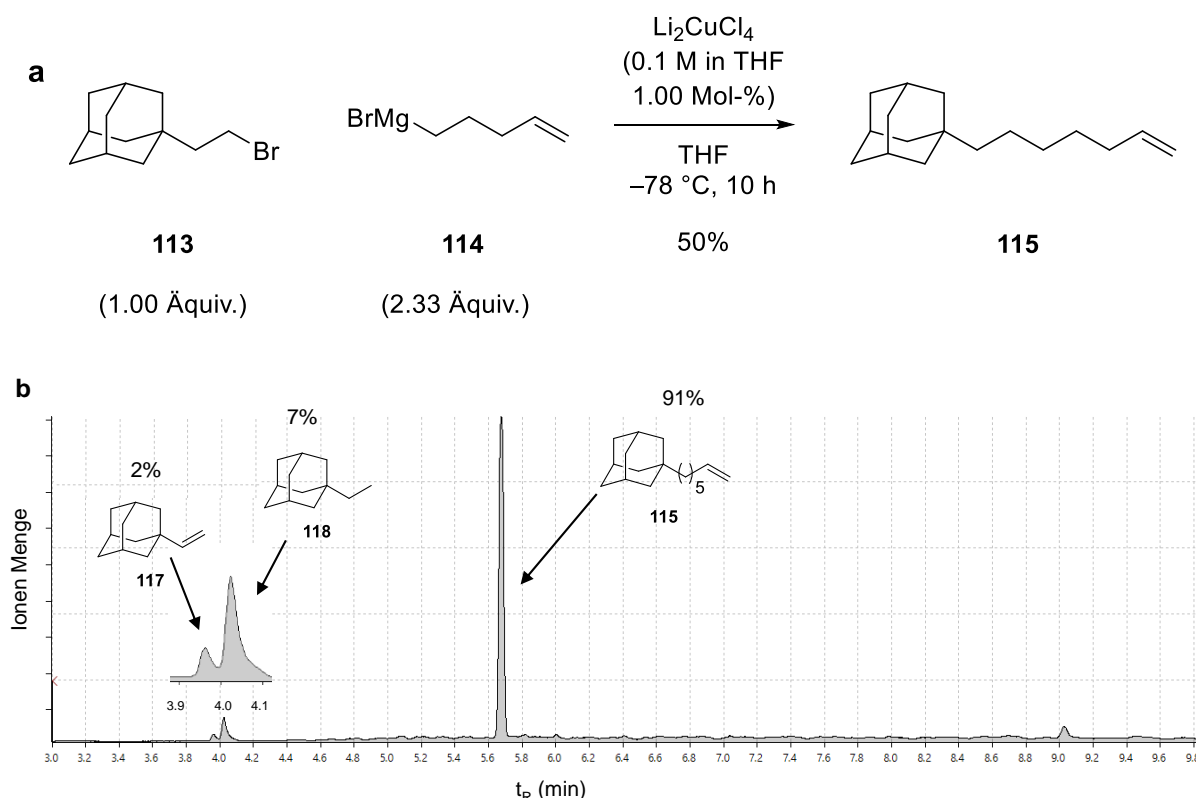
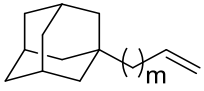
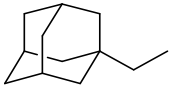
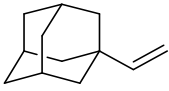


Abbildung 12: a) Kupferkatalysierte $C(sp^3)$ – $C(sp^3)$ -Kupplungsreaktion zur Synthese von 1-(Hept-6-en-1-yl)adamantan (**115**). b) Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches nachdem die Reaktion zu vollständigem Umsatz geführt wurde. Das Reaktionsgemisch besteht zu 91% aus dem Kupplungsprodukt und zu 9% aus den Nebenprodukten **117** und **118**. Für b) wurde die GC-Methode A verwendet.

Bei weiteren Syntheseversuchen sollten daher unerwünschte Nebenreaktion unterdrückt oder ausgeschaltet werden. Die Arbeiten von der Gruppe um KAMBE nutzten eine Ligand vermittelnde $C(sp^3)$ – $C(sp^3)$ Kupplungsreaktion, bei denen primäre Alkylhalogenide mit Alkyl-Grignard-Reagenzien in Gegenwart von 1-Phenylpropin (**119**) als Ligand gekuppelt wurden. Der Vorteil dieser Reaktion ist, dass die gewünschten Produkte in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten wurden.^[166] Der Ligand unterdrückt wirksam die β -Hydrid-Eliminierung von Alkylmetall-Zwischenprodukten, was ebenso zu Isomerisierungen, Eliminierungen und/oder die Reduktion der Alkylreste auslösen würde.^[167] Schließlich wurde von uns in der Testreaktion

der Kupplungsbaustein 1-(2-Bromethyl)adamantan (**113**) mit But-3-en-1-ylmagnesiumchlorid (**120**) in Gegenwart des Liganden umgesetzt, wodurch 1-(Hex-5-en-1-yl)adamantan (**121**) ohne weitere Nebenprodukte erhalten wurde.

Tabelle 1: Übersicht zu den Kupplungs- und Nebenprodukten aus den Reaktionen (**Abb.12** und **Abb.13**). Die Zusammensetzung des Produktgemisches wurde mittels GC-MS bestimmt.

Eintrag			
		117	118
m = 4, 121	100%	-	-
m = 5, 115	91%	7%	2%

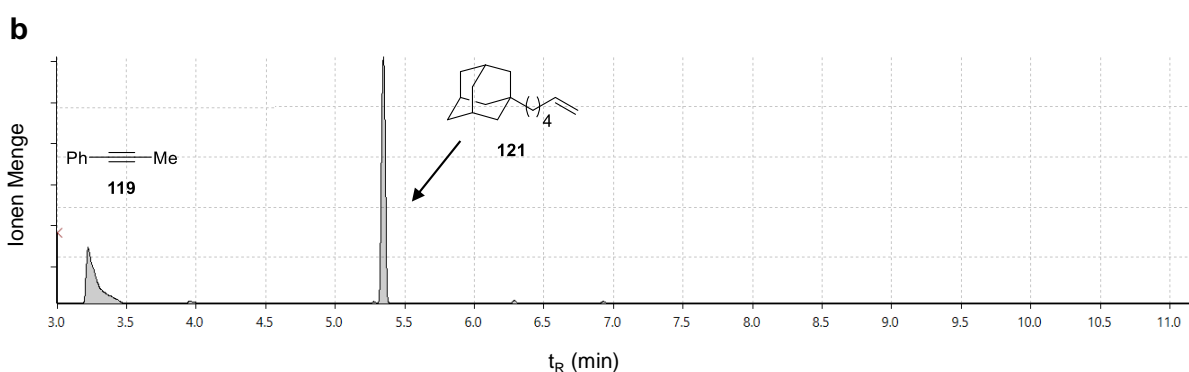
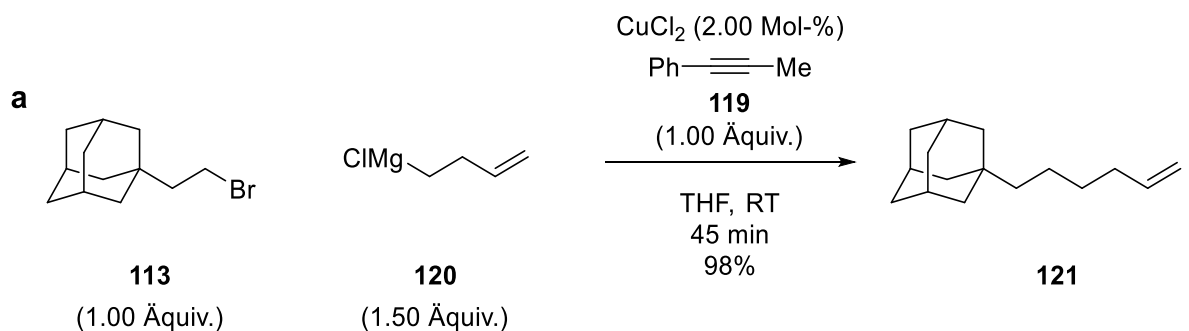
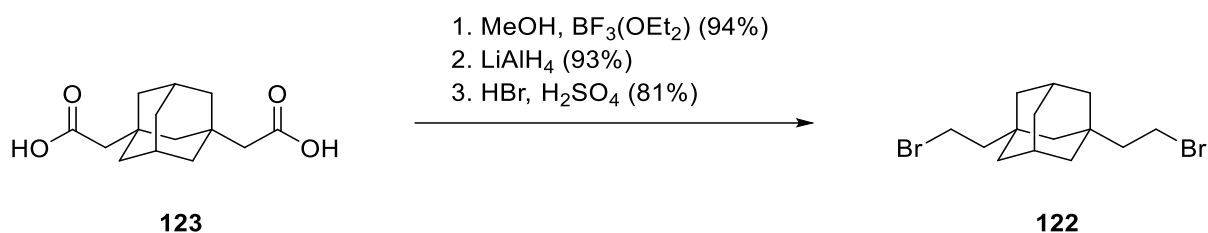


Abbildung 13: a) Ligand vermittelnde $C(sp^3)-C(sp^3)$ Kupplungsreaktion zur Synthese von 1-(Hex-5-en-1-yl)adamantan (**123**). b) Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches, nachdem die Reaktion zu vollständigem Umsatz geführt wurde. Das Reaktionsgemisch besteht lediglich aus dem gewünschten Kupplungsprodukt **123** und dem Liganden **121**. Für b) wurde die GC-Methode A verwendet.

Mit der etablierten Vorschrift versuchten wir nun die zweifache Kupplungsreaktion mit 1,3-Bis(2-bromethyl)adamantan (**122**), um nun die Monomere für ADMET-Polymerisation herzustellen (**M-1,3-Ad-m**). Der zweifach funktionalisierte Baustein für die

Kupplungsreaktionen, das primäre Dibromid **122**, wurde zunächst über drei Stufen aus der entsprechenden Dicarbonsäure **123** in einer Gesamtausbeute von 70% hergestellt.



Schema 34: Synthese von 1-(2-Bromomethyl)adamantan (**122**) als Baustein für die Monomersynthese.

Anschließend wurde das Dibromid **122** in der Ligand vermittelnden kupferkatalysierten C(sp³)–C(sp³) Kupplungsreaktion mit But-3-en-1-ylmagnesiumchlorid (**120**) zu 1,3-Di(hex-5-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-4**) umgesetzt. Die Reaktion wurde ebenfalls mittels GC-MS verfolgt. Es ist zu sehen, dass die Reaktion nahezu quantitativ verläuft. Zu einem geringen Anteil von 1% wurden die Nebenprodukte **124** und **125** detektiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde 1,3-Di(hex-5-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-4**) in einer guten Ausbeute von 79% erhalten.

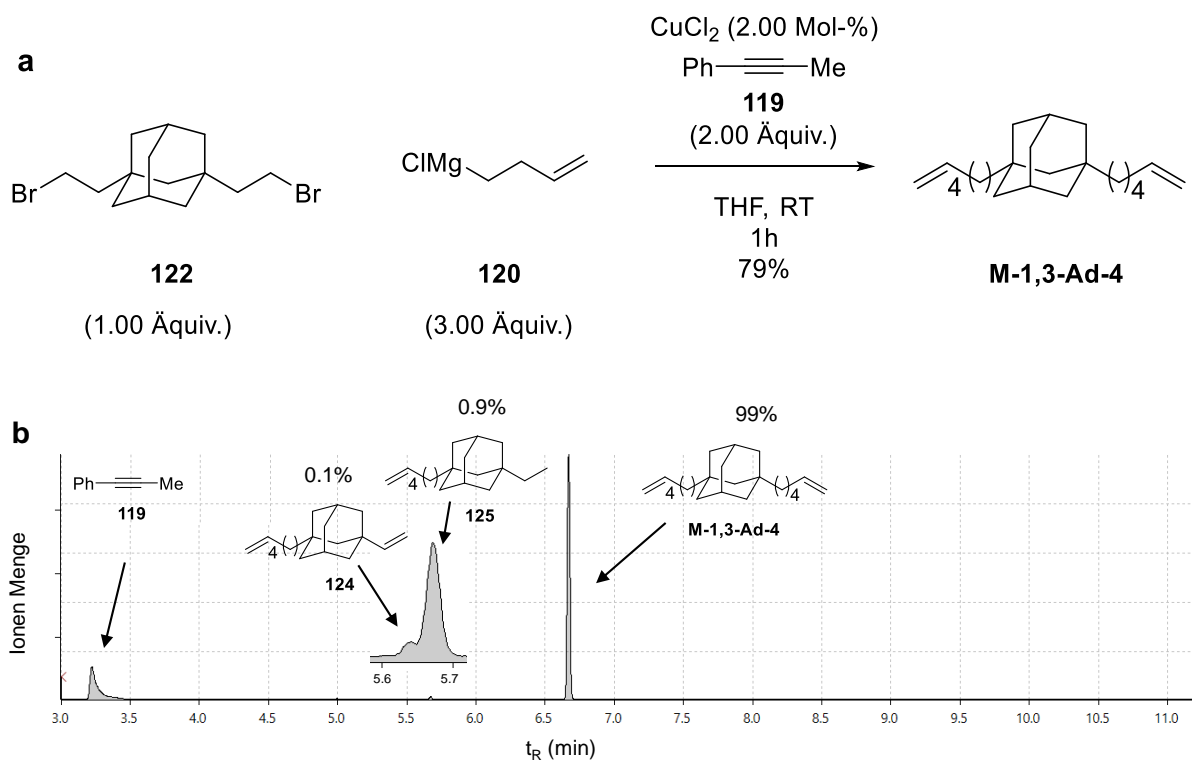
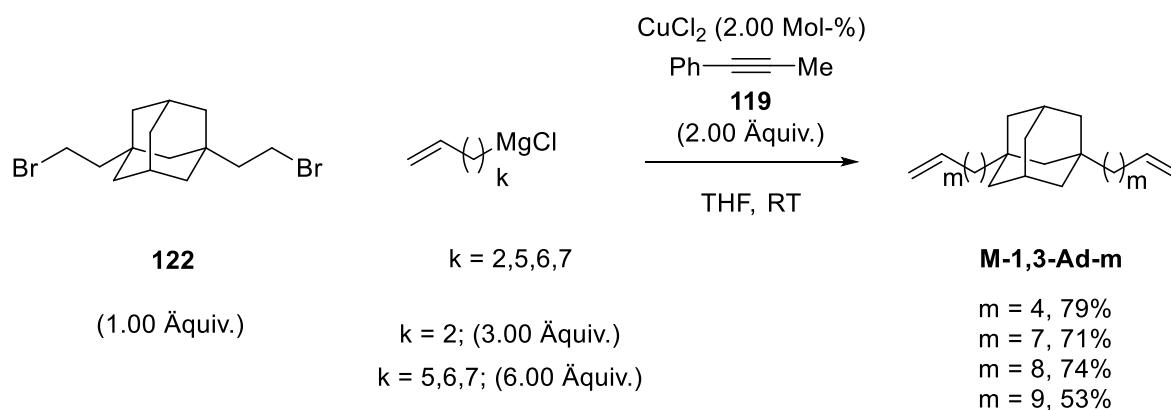


Abbildung 14: a) Ligand vermittelnde zweifache C(sp³)–C(sp³) Kupplungsreaktion zur Synthese von 1,3-Di(hex-5-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-4**). b) Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches, nachdem die Reaktion zu vollständigem Umsatz geführt wurde. Das Reaktionsgemisch besteht zu 99% aus dem Kupplungsprodukt und zu 1% aus den Nebenprodukten **124** und **125**. Für b) wurde die GC-Methode A verwendet.

Weitere Monomere mit längeren Alkylketten als Abstandshalter wurden nach dem gleichen Syntheseprotokoll aufgebaut. Die symmetrischen α, ω -Diene (**M-1,3-Ad-m**) wurden in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten (**Schema 35**). Mit zunehmender Alkylenlänge nimmt jedoch der Anteil der Nebenreaktionen zu, wodurch auch die Ausbeute sinkt. In **Tabelle 2** wurden die Verhältnisse von Produkt zu Nebenprodukt dargestellt.



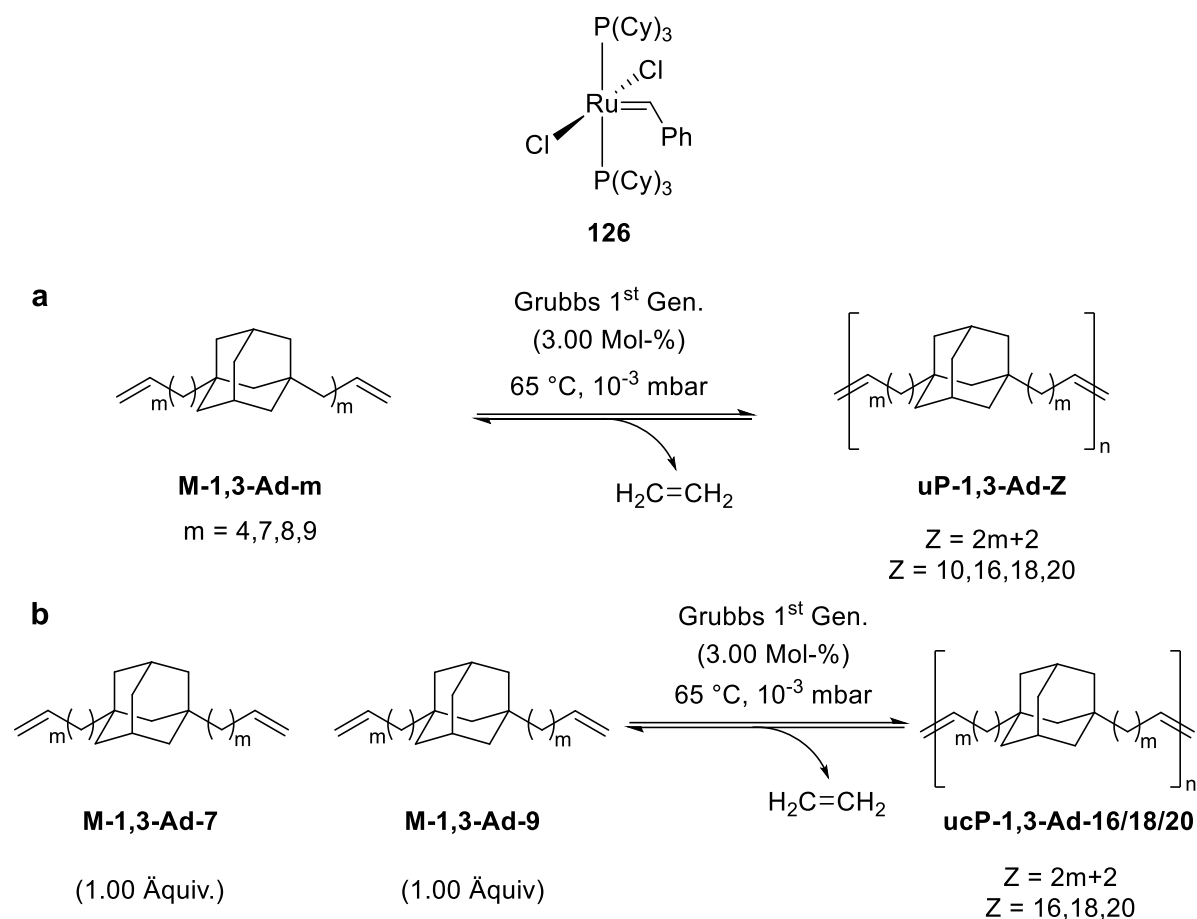
Schema 35: Synthese symmetrischer α, ω -Diene (**M-1,3-Ad-m**) als Monomere für die ADMET-Polymerisation.

Tabelle 2: Übersicht zu den Kupplungs- und Nebenprodukten aus den Reaktionen **Schema 35**. Die Zusammensetzung des Produktgemisches wurde mittels GC-MS bestimmt.

Eintrag			
$m = 4$, M-1,3-Ad-4	99.0%	0.9%	0.1%
$m = 7$, M-1,3-Ad-7	98.5%	0.5%	1.0%
$m = 8$, M-1,3-Ad-8	95.2%	4.4%	0.4%
$m = 9$, M-1,3-Ad-9	91.4%	7.6%	1.0%

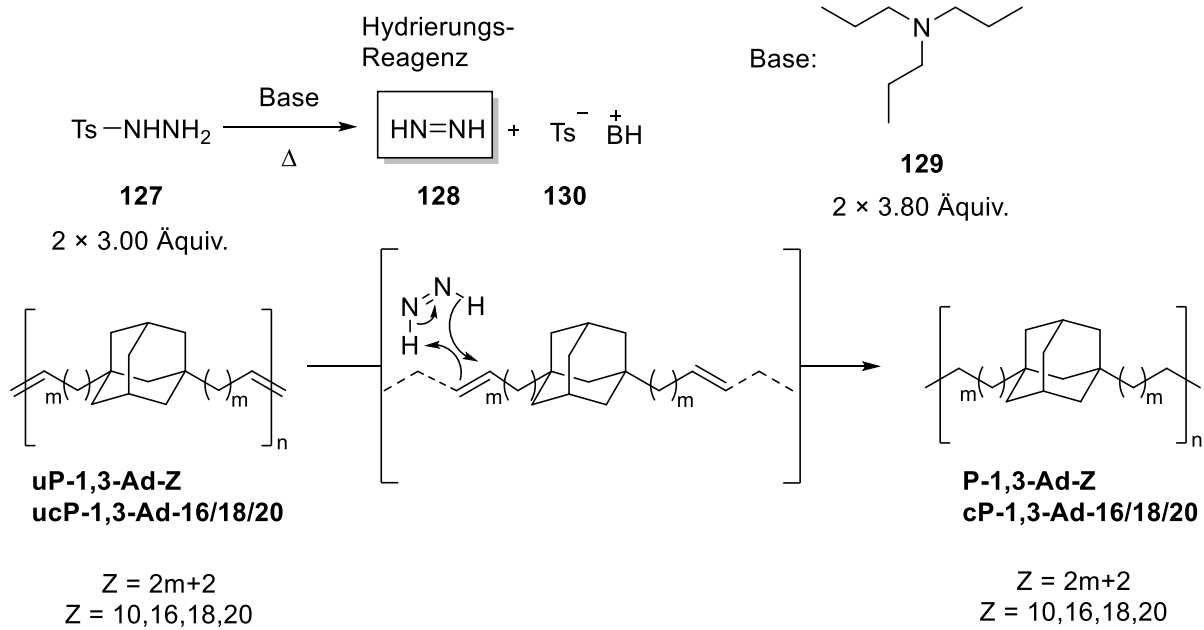
2.2.3 Synthese der Poly(1,3-Adamantylalkylene) via ADMET-Polymerisation

Die α, ω -Diene (**M-1,3-Ad-m**) wurden in der ADMET-Polymerisation mit dem GRUBBS-I-Katalysator^[168] umgesetzt. Der Vorteil des GRUBBS-I-Katalysators **126** gegenüber SCHROCK-Katalysatoren^[169] ist, dass dieser relativ unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ist und somit die Handhabung bei der ADMET-Polymerisation erleichtert wird.^[170] Die Polymerisation der einzelnen Monomere (**M-1,3-Ad-m**) und des Monomergemisches aus **M-1,3-Ad-7** und **M-1,3-Ad-9** erfolgte ohne Lösungsmittel als Substanzpolymerisation. Die übergangsmetallkatalysierte Metathesereaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, wobei durch das Entfernen von Ethen die Reaktion auf die Seite des Produkts verschoben wird. Daher wird die Polymerisation bei 65 °C und im Vakuum durchgeführt. Die ungesättigten Polymere (**uP-1,3-Ad-Z** und **ucP-1,3-Ad-16/18/20**) wurden in quantitativer Ausbeute erhalten.



Schema 36: a) ADMET-Polymerisation einzelner Monomere zu den ungesättigten Polymeren **uP-1,3-Ad-Z** und b) ADMET-Polymerisation des äquimolaren Monomergemisches aus **M-1,3-Ad-7** und **M-1,3-Ad-9** zu dem Copolymer **ucP-1,3-Ad-16/18/20**.

Anschließend wurden die Polymere mit *p*-Toluolsulfonylhydrazid (**127**) hydriert. Hierbei wird die Thermolyse des *p*-Toluolsulfonylhydrazids (**127**) genutzt, wobei *in situ* das Diimid (**128**) und die *p*-Toluolsulfonsäure gebildet wird. Das Diimid (**128**) wird an die Doppelbindung angelagert und unter Abspaltung von N₂ wird die interne Doppelbindung hydriert. Der Zusatz von Triisopropylamin (**129**) als Base unterdrückt unerwünschte Nebenreaktionen der *p*-Toluolsulfonsäure. So werden die Protonierung des Olefins sowie weitere ionische Reaktionen am Polymergerüst, einschließlich Kettenspaltung, Cyclisierungs- und Kupplungsreaktionen sowie die Addition des *p*-Toluolsulfonat Anions **130** unterdrückt.^[171] Die Hydrierung wird bei hohen Temperaturen durchgeführt, damit keine vorzeitige Fällung unvollständig hydrierter Polymere erfolgt.



Schema 37: Hydrierung der ungesättigten Polymere **uP-1,3-Ad-Z** und **ucP-1,3-Ad-16/18/20** mit *p*-Tosylhydrazin als Hydrierungsmittel zur Synthese der gesättigten Polymere **P-1,3-Ad-Z** und **cP-1,3-Ad-16/18/20**.

Die Vollständigkeit der Hydrierungsreaktion wurde durch das Verschwinden der internen Doppelbindung bei 5.4 ppm im $^1\text{H-NMR}$ bestätigt (**Abb. 16**). Die Molekulargewichte wurden mit Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt und sind in **Abb. 15** und **Tabelle 3** zusammengestellt.

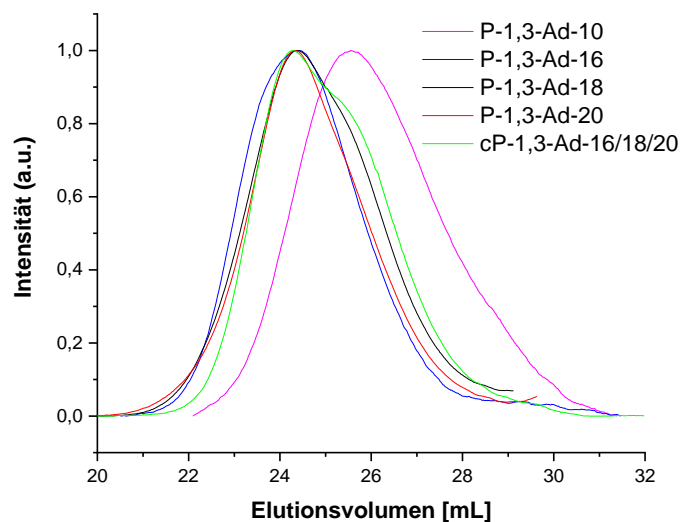


Abbildung 15: Die GPC-Kurven von **P-1,3-Ad-Z** und **cP-1,3-Ad16/18/20** wurden in Chloroform unter Verwendung eines PS-Kalibrierungsstandards bestimmt.

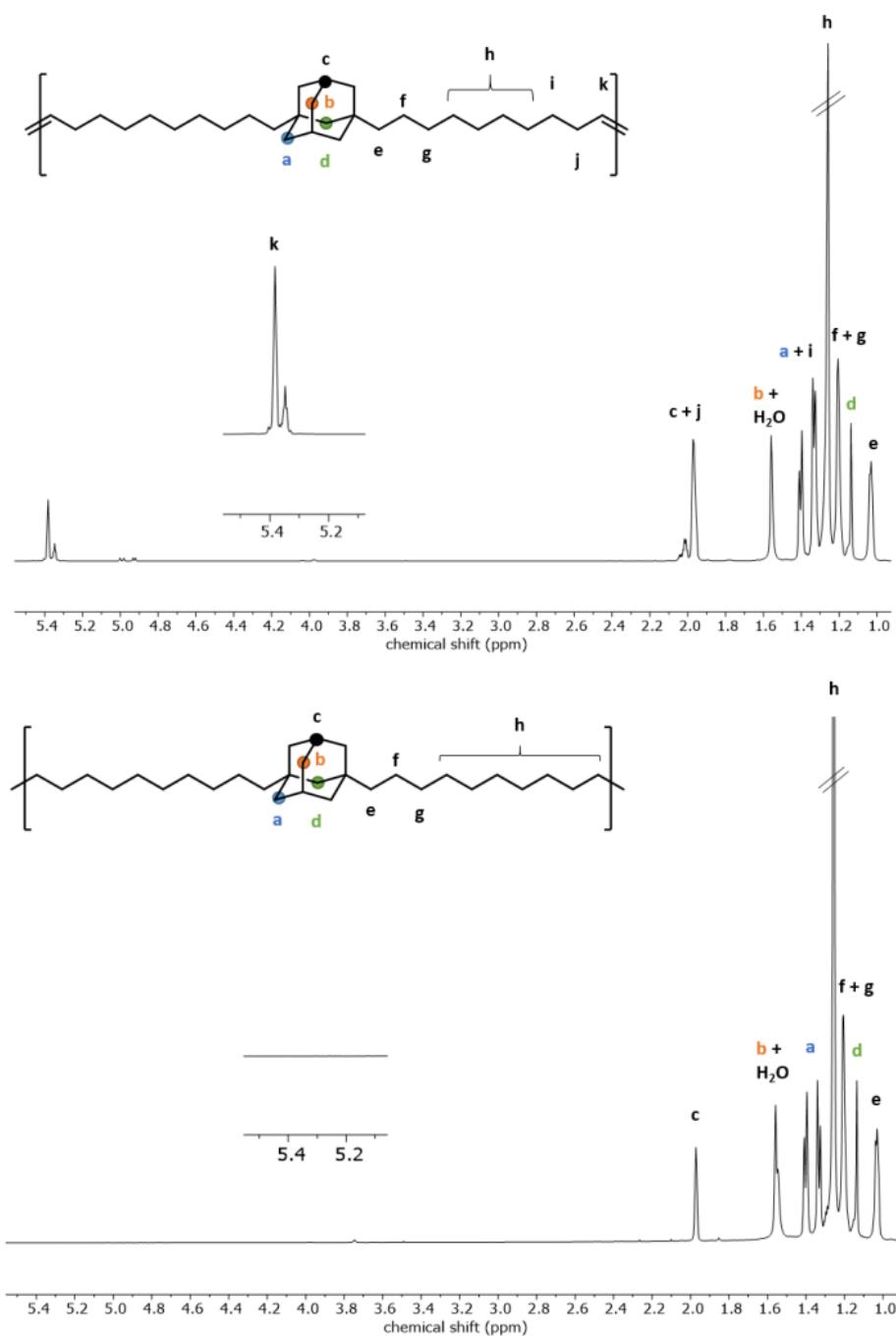


Abbildung 16: Repräsentatives ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃ von **uP-1,3-Ad-20** (oben). Die interne Doppelbindung verschwindet bei vollständiger Hydrierung (unten). Gedruckt mit Erlaubnis von.^[148] Copyright (2019) American Chemical Society

2.2.4 Thermische Analyse der Polymere

Die thermische Stabilität der gesättigten Polymere wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA) bestimmt und die entsprechenden Thermogramme sind in **Abb. 17a** dargestellt. Die Temperatur des thermischen Abbaus wurde in einer inerten Stickstoffatmosphäre gemessen und für einen Massenverlust von 5% ($T_{d,5\%}$) bestimmt. Der thermische Abbau in allen ADMET-Polymeren erfolgte in einem einzigen Schritt, wobei alle Polymere eine ausgezeichnete thermische Stabilität mit ähnlichen Zersetzungstemperaturen besitzen, welche in der

Reihenfolge von **P-1,3-Ad-10** bis **P-1,3-Ad-20** leicht abnehmen. **P-1,3-Ad-10** hat die höchste Zersetzungstemperatur ($T_{d,5\%} = 456\text{ °C}$). Polyethylen hoher Dichte (eng.: high-density polyethylene, HDPE) hat eine Zersetzungstemperatur von 441 °C (**Abb. 17a**), was in etwa den hier synthetisierten Adamantan-ADMET-Polymeren entspricht. Darüber hinaus sind ähnliche Polyolefine mit Ringsystemen im Grundgerüst wie Poly(p-Cyclohexylenalkylen) **PPC** oder Poly(p-Phenylenalkylen) **PPP** thermisch weniger stabil als die P-1,3-Ads.^[159,160] (**Abb. 17b**). Die tricyclische starre Käfigstruktur des Adamantans (**Ad**) mit geringer Ringspannung bietet eine hervorragende Stabilität gegenüber hohen Temperaturen, wodurch die Adamantaneinheiten die gesamte Polymerkette stabilisieren konnten.^[148]

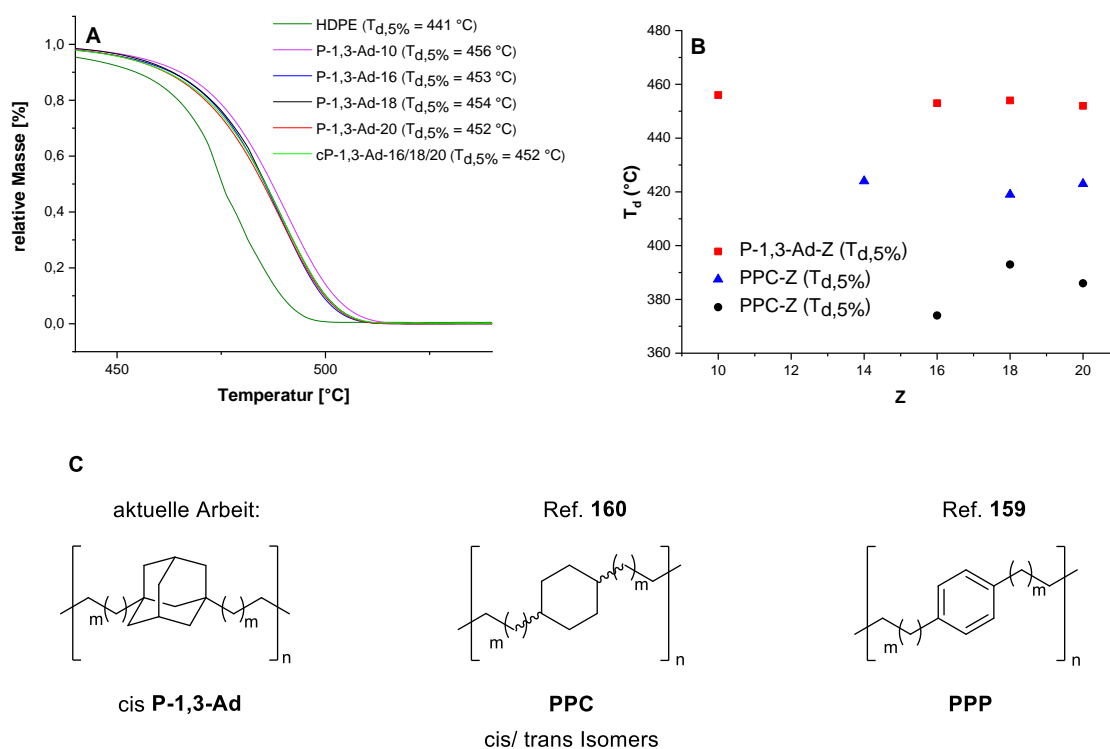


Abbildung 17: a) Thermogravimetrische Analyse (TGA) von **P-1,3-Ad-(10–20)**, **cP-1,3-Ad-16/18/20** und HDPE. b) Vergleich der Temperaturen des thermischen Abbaus bezogen auf $T_{d,5\%}$ (Temperatur, bei der ein Massenverlust von 5% auftritt) von Adamantylen (**P-1,3-Ad**), Cyclohexylen (**PPC**) und Phenylen (**PPP**) im Grundgerüst von PE, wobei Z die Anzahl der Methyleneinheiten zwischen den cyclischen Einheiten angibt. Die strukturelle Übersicht dieser Polymere ist in c) gezeigt. Adamantylendefekte von **P-1,3-Ad** liegen alle in cis-Konfigurationen vor, im Gegensatz zu **PPCs**, die als cis/trans-Isomere synthetisiert wurden.^[160]

Die Schmelztemperaturen (T_m) aller ADMET-Polymere wurden unter Verwendung der nichtisothermen Differenzkalorimetrie (eng.: *differential scanning calorimetry*, DSC) gemessen. Das Polymer mit der kürzesten Alkylkette zwischen den Adamantaneinheiten, **P-1,3-Ad-10** mit 10 Methylengruppen, erwies sich als amorph. **P-1,3-Ad-16** zeigte eine Teilkristallinität mit einem Schmelzpunkt bei $T_m = 58\text{ °C}$. Durch das Erhöhen der

Methylenkettenlängen auf 18 und 20 Methylengruppen zwischen den Adamantaneinheiten stieg die Kristallinität der PE-Polymere sowie dessen Schmelztemperatur (**P-1,3-Ad-18**, $T_m = 62$ °C; **P-1,3-Ad-20**, $T_m = 63$ °C). Auch die Schmelzwärme für den Schmelzprozess war maximal für das Polymer **P-1,3-Ad-20** ($\Delta H_m = 35$ J/g). Dieser Trend ist wahrscheinlich auf das stetig sinkende Verhältnis von Adamantaneinheiten zur Kette zurückzuführen. Dennoch spielt auch die Regelmäßigkeit der Methyleneinheiten zwischen zwei Adamantangruppen eine wichtige Rolle. Wir synthetisierten deswegen das Copolymer cP-1,3-Ad-16/18/20, um statistisch verteilte Polymere mit 16, 18 und 20 Methyleneinheiten zwischen zwei Adamantangruppen zu erhalten. Die durchschnittliche Länge der Methylen-Abstandshalter in diesen Copolymeren beträgt 18 Einheiten. Im Vergleich zum Präzisionspolymer **P-1,3-Ad-18** mit genau 18 Methyleneinheiten als Abstandshalter hat das Copolymer cP-1,3-Ad-16/18/20 einen niedrigeren Schmelzpunkt ($T_m = 42$ °C) sowie eine geringere Schmelzwärme ($\Delta H_m = 24$ J/g) (**Tabelle 3**). Beide Parameter weisen darauf hin, dass das Copolymer weniger kristallin als die Präzisionspolymere **P-1,3-Ad-18** und **P-1,3-Ad-20** ist, da die statistische Methylenverteilung höchstwahrscheinlich die Packung der Polymerkettensegmente stört. Interessanterweise zeigten alle teilkristallinen Polymere ein Schmelz-Rekristallisationsverhalten bei moderaten Aufheizraten von 10 K/min (**Abb. 18a**). Höchstwahrscheinlich kristallisierten die Polymere während des Abkühlvorgangs nicht vollständig aus, sodass metastabile Kristalle gebildet wurden. Beim Erhitzen schmelzen diese unvollkommenen Kristalle und kristallisieren sofort um, wobei stabilere Kristalle mit höheren Schmelztemperaturen T_m gebildet werden. Tatsächlich ist beim Abkühlen ein hoher Grad an Unterkühlung erforderlich damit die Polymere auskristallisieren. **P-1,3-Ad-16** weist den größten Unterschied zwischen den Schmelz- und Kristallisationstemperaturen auf ($\Delta T = 62$ °C) (**Abb. 18b**). Wir untersuchten zudem das thermische Verhalten von **P-1,3-Ad-20** mit unterschiedlichen Abkühl- und Aufheizraten (0,5, 5, 10 und 50 K/min, **Abb. 18c** und **18d**). Bei der höchsten Aufheizrate (50 K/min) wurde das am stärksten ausgeprägte Schmelz-Kristallisations-Schmelzverhalten beobachtet.

2.2.5 Strukturanalyse der Poly(1,3-Adamantylalkylene)

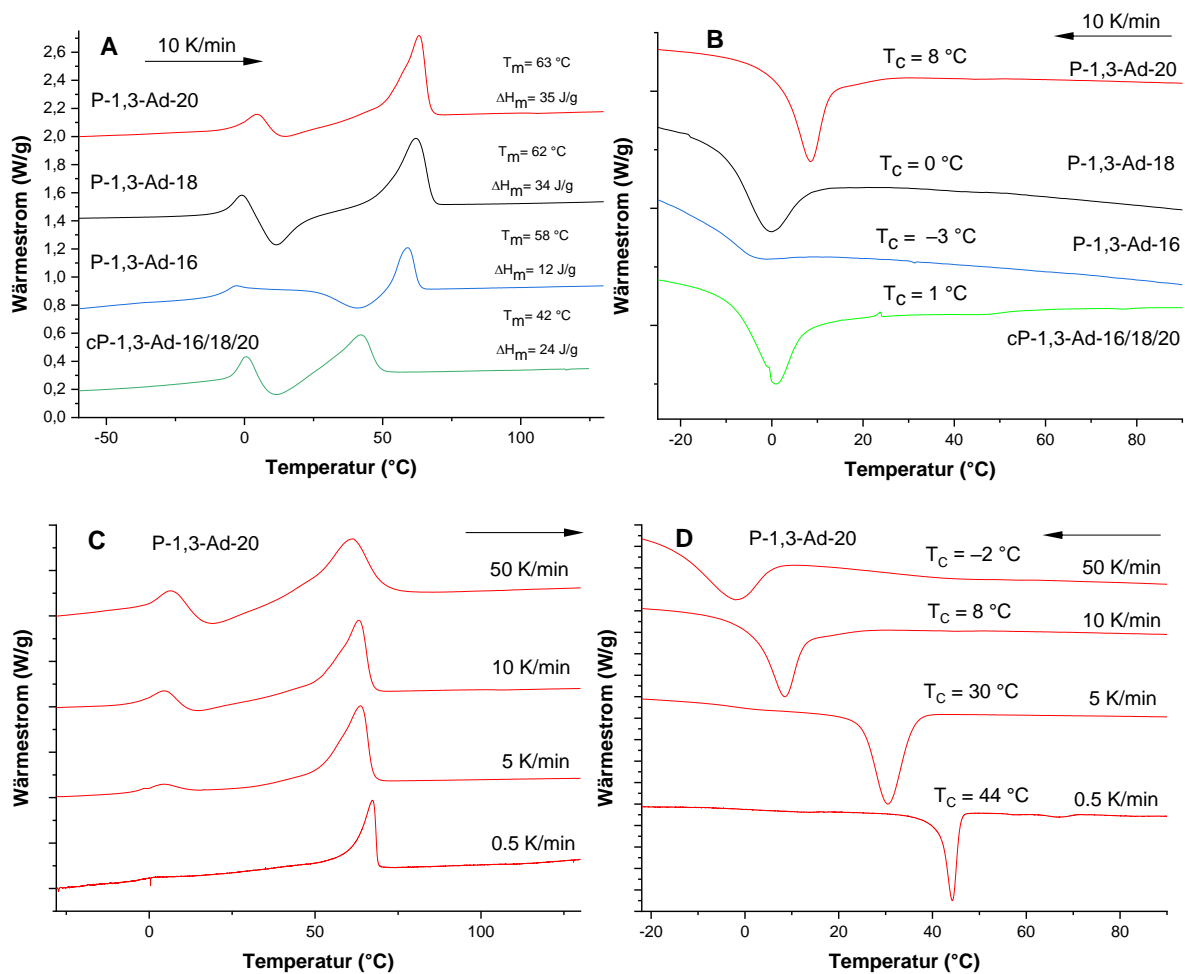


Abbildung 18: Differenzkalorimetrie (DSC). a) Präzisionspolymere P-1,3-Ad (16–20) und Copolymer cP-1,3-Ad-16/18/20 bei Aufheizraten von 10 K/min und b) bei Abkühlraten von 10 K/min. c) P-1,3-Ad-20 bei verschiedenen Aufheizraten (50, 10, 5, 0.5 K/min) und d) Abkühlraten (50, 10, 5, 0.5 K/min).

Dieses Verhalten wurde durch langsamere Aufheizraten allmählich gemindert. Schließlich wurde ein einzelner Schmelzmodus für 0.5 K/min beobachtet, wobei dem Polymer ausreichend Zeit zum Schmelzen und Kristallisieren gegeben wurde (**Abb. 18c**). Wenn das Polymer mehr Zeit zum Kristallisieren hat, wird der Unterkühlungsgrad für langsamere Abkühlraten allmählich unterdrückt (**Abb. 18d**). Um den signifikanten Einfluss der sperrigen Adamantylgruppen auf das Kristallisationsverhalten der Polymere zu demonstrieren, führten wir eine HOFFMAN-WEEKS-Analyse von **P-1,3-Ad-20** durch. Die **Abb. 19** zeigt, dass der kleine Schmelzpeak (T_{m2}), der dem metastabilen Zustand entspricht, mit der Kristallisationstemperatur zunimmt. Dieses Ereignis ist in Übereinstimmung mit den Abkühlkurven aus **Abb. 18c** und wird wahrscheinlich dadurch erklärt, dass der Kristall bei geringerer Unterkühlung "perfekter" wird. Interessanterweise bleibt die Position des Hochtemperaturpeaks (T_{m1}), die dem thermodynamisch stabileren Zustand entspricht, unverändert. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die Präzisions-ADMET-Polymere mit

sperrigen Phosphoestern in der Hauptkette von PE beobachtet.^[172] Die Erklärung für das Fehlen einer Verschiebung der Schmelztemperatur ist die Unterdrückung der Lamellenverdickung aufgrund einer eingeschränkten Gleitbewegung der Kettensegmente, welches auf das Vorhandensein von sterisch sperrigen Gruppen zurückzuführen ist.^[148]

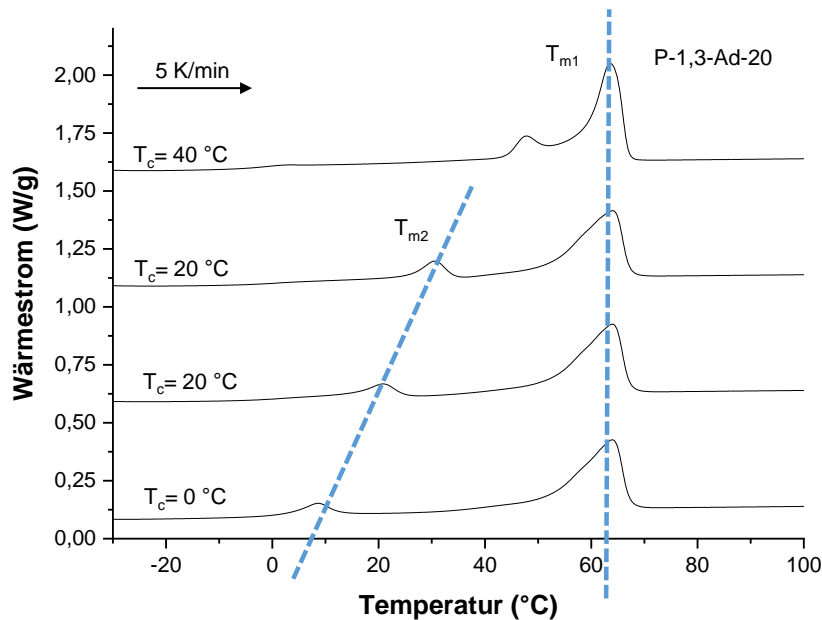


Abbildung 19: DSC-Kurven von **P-1,3-Ad-20** wurden bei einer Aufheizrate von 5 K/min nach isothermer Kristallisation bei 0, 10, 20 und 40 °C erhalten. Die gepunkteten Linien geben die ungefähren Positionen der beobachteten Schmelzsignale an.

Darüber hinaus wurden Messungen mit polarisierter optischer Mikroskopie (POM) an **P-1,3-Ad-20** vor (-30 °C) und nach (25 °C) dem Ereignis der Schmelz-Rekristallisation durchgeführt, ohne dass eine Änderung der Kristallinität auf makroskopischen Niveau beobachtet wurde. Dies deutet darauf hin, dass der Schmelz-Rekristallisationsprozess entsprechend früheren Berichten im Inneren der Kristalle stattfindet (**Abb. 20**).^[163]

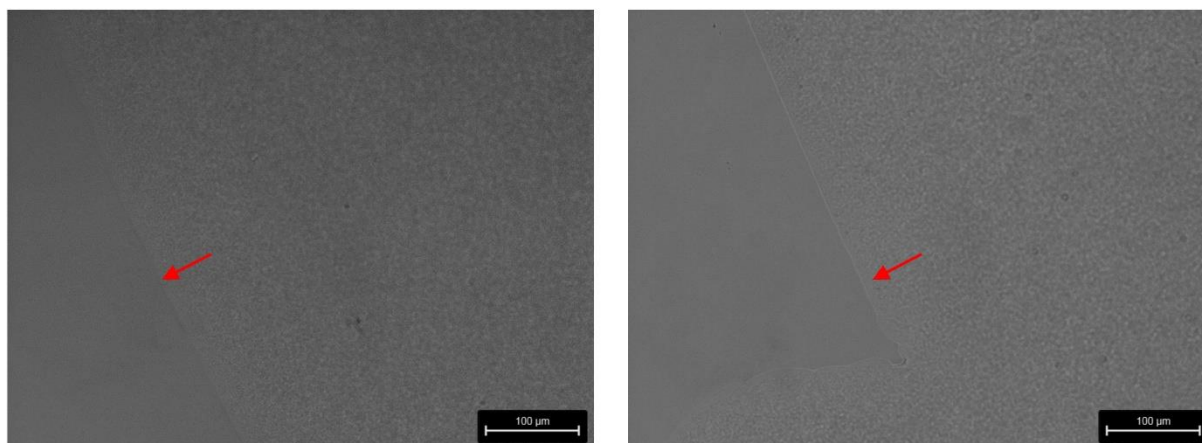


Abbildung 20: POM-Aufnahme von **P-1,3-Ad-20** bei -30 °C (links) und bei 25 °C (rechts) nach Abkühlen von 120 °C auf -30 °C mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min gefolgt von der Erwärmung mit 5 K/min auf 25 °C . Die mikroskopischen Aufnahmen wurden am Rand der Glassubstratgrenzfläche gemacht. Der Übergang zwischen Substrat und Glasoberfläche ist mit einem roten Pfeil markiert. Gedruckt mit Erlaubnis von.^[148] Copyright (2019) American Chemical Society.

Tabelle 3: Charakterisierung der gesättigten ADMET-Polymere

	M_w^a (kDa)	D^a	T_m^b (°C)	ΔH_m^b (J/g)	$T_{d,5\%}^c$ (°C)	X_c^b (%)
P-1,3-Ad-10	16.5	1.72	-	-	456	-
P-1,3-Ad-16	32.2	1.50	59	12	453	4.1
P-1,3-Ad-18	35.2	1.91	62	34	454	11.6
P-1,3-Ad-20	32.7	1.98	63	35	452	11.9
cP-1,3-Ad-16/18/20	25.7	1.84	42	24	452	8.2

a) Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC).

b) Bestimmt durch dynamische Differenzkalorimetrie (eng.: *differential scanning calorimetry*, **DSC**), die Kristallinität (X_c) aus ΔH_m in Bezug auf 100% kristallines PE ($\Delta H_m, \text{PE} = 293\text{ J/g}$) berechnet.

c) Bestimmt durch thermogravimetrische Analyse (TGA).

Die Gruppe um WAGENER hat schon gezeigt, dass PE mit Adamantanseitenketten (20 Methylenkohlenstoffatome pro Adamantylgruppe) ein bimodales Schmelzverhalten aufweist. Im Vergleich zu den hier beschriebenen Adamantaneinheiten in der Hauptkette von PE bewirken Adamantaneinheiten in der Seitenkette von PE eine größere sterische Hinderung. Daher beobachtete die Gruppe um WAGENER signifikant niedrigere Schmelztemperaturen und Schmelzwärme-Werte ($T_m = -8\text{ °C}$, $\Delta H_m = 2\text{ J/g}$; 17 °C $\Delta H_m = 8\text{ J/g}$).^[114] Darüber hinaus liegen die Adamantandefekte im Rückgrat ausschließlich in cis-1,3-Konfiguration vor, sodass PE seine natürliche Konformation beibehält. Bisher wurden ähnliche cyclische aliphatische Einheiten wie Cyclohexylen polymerisiert, aber ihre Synthese lieferte bei ADMET-Polymerisationen nur cis/trans-Gemische. Das starre Adamantangerüst sperrt die

Cyclohexylringe in der Sesselkonformation. Daher erfolgte die Substitution an der Brückenkopfposition ohne Isomerisierung, sodass diese 1,3-substituierten Adamantane als definierte Bausteine eingesetzt werden können (**Abb. 17c**).

Es wurden schmelzgewachsene Kristalle für WAXS- und SAXS-Messungen verwendet. **Abb. 21a** zeigt die Röntgenstreuungsmuster aller **P-1,3-Ads**-Polymere. Das bei $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$ beobachtete diffuse Maximum entspricht einer langen Periode von $L = 13 \text{ nm}$. Diese Periodizität ist signifikant größer als jene, die für alkylverzweigte PEs mit 20 CH_2 -Einheiten beobachtet wurden oder der Länge von 2.54 nm für eine all-trans- C_{20} -Alkylkette.^[172,173] Wir schließen daraus, dass die Adamantaneinheiten in die kristallinen Teile der Lamellenstruktur eingebaut wurden. Diese sperrigen Adamantaneinheiten wirken sich stark auf das PE-Gitter aus, was das in WAXS beobachtete komplexe Beugungsmuster erklärt. Im Gegensatz zu den charakteristischen (110) und (200) Reflexionen von orthorhombischem PE bei 21.4° und 24.0° ^[114] konnten mindestens fünf teilweise überlappende Reflexionen zwischen 14° und 27° identifiziert werden (**Abb. 21b**).^[148]

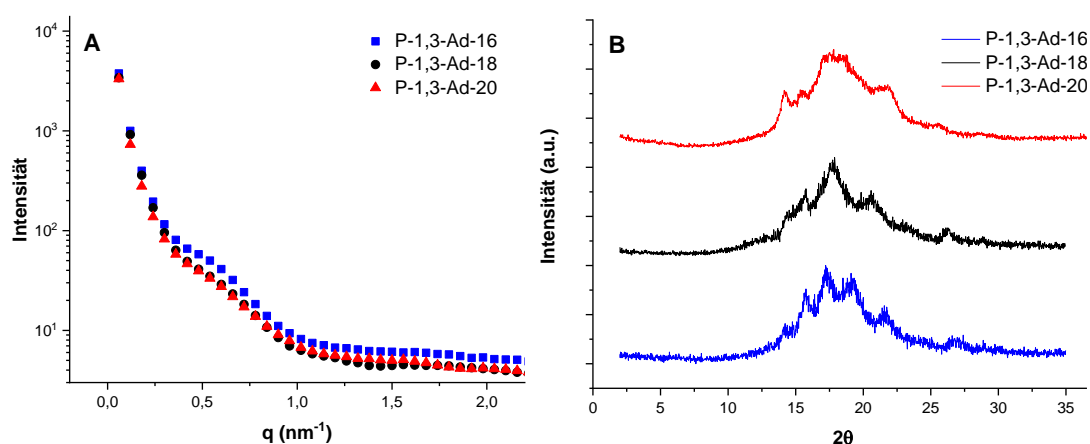


Abbildung 21: a) SAXS-Profil von **P-1,3-Ad (16–20)** nach Abkühlen von 68°C auf Raumtemperatur und b) WAXS-Muster von **P-1,3-Ad (16–20)**.

Diese Ergebnisse stimmten mit der Bildung eines triklinen Gitters überein. Ähnliche Beobachtungen wurden für metasubstituierte Phenylenthereinheiten in der PE-Kette gemacht.^[163] Darüber hinaus stimmten die relativ schwachen Bragg-Reflexe mit der durch DSC bestimmten Kristallinität von nur 4.1–11.9% überein (**Tabelle 3**). Um die beobachtete Struktur besser zu verstehen, konzentrierten wir uns auf die sterischen Einschränkungen an der Grenzfläche zwischen den amorphen und kristallinen Bereichen der Lamellenstruktur eines teilkristallinen Polymers.^[174] Flexible Defekte wie Alkylverzweigungen^[173] können weitgehend in den amorphen Teilen liegen. Sie beanspruchen daher weniger Platz im Grenzflächenbereich. Im Gegensatz dazu nehmen die starren, nahezu kugelförmigen Adamantaneinheiten einen großen Querschnitt von $\sim 35 \text{ \AA}^2$ ein,^[175] während der Querschnitt der kristallinen Alkylketten nur $\sim 20 \text{ \AA}^2$ beträgt. Somit würde die Segregation der sperrigen

Adamantaneinheiten an dieser Grenzfläche eine ausgedehnte Rückfaltung der Polymerkette an benachbarten Wiedereintrittspositionen oder einen sehr großen Winkel zwischen der Grenzflächennormalen und den kristallinen Ketten erfordern. Bei ortho-substituierten Phenylenethereinheiten,^[163] die aus kristallinen Bereichen ausgestoßen werden, dreht sich das PE-Grundgerüst um 180°. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Polymeren erstreckte sich die Hauptkette jedoch in trans-Konformationen über die 1,3-substituierten Adamantaneinheiten. Daher ist eine Rückfaltung der Polymerkette an benachbarten Wiedereintrittsstellen sterisch unmöglich. Somit bleiben die Adamantaneinheiten in den kristallinen Bereichen enthalten.

Wir schlagen daher eine Zick-Zack-Anordnung des Polymerrückgrats vor (**Abb. 22**). Hierbei kann sich die Mehrzahl benachbarter aliphatischer Ketten in enger Nachbarschaft parallel orientieren, während sich die Adamantangruppen in den Knicken befinden. Dadurch üben die Adamantangruppen aufgrund ihres sterischen Anspruchs aber auch einen großen Einfluss auf den Stapelversatz sowie auf den Knickwinkel aus. Dies könnte die PE-Elementarzelle erheblich verzerren, was zu den mehrfach beobachteten Bragg-Peaks führen könnte. Das Modell wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass die Präzisionspolymere **P-1,3-Ad-18** und **P-1,3-Ad-20** gegenüber dem unregelmäßigen Copolymer **cP-1,3-Ad-16,18,20** besser kristallisierbar sind, da hier eine Passgenauigkeit der Alkylketten vorhanden ist.^[148]

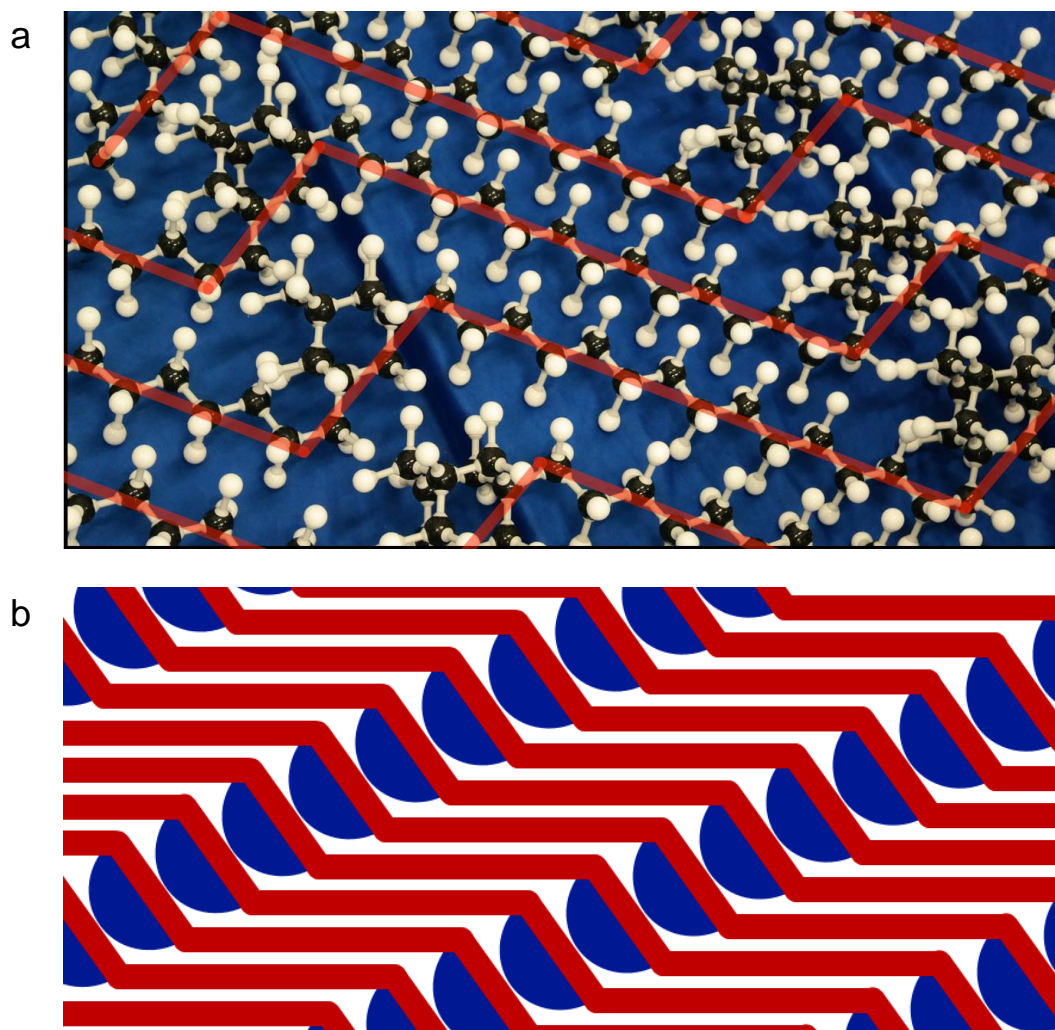


Abbildung 22: a) Modell für **P-1,3-Ads**. b) Skizze der vorgeschlagenen Zick-Zack-Konformation des Polymerrückgrats (rote Linien), bei der sich die sperrigen Adamantangruppen in den Knicken befinden (blaue Halbkugeln). Gedruckt mit Erlaubnis von.^[148] Copyright American (2019) Chemical Society.

2.2.6 Py-GC-MS Studien von P-1,3-Ad-20

Die hierin gezeigten Polymere **P-1,3-Ad-Z** stellen potenzielle Vorläufersysteme für die Diamantsynthese dar. Strukturell sind die Polymere aus zwei Blöcken aufgebaut. Der eine Block besteht aus einer Adamantaneinheit und der andere Block ist eine längenvariable Alkyleinheit. Die Adamantaneinheit hat die Funktion eines Kristallisationskeims und die Alkylketten sind die Kohlenstoffquelle für das Diamantwachstum. Über die variable Länge der Kohlenstoffkette kann das Verhältnis zwischen Wachstumskeim und Kohlenstoffquelle eingestellt werden. Durch das Zusammenführen der beiden Funktionen in einem Polymer wird die Handhabung im Vergleich zu den einzeln vorliegenden Komponenten erleichtert. Dadurch entfällt zum Beispiel der Mischungsprozess der Komponenten. Durch die thermogravimetrische Analyse der **P-1,3-Ads** wurde der Start der Zersetzung der Polymere ermittelt (**Abb. 17a**). Die Zersetzung der Polymere fängt ab einer Temperatur von ungefähr 450 °C an. Jedoch sagt die Zersetzungstemperatur nichts über den Zersetzungsmechanismus

aus. Um ein Verständnis über die Zersetzung der Polymere zu bekommen, wurde **P-1,3-Ad-20** in Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC-MS) Messungen untersucht. Bei der Py-GC-MS entstehen in der Pyrolysekammer zunächst kleine Fragmente des Polymers, welche leichter flüchtig als der Rückstand sind und im nächsten Schritt zur GC-MS Einheit gelangen, um dort charakterisiert zu werden. Da die entstandenen Fragmente nur wenig mit der Umgebung wechselwirken, kann man so die Bruchstücke des Polymers analysieren. Das Polymer wurde in der Pyrolysekammer zunächst auf 460 °C erhitzt. Hierbei entstehen jedoch schwer verdampfbare Pyrolyseprodukte, welche nicht ausreichend mit der GC Einheit charakterisiert werden konnten. Daher wurde die Probe auf 520 °C erhitzt und von den *in situ* generierten Pyrolyseprodukten GC-MS Messungen gemacht. Im Gaschromatogramm in **Abb. 23b** sind eine Vielzahl von Pyrolyseprodukten zu sehen. Der Zersetzung geschieht daher wahrscheinlich nach keinem vorgegebenen Muster und ist eher zufällig. PE zum Beispiel zeigt dieses Pyrolyseverhalten, welches als zufällige Spaltung (eng.: *random scission*) bezeichnet wird. Die Zuordnung der Pyrolyseprodukte erfolgte mit Hilfe etablierter GC-MS Bestimmungsmethoden für alkylierte Adamantanderivate.^[53,176] In **Abb. 23a** wurden beispielhaft die Produkte der Pyrolyse in dem Bereich zwischen $t_R = 6.4\text{--}12.0$ min. dargestellt. Tatsächlich besteht das Pyrolysat überwiegend aus 1,3-Alkyladamantylderivaten, welche in der **Tabelle 4** dargestellt wurden. Charakteristische Basispeaks für Mono- und Dialkyladamantanderivate mit m/z : 135 für 1-Alkyladamantanderivate (**118**, **131–135**), 149 für 1-Methyl-3-Alkyladamantane (**136–140**), 163 für 1-Ethyl-3-Alkyladamantane (**141** und **142**) und 161 für 1-Ethylen-3-Alkyladamantan (**143**) sind für die jeweiligen Strukturen in **Tabelle 4** angegeben 1-Vinyladamantan (**117**) hat einen individuellen Basispeak mit $m/z = 162$). Die Zersetzung erfolgt demnach entlang der linearen Alkylkette des Polymers. Die C—C-Bindungen des Adamantangerüsts bleiben dabei intakt. Lediglich die C—C-Bindung des Poly(1,3-Adamantylenalkylens) wird gespalten, wobei reaktive adamantyl Radikale entstehen, welche interessante Vorstufen für die Diamantsynthese darstellen.

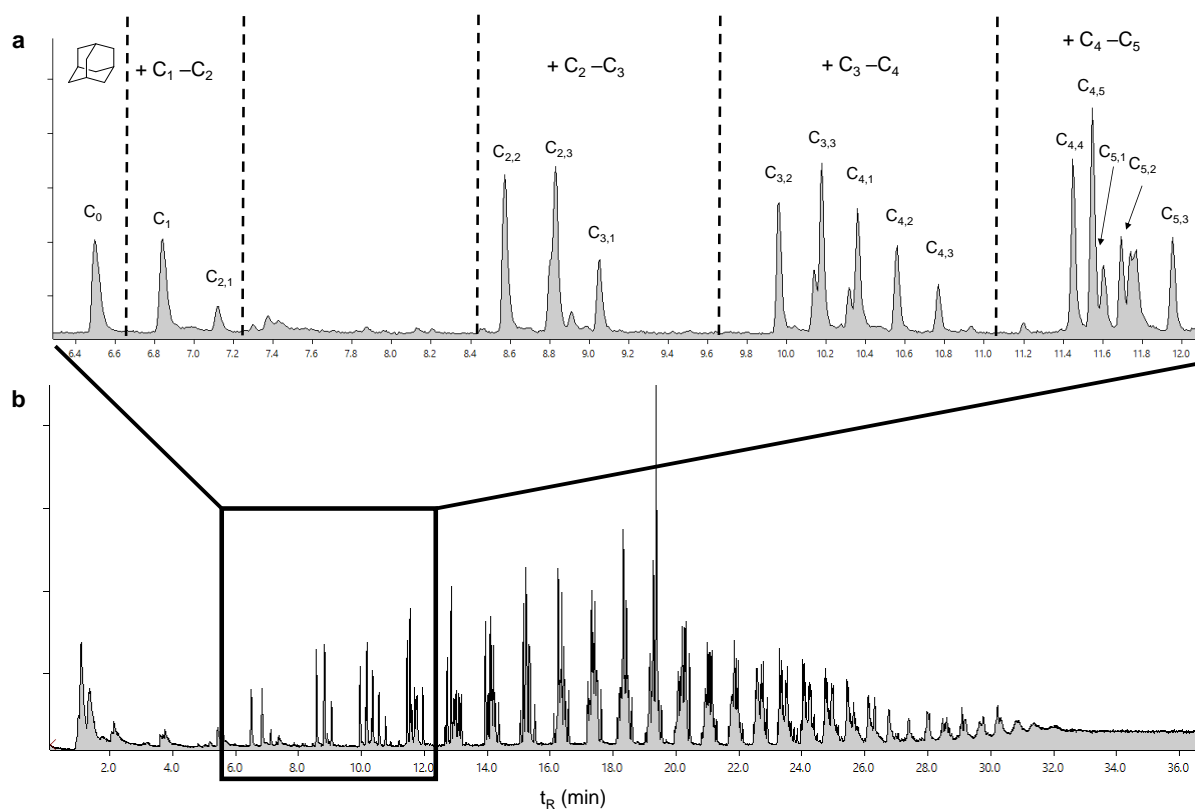
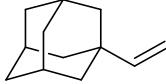
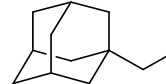
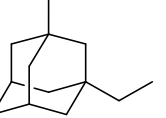
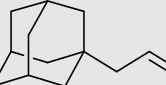
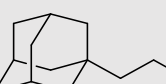
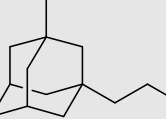
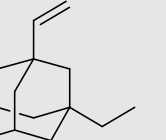
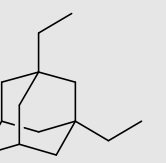
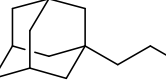
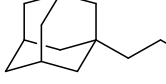
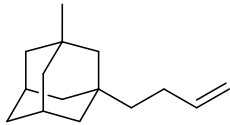
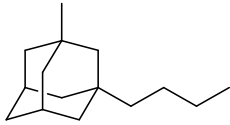
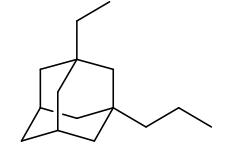


Abbildung 23: a). Py-GC-MS: Darstellung des gesamten Gaschromatogramms der Pyrolyse von **P-1,3-Ad-20** bei 520 °C. b) Pyrolyseprodukte in dem Bereich $t_R = 6.4-12.0$ min. Identifikation alkylierter Adamantderivate mittels MS. Die ungesättigten Derivate des Adamantans (**117**, **134**, **136**, **141** und **145**) entstehen durch die intramolekulare β -Spaltung eines primären Alkyradikals. Für a) und b) wurde die GC-Methode C verwendet.

Tabelle 4: Auflistung der Pyrolyseprodukte aus der Py-GC-MS Messung von **P-1,3-Ad-20** bei 520 °C für $t_R = 6.4-12.0$ min.

	Struktur	t_R (min)	Basispeak (m/z)	M^+ (m/z)
C_0	C_0 Ad	6.51	136	136
C_1-C_2	C_1 131	6.85	135	150
	$C_{2,1}$ 136	7.12	149	164

C ₂ -C ₃	C _{2,2}  117	8.55	162	162	
	C _{2,3}  118	8.80	135	164	
	C _{3,1}  137	9.05	149	178	
C ₃	C _{3,2}  132	9.96	135	176	
	C _{3,3}  133	10.18	135	178	
	C _{4,1}  138	10.36	149	192	
	C ₃ -C ₄	C _{4,2}  143	10.56	161	190
		C _{4,3}  141	10.77	163	192
C _{4,4}  134		11.45	135	190	
	C _{4,5}  135	11.55	135	192	

C ₄ -C ₅	C _{5,1}  139	11.61	149	204
C ₅	C _{5,2}  140	11.69	149	206
	C _{5,3}  142	11.96	163	206

2.2.7 Fazit

Ein neues Syntheseverfahren für den Zugang von Poly(1,3-Adamantylenen) mit 10, 16, 18 und 20 CH₂-Atomen zwischen zwei Adamantaneinheiten über ADMET-Polymerisationen konnte erfolgreich entwickelt werden. Die Monomere (**M-1,3-Ad-m**) wurden in zweifachen Kupferkatalysierten Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungen in guten Ausbeuten erhalten. Alle gesättigten Polymere zeigten zudem eine ähnliche thermische Stabilität (452–456 °C). Außerdem wurden die thermischen Abbauprodukte der **P-1,3-Ads** mittels py-GC-MS analysiert. Es wurden im Gaschromatogramm lediglich adamantanhaltige Fragmente des Polymers identifiziert, da die thermische Zersetzung entlang der Alkylkette wie bei Polyethylen erfolgte. Durch die Analyse wird jedoch auch deutlich, dass unter den Pyrolysebedingungen der Wachstumskeim stabil blieb, wobei die Alkylkette des Polymers aufbrach und Adamantylalkylradikale freigesetzt wurden. Diese Radikale würden sich hervorragend als reaktive Vorstufen für die Diamantsynthese eignen, wenn man von einem radikalischen Wachstumsprozess, wie in der CVD-Methode, ausgeht. Darüber hinaus zeigten die Polymere **P-1,3-Ad-16–20** ein semikristallines Verhalten. Die Kristallinität nahm sukzessive von kürzeren zu längeren CH₂-Ketten zu. Aus den SAXS-Messungen an **P-1,3-Ad-16**, **P-1,3-Ad-18** und **P-1,3-Ad-20** wurde eine Lamellenperiodizität von 13 nm erhalten. Dieser Wert war signifikant größer als der für alkylverzweigte PEs, bei denen sich Alkylgruppen nicht im PE-Kristall befanden. Unterstützt durch Argumente der Sterik schließen wir, dass sich die sperrigen Adamantangruppen innerhalb der PE-Kristalle befinden müssen. Darüber hinaus könnte die Beobachtung mehrerer BRAGG-Signale im WAXS-Regime durch eine Verzerrung der PE-Einheitszelle erklärt werden, die durch den Einbau der Adamantaneinheiten an den Knicken einer Terrassenanordnung verursacht wurde.

2.3 Adamantan und Azaadamantane als Kristallisationkeime für das Diamantwachstum

2.3.1 „Bottom-up“-Strategie zur Synthese von Diamanten

Das sukzessive Wachstum von Diamantoiden in Pyrolysereaktionen wurde zum Beispiel ausgehend von Tetramantan (**4a**) zu den Pentamantanisomeren (**5a-c**) in Gegenwart von *i*-Butan (**12**) gezeigt. Die C—C-Bindungen der Diamantoide blieben bei dem Prozess stabil, wobei lediglich die C—H-Bindungen an der Moleküloberfläche aktiviert wurden. Ein vergleichbarer Wachstumsprozess ist dem CVD-Verfahren zugeschrieben worden. Vielmehr besteht nun auch die begründete Hoffnung, molekulare Keime in HPHT-Reaktionen einsetzen zu können. Grundannahme dabei ist, dass der Keim bei den Temperaturen stabil bleibt und das Wachstum des Diamanten vorgibt. Der Prozess ist bisher aber noch nicht vollständig verstanden. Es liegt daher nahe, die Anfangsprozesse des Wachstums zu verstehen, um ein besseres Bild über die Verwendbarkeit von verschiedenen Keimen und Kohlenstoffquellen zu bekommen. Der HPHT-Prozess arbeitet jedoch bei hohen Drücken, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion zu stärker kondensierten Produkten, also zu Graphit und Diamant, verschoben wird. Um aber ein Verständnis über die Anfangsreaktionen des Diamantwachstums zu erhalten, eignen sich Pyrolysereaktionen bei ähnlich hohen Temperaturen und niedrigen Drücken.

2.3.2 Pyrolyseexperimente: Aufbau, Durchführung und Analyse der Experimente

Die Edukte für die Pyrolysereaktionen wurden in einer Borsilikatglasampulle (der Einsatz von Quarzglas ist erst bei Temperaturen größer als 600 °C nötig) vorgelegt und im Hochvakuum bei 10^{-3} mbar evakuiert. Es musste darauf geachtet werden, dass leicht flüchtige Substanzen bei der Probenvorbereitung eingefroren werden, damit kein Probenverlust auftritt. Anschließend wird die Ampulle abgeschmolzen, sodass ein geschlossenes System vorliegt. Analog hierzu ist der Aufbau des HPHT-Reaktors für die Synthese von Diamanten (**Kapitel 1.2.2, Abb. 2**). Es wurden in allen Experimenten Ampullen mit dem gleichen Volumen verwendet, um die Pyrolysereaktionen untereinander vergleichen zu können. Die Experimente wurden ebenso nach einem standardisierten Verfahren durchgeführt und analysiert (**AAV 3** und **AAV 4**).

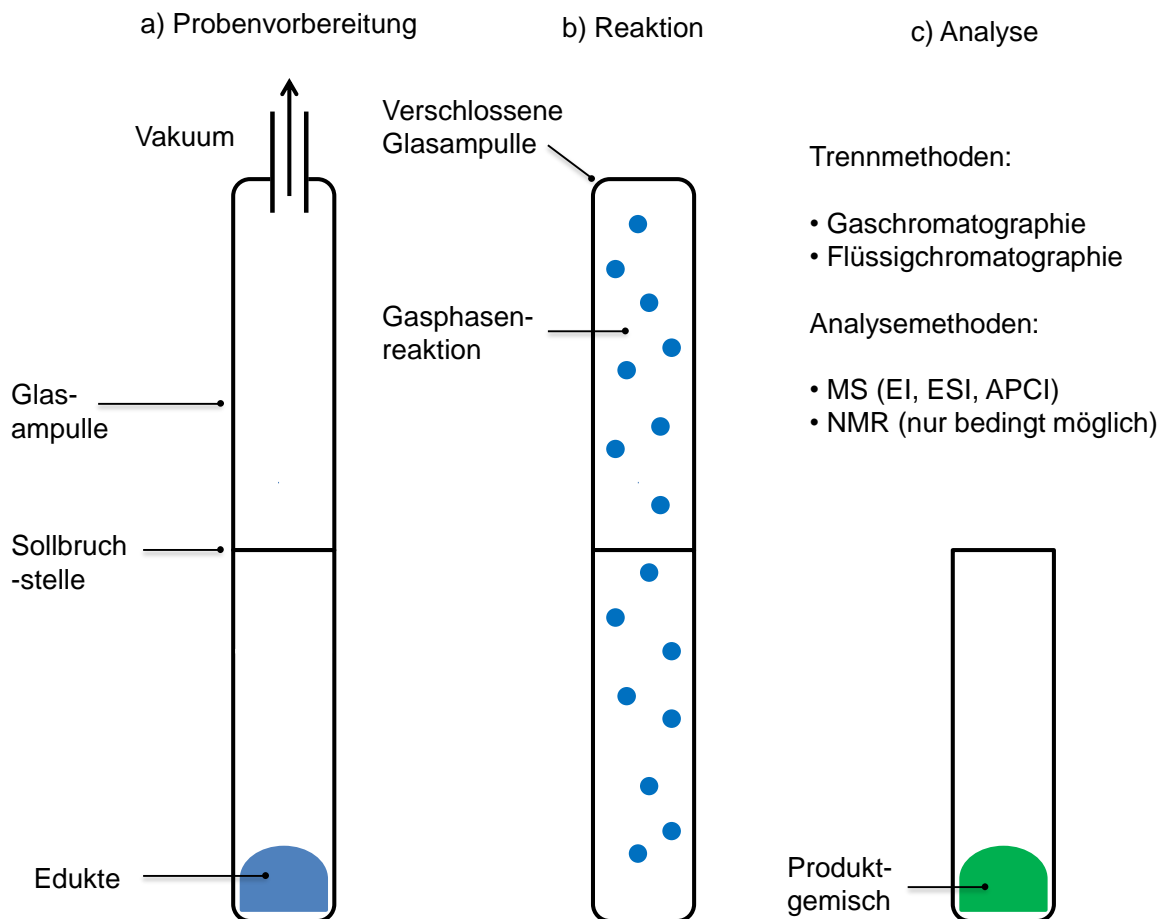


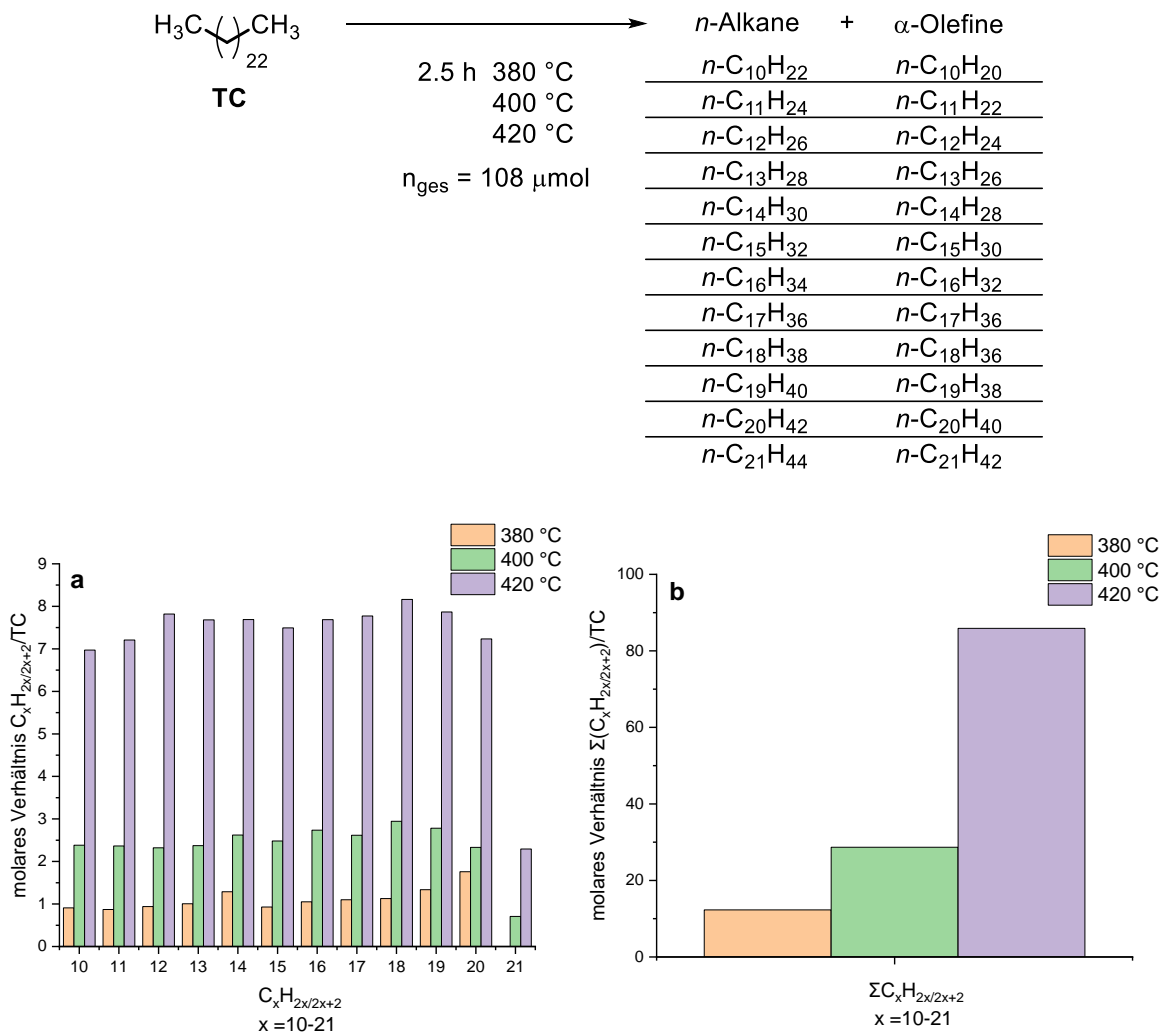
Abbildung 24: a) Probenvorbereitung: Edukte werden in einer Glasampulle vorgelegt und im Vakuum evakuiert. b) Reaktion: Die Pyrolysen wurden nach **AAV 3** oder **AAV 4** durchgeführt. Die Reaktion findet in der verschlossenen Glasampulle bei Temperaturen zwischen 380–470 °C statt. c) Analyse: Das Produktgemisch wird per Gas- oder Flüssigchromatographie getrennt und massenspektrometrisch analysiert.

Nach Beendigung der Reaktion, wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und an der Sollbruchstelle geöffnet. Nachfolgend wurden die Pyrolysegemische aufgrund der Komplexität der Zusammensetzung zunächst getrennt und anschließend analysiert. Die Massenspektrometrie eignet sich insbesondere zur Analyse von niedrig konzentrierten Proben. Für unpolare Kohlenwasserstoffverbindungen eignen sich GC-MS Messmethoden, wobei die Trennung des Gemisches in der Gasphase stattfindet und die Pyrolyseprodukte durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) massenspektrometrisch analysiert werden können. Da bei der massenspektrometrischen Analyse der Pyrolysegemische ausschließlich strukturell ähnliche Verbindungen miteinander verglichen wurden, sollten diese aufgrund gleicher Ionisierbarkeit geringe Fehler bei der Mengenbestimmung aufweisen. Flüssigchromatographische Trennmethoden wurden vorzugsweise für stärker polare Moleküle eingesetzt, welche nur bedingt gaschromatographisch trennbar sind. Die polaren Verbindungen können nun auch über schonbarere MS-Methoden wie der chemischen

Ionisation unter Atmosphärendruck (eng.: *atmospheric pressure chemical ionization*, APCI) analysiert werden. Da wir an molekularen Reaktionsmechanismen interessiert waren, also an den ersten Reaktionsschritten der Diamantsynthese, haben wir bewusst Trenn- bzw. Analysemethoden eingesetzt, welche hochmolekulare Verbindungen nicht detektieren können. Wir verwendeten einen standardisierten Reaktionsaufbau, um die Reaktionen vergleichbar zu machen. Zunächst wurden die jeweiligen Komponenten in Reinform getestet, bevor diese als Gemische eingesetzt wurden. So wurde zum Beispiel das Zersetzungsverhalten von Tetracosan (**TC**) sowie die Stabilität der Wachstumskeime zunächst unabhängig voneinander getestet. Anschließend wurde durch das sukzessive Ändern einzelner Parameter wie der Temperatur, Zeit, Gesamtmolmenge, molares Verhältnis der Edukte, Art der Kohlenstoffquelle und Art des Wachstumskeims eine qualitative Studie zum Wachstumsverhalten von molekularen Keimen in Gegenwart unterschiedlicher Kohlenstoffquellen gemacht. Damit erhofften wir uns neue Erkenntnisse über die ersten Reaktionen des Diamantwachstums erhalten zu können. Die komplette Übersicht der Experimente ist in **Kapitel 3.6.1** (Ex.Teil) dargestellt.

2.3.3 Tetracosan als Kohlenstoffquelle: Eine Zersetzungsanalyse

Das Wachstum der Keime soll in der Gegenwart von Kohlenstoffquellen untersucht werden, welche unter den gewählten Bedingungen aufbrechen und mit den Wachstumskeimen Reaktionen eingehen können. Es ist daher von großem Interesse, sowohl die Zersetzungstemperatur als auch den Zersetzungsmechanismus der jeweiligen Kohlenstoffquelle zu kennen, um Rückschlüsse auf das Reaktionsverhalten machen zu können. Zunächst wurde das Pyrolyseverhalten des Tetracosans (**TC**), einer linearen definierten Kohlenwasserstoffverbindung, untersucht. In einer Versuchsreihe wurden äquimolare Mengen des Tetracosans (**TC**) in der Pyrolyseampulle vorgelegt und bei verschiedenen Temperaturen zwischen 380 °C und 420 °C über 2.5 h geheizt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit GC-MS analysiert.



a

$\text{C}_x\text{H}_{2x/2x+2}$
x = 10-21

b

$\sum \text{C}_x\text{H}_{2x/2x+2}$
x = 10-21

Abbildung 25: Pyrolyse von Tetracosan (**TC**) wurde nach **AAV 3** über 2.5 h bei verschiedenen Temperaturen (380 °C, 400 °C und 420 °C) durchgeführt. Analyse der Pyrolyseprodukte mittels GC-MS: In a) sind für die jeweiligen Alkylfragmente ($\text{C}_x\text{H}_{2x/2x+2}$) das molare Verhältnis aus Alkylfragmenten ($\text{C}_x\text{H}_{2x/2x+2}$) gegenüber Tetracosan (**TC**) dargestellt. In b) ist für die Summe aller Alkylfragmente ($\sum \text{C}_x\text{H}_{2x/2x+2}$) bei der jeweiligen Temperatur das molare Verhältnis aus der Summe der Alkylfragmente ($\sum \text{C}_x\text{H}_{2x/2x+2}$) gegenüber Tetracosan (**TC**) dargestellt. Für a) und b) wurde die GC-Methode A verwendet.

Die Menge der Pyrolyseprodukte nimmt qualitativ mit steigender Temperatur zu. Bei 380 °C beträgt das Verhältnis aus der Summe der Pyrolyseprodukte gegenüber dem Startmaterial gerade einmal 12.3%. Bei 400 °C liegt dieses Verhältnis schon bei 28.7% und erreicht für das Pyrolyseexperiment bei 420 °C einen Wert von 85.9% (**Abb. 25b**). Wie auch für die analoge Verbindung HDPE bekannt ist, findet eine zufällige Zersetzung entlang der Alkylkette statt.^[177] Da dieser Prozess statistisch ist, wurden auch in unseren Pyrolyseexperimenten mit Tetracosan (**TC**) annähernd ähnliche Mengen linearer Zersetzungsprodukte ($\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$, C_xH_{2x} ; x = 10–21) innerhalb eines Experiments gemessen (**Abb. 25a**). Die Fragmente wurden gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch mit Hilfe von kommerziell erhältlichen *n*-Alkanen als Referenzsubstanzen zugeordnet. Es wurden linearen Alkane

(C_xH_{2x+2} , $x = 10-21$) und analog zu den n -Alkanen auch die α -Olefine (C_xH_{2x} , $x = 10-21$) identifiziert (**Abb. 26**).

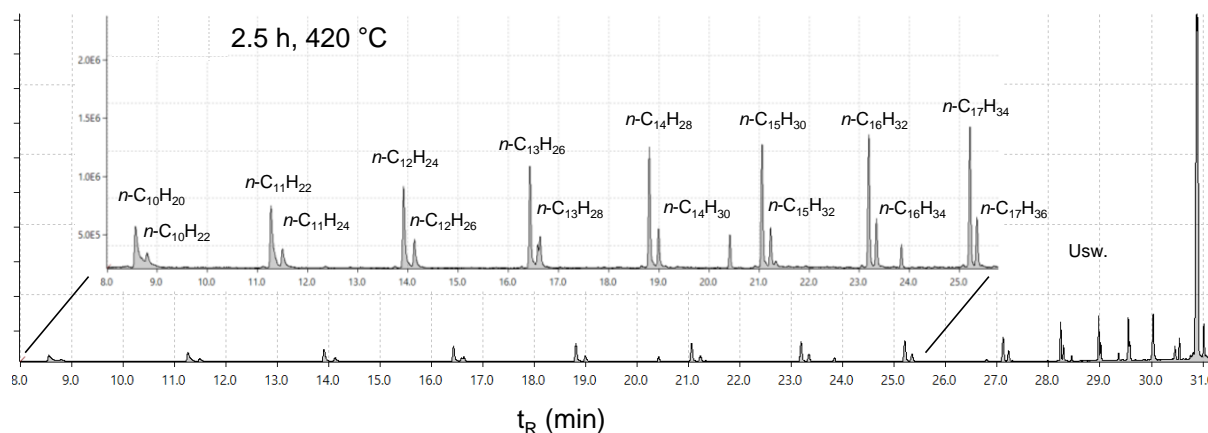


Abbildung 26: Gaschromatogramm der Pyrolyse von Tetracosan (**TC**) über 2.5 h bei 420 °C. Für $t_R = 8.0-25.5$ min. wurden Zersetzungsprodukte des Tetracosans (**TC**) in Form von linearen Alkanen und α -Olefine zugeordnet (C_xH_{2x+2} , C_xH_{2x} ; $x = 10-21$). Nach GC-Methode B.

Der Zersetzungsprozess der Kohlenwasserstoffe findet, wie von RICE und KOSSIAKOFF postuliert, als freie radikalische Kettenreaktion statt.^[178,179] Die C–H Bindungsenergie liegt bei linearen Alkanen bei ca. 94 kcal/mol, wodurch diese um 10 kcal/mol stärker ist als die C–C-Bindungsenergie.^[177] Daher ist die Startreaktion der C–C Bindungsbruch, wobei lineare Alkylradikale gebildet werden. Es liegen nun reaktive freie Radikale vor, welche weitere Reaktionen wie C–H Abstraktion, β -Spaltung und intramolekulare Isomerisierungen eingehen können.^[178–180] Der Prozess der β -Spaltung dominiert, wobei es zur Bildung von α -Olefinen kommt. Erst bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen, bei der die Zersetzung des Tetracosans (**TC**) vorangeschritten ist, werden neben der Bildung der linearen Fragmente zum Beispiel auch aromatische Verbindungen detektiert.^[181] Die Pyrolyse des Tetracosans (**TC**) über 2.5 h bei 450 °C zeigt nun ein komplexeres Produktgemisch. Es wurden nun nicht nur die linearen Bruchstücke der Ausgangsverbindung detektiert. Vielmehr entstehen nun Nebenprodukte durch sekundäre Reaktionen der zuvor gebildeten primären Radikale. Ein weiteres Indiz, dass die *in situ* erzeugten Radikale nun intermolekulare Reaktionen eingehen, wird auch durch die vermehrte Bildung gesättigter Alkylfragmente deutlich, welche durch die Abstraktion eines Wasserstoffradikals entstehen. Bei niedrigeren Temperaturen wurden vermehrt die entsprechenden α -Olefine durch die intramolekulare β -Spaltung erhalten (Vergleich der **Abb. 26** und **Abb. 27c**). Die Bildung von Nebenprodukten wird mit der Verlängerung der Reaktionszeit von 2.5 h auf 5.0 h eindeutiger. Nichtsdestotrotz besteht der überwiegende Anteil der Pyrolyseprodukte auch nach 5.0 h noch aus linearen Fragmenten des Tetracosans (**TC**).

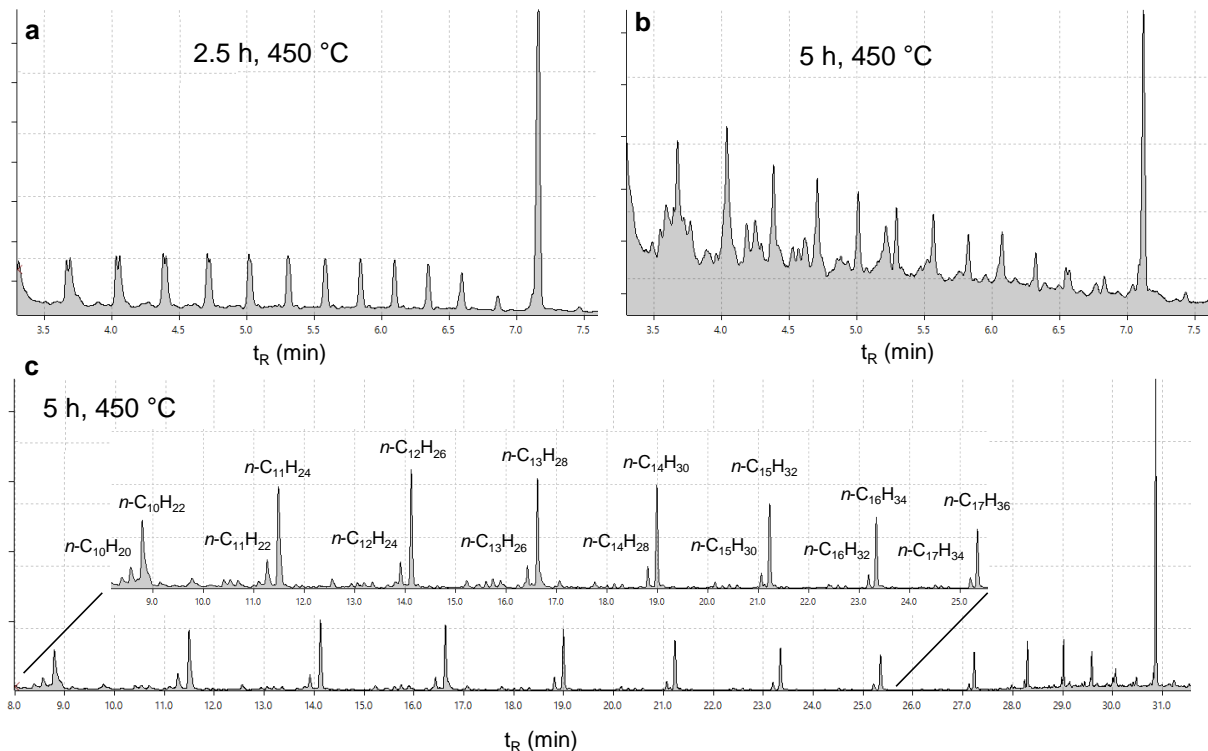
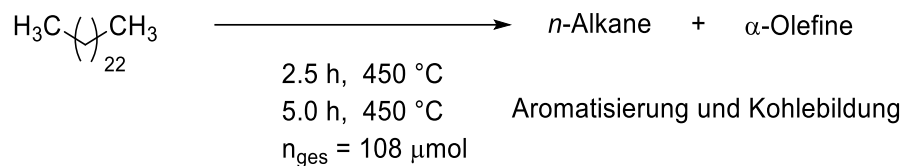


Abbildung 27: Pyrolyse von Tetracosan (**TC**) bei 450 °C nach **AAV 3** über 2.5 und 5.0 h. Analyse der Pyrolyseprodukte mittels GC-MS: Im Vergleich zu a) finden bei b) neben den reinen Abbauprodukten des Tetracosans (**TC**) vermehrt nun sekundäre Reaktionen wie die Aromatisierung bzw. Kohlebildung statt. Für a) und b) wurde die GC-Methode A verwendet. Eine detailliertere Messung der 5 h Pyrolyse zeigt jedoch, dass der größte Anteil der Pyrolyseprodukte aus linearen Fragmenten des Tetracosan (**TC**) besteht. Für c) wurde die GC-Methode B verwendet.

Der Beginn der Zersetzung von Tetracosan (**TC**) ist bei 380 °C. Mit steigender Pyrolysetemperatur nimmt auch der Anteil der Pyrolyseprodukte gegenüber dem Startmaterial qualitativ zu. Da die C–C Bindungsenergien des Tetarcosans (**TC**) relativ ähnlich sind, verläuft die Zersetzung nach einem zufälligen Prinzip. Daher kommen auch die Alkylfragmente ($\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$, C_xH_{2x} ; $x = 10\text{--}21$) einer Pyrolysereaktion in qualitativ ähnlichen Mengen vor. Zudem finden bis zu einer Temperatur von 420 °C nur wenige Nebenreaktionen der *in situ* gebildeten Radikale statt. Erst durch das Erhöhen der Reaktionstemperatur kommt es zu intermolekularen Reaktionen wie zum Beispiel der vermehrten Abstraktion von Wasserstoffradikalen benachbarter Alkane. Die Informationen zum Zersetzungsverhalten des Tetracosans (**TC**) liefern eine wichtige Grundlage für die Diamantsynthese. Es werden nämlich reaktive Kohlenstoffradikale benötigt, welche für das Wachstum des Diamanten sorgen.

2.3.4 Thermische Stabilität des Adamantans (Ad)

Das Adamantangerüst besteht aus drei fusionierten Cyclohexylringen, wodurch Adamantan deckungsgleich mit dem Diamantgitter ist und sich als Kristallisationskeim für die Diamantsynthese eignen könnte. Ein weiterer Vorteil ist, dass die starren Ringsysteme des Adamantans mit wenig Ringspannung thermisch sehr stabil sind. Um ein keimbasiertes Diamantwachstum zu gewährleisten, wurden zunächst in identischen Pyrolysereaktionen untersucht, ob Diamantoide wie Adamantan bei hohen Temperaturen bis zu 450 °C stabil bleiben. Anschließend wurde das Pyrolysegemisch mit einer äquimolaren Menge des Anisol (144) Standards NMR spektroskopisch vermessen. Im Rahmen der Messgenauigkeit des NMR-Spektrometers wurde kein Abbau des Adamantans beobachtet.

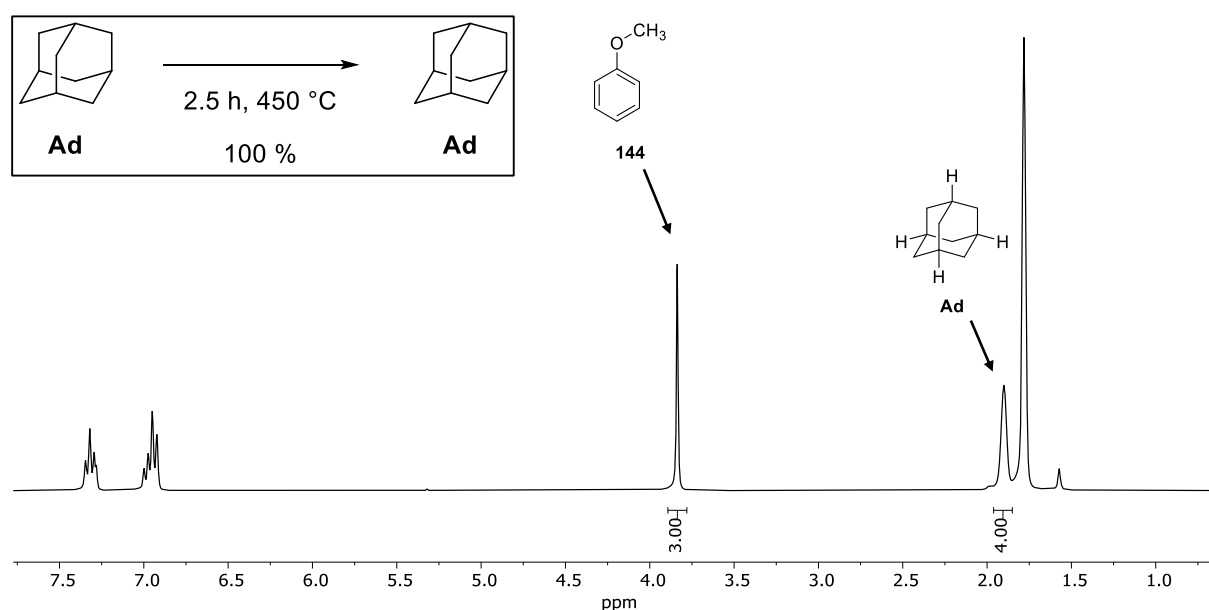


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum von Adamantan (**Ad**) nach thermischer Behandlung **AAV 3**. Ein äquimolares Gemisch aus Adamantan (**Ad**) und Anisol (**144**) als Standard wurde einer NMR-Analyse bei 298 K unterzogen.

2.3.5 Adamantan als Wachstumskeim in Pyrolysereaktionen mit linearen Alkanen

Wie wir in **Kapitel 2.3.3** zeigen konnten, findet eine signifikante Zersetzung des Tetracosans (**TC**) ab einer Temperatur von 420 °C statt, wobei Adamantan (**Ad**) bis zu einer Temperatur von 450 °C stabil bleibt. Wir untersuchten zunächst das Pyrolyseverhalten von Tetracosan (**TC**) und Adamantan (**Ad**) bei 420 °C. In diesem Versuch wurde wie zuvor nur die Zersetzung des Tetracosans (**TC**) beobachtet. Es fanden jedoch keine Reaktionen mit dem Adamantangerüst statt. Wir hatten aber auch zuvor beobachtet, dass bei der alleinigen Pyrolyse von Tetracosan (**TC**) bei 420 °C überwiegend intramolekulare Reaktionen der *in situ* gebildeten Radikale stattfinden. Daher wurde in weiteren Versuchen die Pyrolysetemperatur erhöht, um die Reaktionen der genierten Radikale mit benachbarten Molekülen zu begünstigen. Die nächste Reaktion wurde bei 450 °C über 5,0 h durchgeführt. Das

Pyrolysegemisch wurde anschließend gaschromatographisch aufgetrennt und massenspektrometrisch analysiert. Interessanterweise wurden nun unverzweigte alkylierte Adamantanderivate identifiziert. Adamantan (**Ad**) hat tertiäre sowie sekundäre C–H-Bindungen. Die Alkylierung kann demnach an zwei verschiedenen Positionen stattfinden. Es wurde die Alkylierung an beiden Positionen beobachtet. Diese Beobachtung ist von großer Wichtigkeit, da die C–H-Aktivierung an beiden Positionen stattfinden muss, damit der Diamant einheitlich wächst. Dennoch besteht eine leichte Tendenz für die Alkylierung des Adamantanbrückenkopfes. Der Grund hierfür ist, dass die C–H-Bindungsenergien der tertiären gegenüber der sekundären Bindungen leicht geringer sind, wodurch die Aktivierung der Brückenkopfposition begünstigt wurde.^[182,183] Die alkylierten Adamantanderivate (**Ad–C_xH_{2x+1}**, x = 1–9) wurden im Verhältnis zu unveränderten Adamantan (**Ad**) in **Abb. 29** dargestellt. Ein besonderes Merkmal ist die überproportionierte Ethylierung des Adamantangerüsts sowohl an der tertiären als auch an der sekundären Position (**1-EtAd** und **2-EtAd**). In weiteren Pyrolysereaktionen verwendeten wir die Ethylierung des Adamantangerüsts als Vergleichsgröße, da sie in allen Pyrolysereaktionen den größten Anteil hatte.

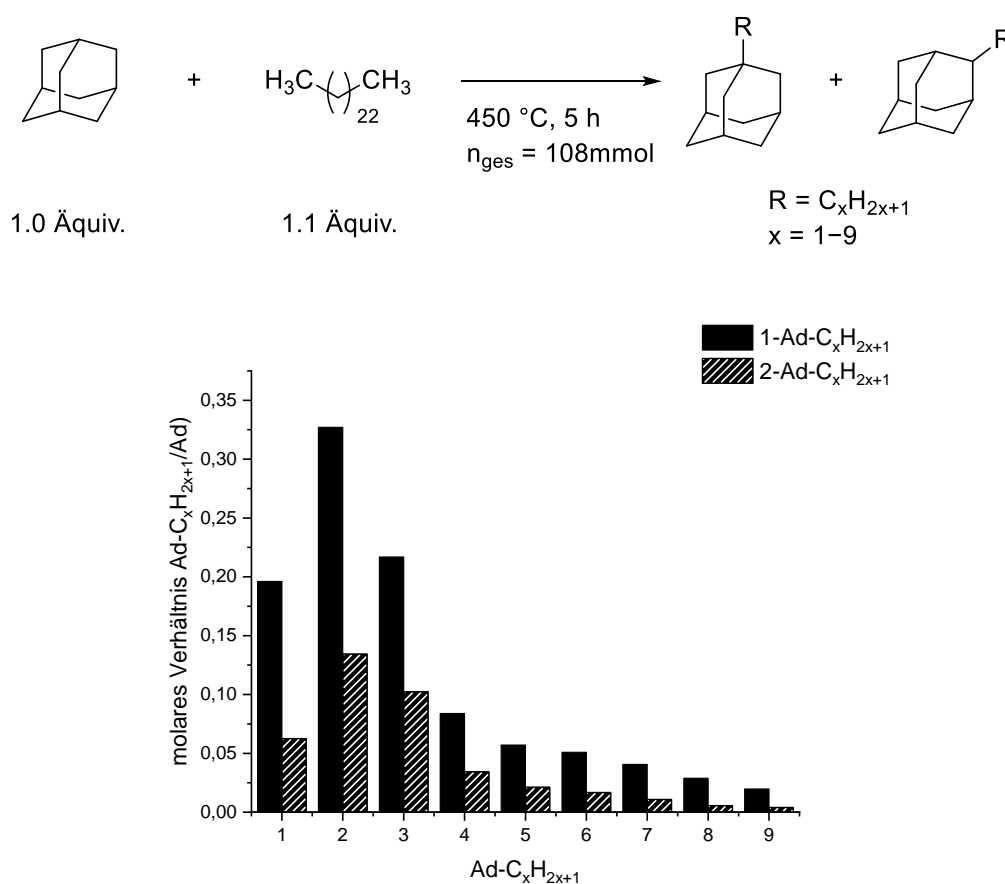


Abbildung 29: Pyrolyse eines Gemisches aus Adamantan (**Ad**) und Tetracosan (**TC**) bei 450 °C nach **AAV 3** über 5h. Es wurden mittels GC-MS Messungen einfach alkylierte Adamantane am Brückenkopf (**1-Ad–C_xH_{2x+1}**) sowie an der sekundären Position (**2-Ad–C_xH_{2x+1}**) detektiert. Für die jeweiligen

alkylierten Adamantane (**Ad**–**C_xH_{2x+1}**) aus der Reaktion mit Tetracosan (**TC**) ist das molare Verhältnis aus alkylierten Adamantanen (**Ad**–**C_xH_{2x+1}**) gegenüber unverändertem Adamantan (**Ad**) dargestellt (unten). Nach GC-Methode B.

Im Folgenden wurde die Pyrolyse hinsichtlich dem sukzessiven Ändern einzelner Reaktionsparameter untersucht. Als Standardreaktion wurde die Reaktion von Tetracosan (**TC**) mit Adamantan (**Ad**) bei 450 °C über 2.5 h mit einem molaren Verhältnis von 1.1/1.0 und einer Gesamtmolzahl von 108 µmol festgelegt (Die Reaktion ist in der **Abb. 30a-d** in rot markiert). Ausgehend von dieser Reaktion wurden die Parameter sukzessive variiert. Es wurde festgestellt, dass mit steigender Pyrolysedauer der Grad der Ethylierung zunimmt. Zudem nimmt auch die Ethylierung des Adamantans bei Erhöhung der Gesamtmolzahl qualitativ zu. Es ist denkbar, dass die Wahrscheinlichkeit der Produktbildung durch eine längere Reaktionszeit sowie durch eine erhöhte Teilchenanzahl zunimmt. Die Änderung des molaren Verhältnisses zwischen Adamantan (**Ad**) und Tetracosan (**TC**) hat qualitativ keine Auswirkung auf die Menge der alkylierten Adamantanspezies (**Ad**–**C_xH_{2x+1}**). Wird jedoch die Pyrolysetemperatur von 420 °C auf 470 °C erhöht, so wird auch der Grad der Ethylierung deutlich gesteigert. Bei 420 °C findet noch keine Alkylierung des Adamantans (**Ad**) statt. Wir hatten zuvor schon beobachtet (**Kapitel 2.3.3**), dass bei der alleinigen Pyrolyse von Tetracosan (**TC**) bei 420 °C vermutlich überwiegend intramolekulare Reaktionen der *in situ* gebildeten Radikale ablaufen, wodurch auch keine Reaktionen mit Adamantan (**Ad**) stattfinden können. Durch das Erhöhen der Reaktionstemperatur hatten wir aber auch zeigen können (**Kapitel 2.3.3**), dass sowohl qualitativ die Zersetzung des Tetracosans zunimmt, als auch intermolekulare Reaktionen des Tetracosans vermehrt auftreten. Insgesamt nimmt so bei höheren Temperaturen auch die Wahrscheinlichkeit zur Produktbildung von alkylierten Adamantanen zu. Die Ergebnisse sind in **Abb. 30a-d** dargestellt.

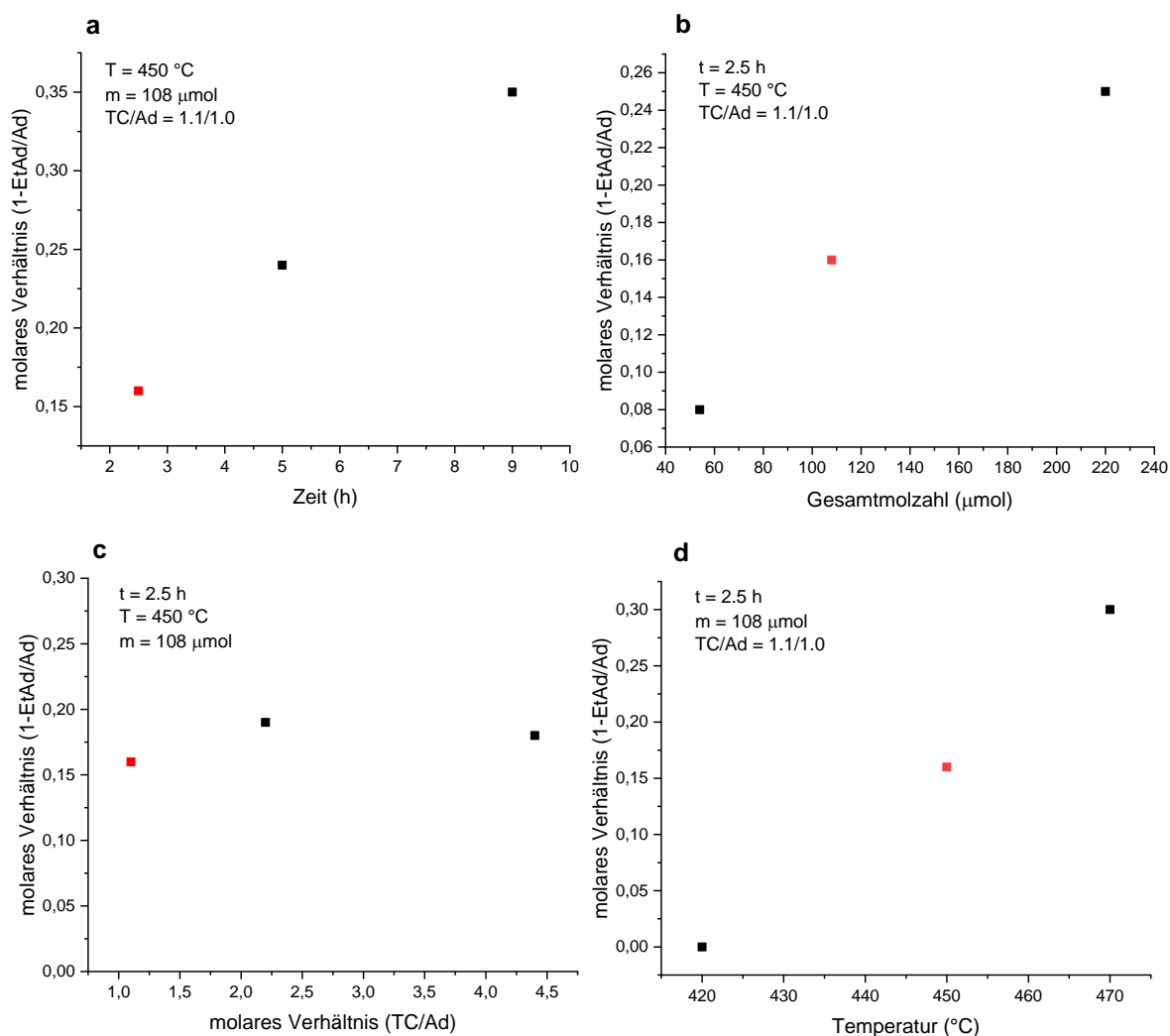
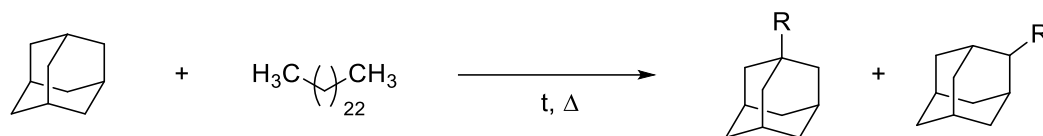


Abbildung 30: Pyrolysestudien eines Gemisches aus Adamantan (**Ad**) und Tetracosan (**TC**) nach **AAV 3**. Unter Variation von a) Pyrolysedauer, b) Gesamtanzahl, c) molares Verhältnis und d) Temperatur. Alle Studien wurden mittels GC-MS ausgewertet. Es wurden in (a-d) die jeweiligen Parameter gegenüber dem molaren Verhältnis aus 1-Ethyladamantan (**1-EtAd**) zu Adamantan (**Ad**) aufgetragen. Nach GC-Methode B.

Die Pyrolyseexperimente haben gezeigt, dass der Alkylierungsgrad des Adamantans mit Tetracosan (**TC**) als Kohlenstoffquelle in Abhängigkeit der Temperatur, Zeit und Gesamtanzahl variiert werden kann. Um jedoch mehr über den Wachstumsmechanismus aussagen zu können, wollten wir anhand verschiedener Kohlenstoffquellen die Alkylierung des Adamantans (**Ad**) untersuchen. Zunächst setzten wir *n*-Hexan als strukturverwandte Kohlenstoffquelle für Tetracosan (**TC**) ein. Die Pyrolyse von Adamantan mit *n*-Hexan wurde

bei 450 °C über 5 h durchgeführt und ebenfalls mittels GC-MS analysiert. Damit das gleiche Verhältnis aus Wachstumskeimen zu Kohlenstoffatomen aus der Kohlenstoffquelle besteht, wurde die verwendete Molmenge für *n*-Hexan in diesen Versuchen angepasst. Das Muster der Pyrolyseprodukte ist ähnlich zu den zuvor gemachten Beobachtungen, da ebenfalls die Alkylierung der tertiären und sekundären Positionen beobachtet wurde. Darüber hinaus ist 1-Ethyladamantan (**1-EtAd**) auch das am häufigsten vorhandene Alkylierungsprodukt. Im Vergleich zu den Experimenten mit Tetracosan (**TC**) ist der Grad der Alkylierung qualitativ geringer. In **Abb. 31** ist das Gaschromatogramm der Pyrolyseprodukte aus den Reaktionen von Adamantan (**Ad**) mit a) Tetracosan (**TC**) und mit b) *n*-Hexan gezeigt. Jedoch wurden nur Alkylierungen mit einer maximalen Länge von einer C₅-Einheit beobachtet (**Ad-C₅H₁₁**). Diese Beobachtung spricht auch dafür, dass die Alkylierungsprodukte ausschließlich aus den Fragmenten der Kohlenstoffquelle stammen sollten.

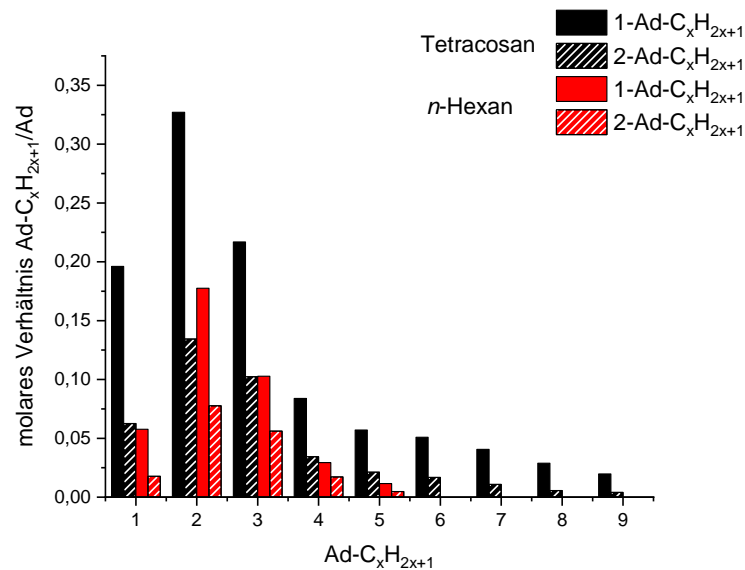
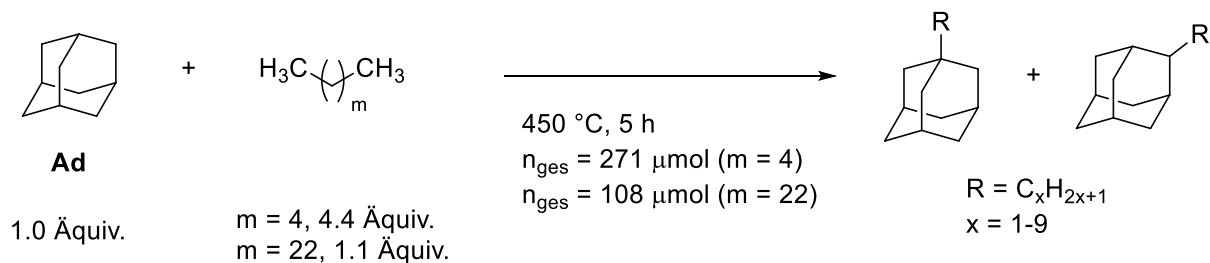


Abbildung 31: Pyrolysereaktionen eines Gemisches aus Adamantan (**Ad**) und Tetracosan (**TC**) sowie Adamantan (**Ad**) und *n*-Hexan nach **AAV 3**. Alle Reaktionen wurden mittels GC-MS ausgewertet. Für die jeweiligen alkylierten Adamantane (**Ad-C_xH_{2x+1}**) aus den Reaktionen mit Tetracosan (**TC**) und *n*-Hexan ist das molare Verhältnis aus den alkylierten Adamantanen (**Ad-C_xH_{2x+1}**) gegenüber unverändertem Adamantan (**Ad**) dargestellt (unten). Nach GC-Methode B.

Es konnte somit gezeigt werden, dass lineare Alkane sich als Kohlenstoffquellen für das Diamantwachstum eignen. Bei einer Pyrolysetemperatur von 450–470 °C konnten die besten Ergebnisse für die Alkylierung von Adamantan (**Ad**) erzielt werden. Dabei wurden für das langkettige Alkan, Tetracosan (**TC**), gegenüber *n*-Hexan qualitativ größere Mengen der Alkylierungsprodukte erhalten. Zudem gehen höchstwahrscheinlich die *in situ* generierten Radikale direkt Reaktionen mit dem Adamantanmolekül ein, wodurch je nach Kohlenstoffquelle Alkylierungsprodukte unterschiedlicher Länge entstehen.

2.3.6 Polypropylen (PP) als Kohlenstoffquelle in den Pyrolysereaktionen

Im Folgenden wurde das verzweigte Polymer, Polypropylen (**PP**), als Kohlenstoffquelle verwendet. Gegenüber den linearen Alkanen ist **PP** thermisch weniger stabil. Grund hierfür ist die Verzweigung im Polypropylen (**PP**), wodurch die C–C Bindungsenergie im Polypropylen (**PP**) im Vergleich zu den linearen Alkanen herabgesetzt wird. Zur Vereinfachung werden die Strukturmodelle der linearen Alkane und des **PPs** in Form von *n*-Butan (**145**) und *i*-Pentan (**146**) verwendet, um die Bindungsbrüche zu veranschaulichen (**Abb. 32**). Bei der homolytischen Spaltung des symmetrischen *n*-Butans (**145**) werden 367 kJ/mol benötigt, um die zentrale Bindung aufzubrechen, wobei zwei primäre Ethylradikale entstehen. Die homolytische C–C Bindungsspaltung von *i*-Pentan (**146**) benötigt weniger Energie (364 kJ/mol) und erfolgt, indem ein primäres Ethylradikal und ein sekundäres Isopropylradikal gebildet werden.^[184]

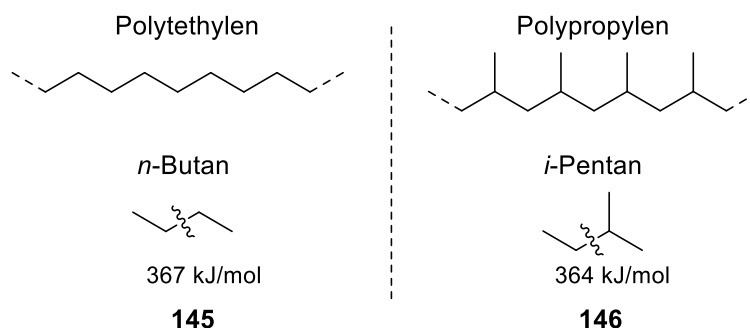


Abbildung 32: Homolytische Spaltung von *n*-Butan (**145**) und *i*-Pentan (**146**) als Analogon für PE und PP.

Die thermische Stabilität von Polypropylen (**PP**) wurde mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt und mit hochdichtem Polyethylen (**HDPE**) als Vertreter für lineare Alkane verglichen. Tatsächlich ist der Startpunkt der Zersetzung von **PP** um 77 °C niedriger als der von **HDPE** (PP: $T_{d5\%} = 364$ °C; HDPE: $T_{d5\%} = 441$ °C). Da die Zersetzung des **PP** bei rund 360 °C beginnt, besteht nun die Möglichkeit, Pyrolysereaktionen schon bei niedrigen Temperaturen zu untersuchen.

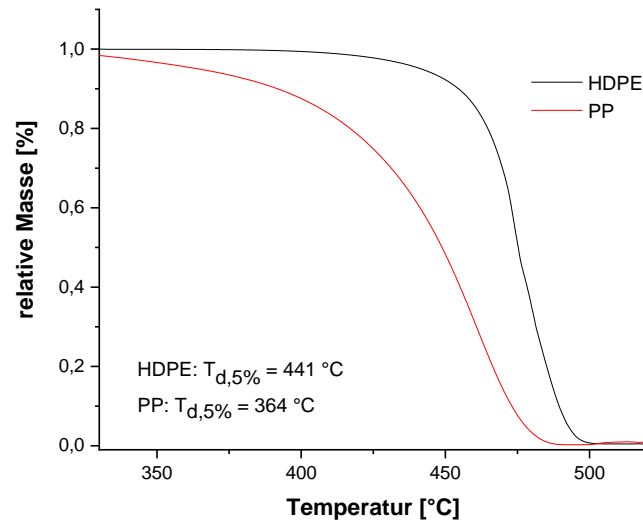


Abbildung 33: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Polyethylen (**PE**) und Polypropylen (**PP**).

Eine Pyrolysereaktion von einem Gemisch aus **Ad** mit **PP** wurde zunächst bei 360 °C über 2.5 h durchgeführt und ebenfalls mittels GC-MS analysiert. Im Produktgemisch liegt überwiegend eine ungesättigte C₄-alkylierte Adamantanspezies vor (**Ad-C₄H₇**). Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von der Gruppe um SAWAGUCHI überein, welche zeigen konnte, dass bei Pyrolysetemperaturen von 370 °C die Pyrolyseprodukte zu 80% aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt sind.^[185] In einem nächsten Versuch wurde das Pyrolyseexperiment bei 450 °C über 5.0 h durchgeführt. Die Alkylierungsprodukte verschieben sich nun zu kürzeren Ketten, wobei das Hauptprodukt eine C₃-alkylierte Adamantanverbindung ist (**Ad-C_xH_{2x+1}**; x = 1–3). Die Ergebnisse der beiden Pyrolysereaktionen wurden in **Abb. 34** dargestellt.

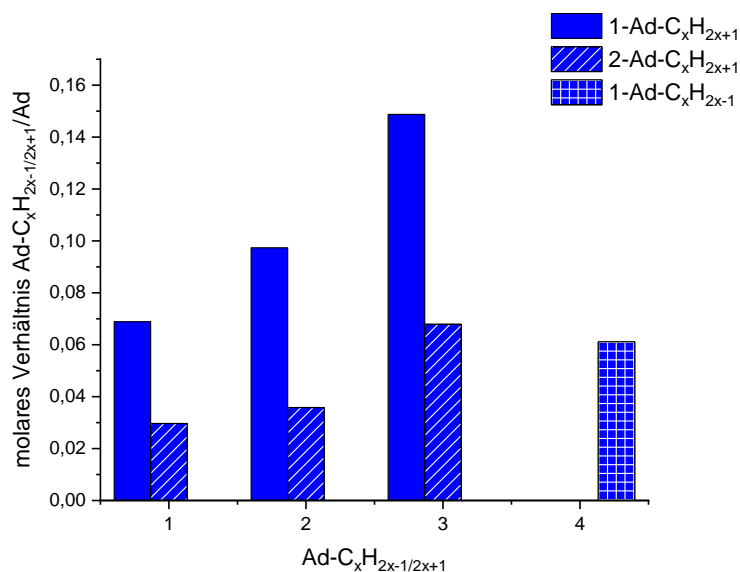


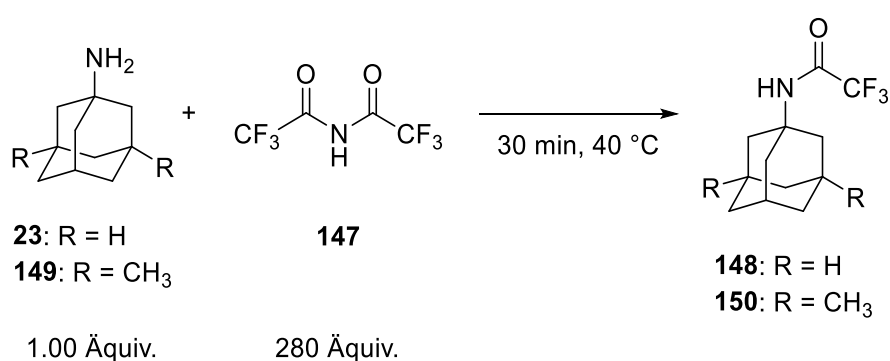
Abbildung 34: Pyrolysereaktionen eines Gemisches aus Adamantan (**Ad**) und Polypropylen (**PP**) bei 450 °C und 360 °C nach **AAV 3**. Alle Reaktionen wurden mittels GC-MS ausgewertet. Für die jeweiligen alkylierten Adamantane (**Ad-C_xH_{2x-1/2x+1}**) ist das molare Verhältnis aus alkylierten Adamantanen (**Ad-C_xH_{2x-1/2x+1}**) gegenüber unverändertem Adamantan (**Ad**) dargestellt. Nach GC-Methode B.

Insgesamt entstehen bei den Pyrolyseversuchen von **Ad** mit **PP** weniger alkylierte Adamantanderivate. Der Zerfall des Polypropylens (**PP**) ist kontrollierter, wodurch auch die Alkylierung selektiver ist. Dieses Verhalten ist zudem Literatur bekannt. Py-GC-MS Messungen von **PP** zeigen einen im Vergleich zu **HDPE** selektiveren Zerfall mit nur wenigen Pyrolyseprodukten.^[185–188]

Die Zersetzung von **PP** beginnt weit unterhalb der Zersetzungstemperatur von **HDPE**. Das hat den Vorteil, dass die Temperatur in den Pyrolysereaktionen drastisch gesenkt werden konnte. Weiterhin entspricht das Alkylierungsmuster den Zersetzungsprodukten des **PPs**. Auch diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen aus **Kapitel 2.3.5**. Es ist naheliegend, dass die *in situ* erzeugten Radikale der Kohlenstoffquellen direkt mit dem Adamantangerüst reagieren, wodurch individuelle Alkylierungsmuster entstehen.

2.3.7 Die Trennbarkeit von alkylierten Azaadamantanen

Bevor wir nun mit den Pyrolysereaktionen der Azaadamantane starteten, wurde das Trennverhalten der Amine zunächst mittels Gaschromatographie untersucht. Primäre und sekundäre Amine haben aufgrund der freien Aminfunktion eine starke Wechselwirkung mit der GC-Säule, wodurch die Amine nur wenig mobil sind. Durch die Funktionalisierung des 1-Adamantylamins (**23**) mit Bistrifluoracetamid **147** entsteht das geschützte Amin **148**, welches nun zugänglich für GC-MS Messungen ist. Wir funktionalisierten zudem das 3,5-Dimethyl-1-adamantylamin (**149**), um eine methylierte Referenzsubstanz für **148** zu erhalten. Schließlich überprüften wir die Trennbarkeit der beiden derivatisierten Amine (**148** und **150**) mittels Gaschromatographie.^[189,190]



Schema 38: Derivatisierung der primären Amine **23** und **149** zu **148** und **150**, um diese für GC-MS Messungen zugänglich zu machen.

Es wurde jedoch festgestellt, dass die geschützten Amine (**148** und **150**) nicht auf der GC-Säule trennbar sind. Wir wählten daher einen neuen Ansatz, um eine Auftrennung der Amine zu gewährleisten und um eine geeignete Methode zur Trennung der aminhaltiger Pyrolyseprodukte zu etablieren. Es ist bekannt, dass auch primäre Amine wie 1-Adamantylamin (**23**) und 3,5-Dimethyl-1-adamantylamin (**149**) in der Normalphasenchromatographie mobilisiert werden können.^[191,192] Tatsächlich konnten wir 1-Adamantylamin (**23**) von 3,5-Dimethyl-1-adamantylamin (**149**) mittels Dünnschichtchromatographie (DC) voneinander separieren (1-Adamantylamin (**23**), $R_f = 0.48$; 3,5-Dimethyl-1-adamantylamin (**149**), $R_f = 0.54$). Anschließend wurden die getrennten Fraktionen mit APCI-MS charakterisiert. In **Abb. 35** sind die Massenspektren der beiden Amine gezeigt. Beide Amine zeigten ein charakteristisches Massenspektrum mit zwei Massenpeaks, $[M+H]^+$ und $[M-NH_3]^+$.

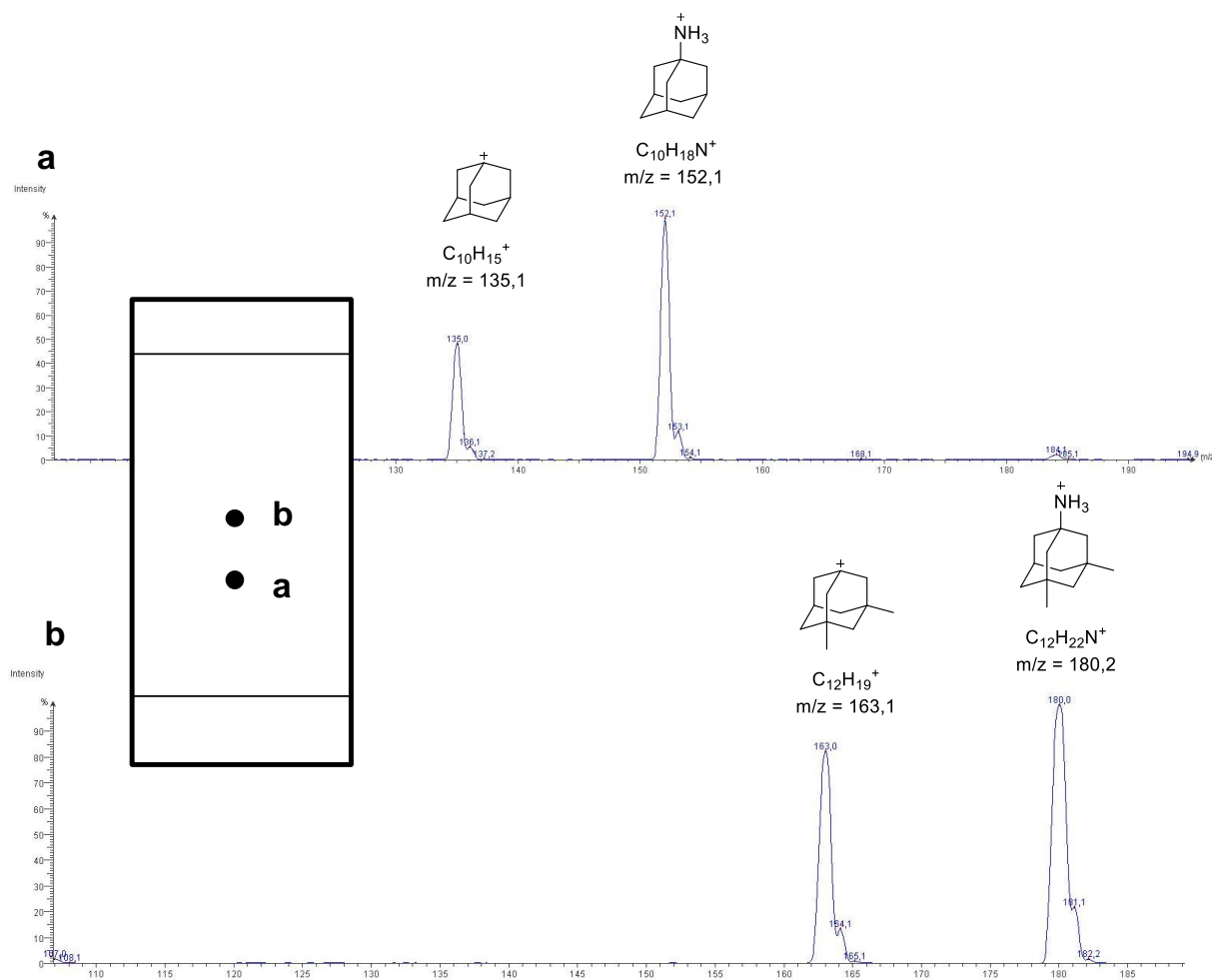
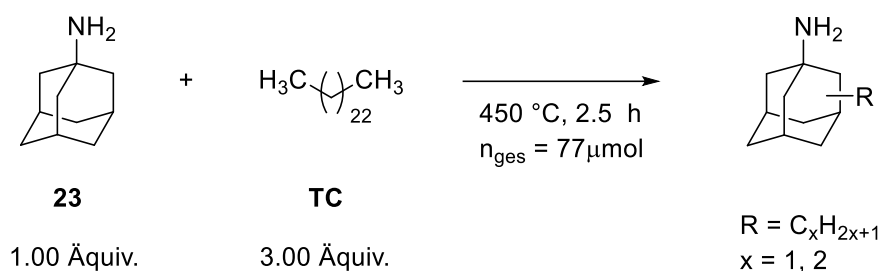


Abbildung 35: Das Gemisch aus 1-Adamantylamin (**23**) und 3,5-Dimethyl-1-admantylamin (**149**) wurde auf einer Kieselgel-DC-Platte (4 x 9 cm) unter Verwendung von $CHCl_3/MeOH/NH_3$ (28 Gew.-% in H_2O) (9/1.4/0.14) als Elutionsmittel getrennt und mit MS analysiert. APCI-MS Spektrum von a) 1-Adamantylamin (**23**): $m/z = 152$ ($[M+H]^+$) und $m/z = 135$ ($[M-NH_3]^+$) und b) 3,5-Dimethyl-1-admantylamin (**149**): $m/z = 180$ ($[M+H]^+$) und $m/z = 163$ ($[M-NH_3]^+$).

Es wurde eine Methode zur Trennung und Charakterisierung von 1-Adamantylamin gegenüber alkylierter 1-Adamantylenderivate entwickelt. Diese Methode sollte im Weiteren die Charakterisierung komplexer aminhaltiger Pyrolysegemische zugänglich machen.

2.3.8 Azaadamantane als Wachstumskeime in Pyrolysereaktionen

Um ein Diamantwachstum ausgehend von Heteroadamantanen gewährleisten zu können, untersuchten wir auch die Stabilität von 1-Adamantylamin (**23**) und 2-Azaadamantan (**52**) bei Temperaturen bis zu 450 °C. Beide Azaadamantane blieben nach der Pyrolyse nahezu intakt (Ex. Teil, **Kapitel 3.6.2**). Nach erfolgreichem Stabilitätstest der Keime **23** und **52** wurde zunächst 1-Adamantylamin (**23**) in der Pyrolysereaktion mit Tetracosan (**TC**) bei 450 °C über 2.5 h getestet.



Schema 39: Pyrolyse eines Gemisches aus 1-Adamantylamin (**23**) und Tetracosan (**TC**) bei 450 °C nach **AAV 4** über 2.5 h, wobei 1-Adamantylamin (**23**– $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$, $x = 1, 2$) alkyliert wurde.

Anschließend wurde das Pyrolysegemisch mittels der beschriebenen Methode chromatographisch aufgetrennt. Der Hauptspot auf der DC-Platte ist unmodifiziertes 1-Adamantylamin (**23**) ($R_f = 0.48$). Zudem wurde ein Gemisch aus alkylierten Derivaten des 1-Adamantylamins (**23**– $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$) detektiert ($R_f = 0.54$). Die Massenspektren des chromatographisch aufgetrennten Pyrolysegemisches sind in **Abb. 36** dargestellt. In **Abb. 36a** ist das charakteristische Massenspektrum des 1-Adamantylamins (**23**) mit zwei Massenpeaks, $[\text{M}+\text{H}]^+$ und $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$, zu sehen. In **Abb. 36b** wurde ein Produktgemisch der alkylierten 1-Adamantylaminderivate identifiziert (**23**– $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$). Auch hier wurden zwei charakteristische Massenpeaks für jedes der Derivate detektiert. Es muss jedoch angemerkt werden, dass anhand der Massensignale die jeweiligen Isomere nicht unterschieden werden können. Es kann zum Beispiel kein Unterschied zwischen einer Dimethylierung oder einer Ethylierung gemacht werden. Höchstwahrscheinlich ist die Ethylierung aber gegenüber einer Dimethylierung bevorzugt, wenn man die Ergebnisse aus der Alkylierung mit reinem Adamantan in Betracht zieht (**Kapitel 2.3.5**).

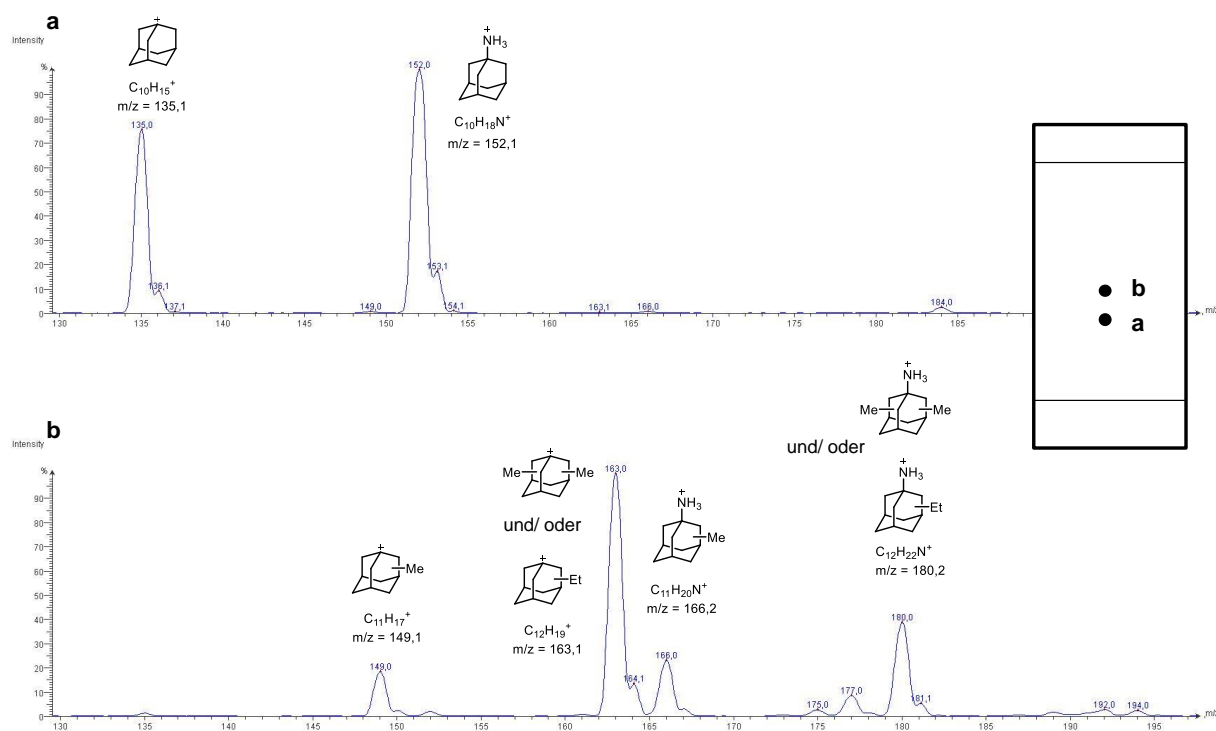
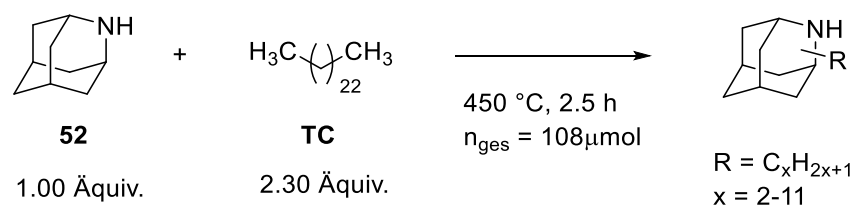


Abbildung 36: Das Produktgemisch wurde auf einer Kieselgel-DC-Platte (4 × 9 cm) unter Verwendung von $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_3$ (28 Gew.-% in H_2O) (9/1.4/0.14) als Elutionsmittel getrennt und mit MS analysiert. APCI-MS Spektrum von a) Unmodifiziertes 1-Adamantylamin (**23**): $m/z = 152$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) und $m/z = 135$ ($[\text{M}-\text{NH}_3]^+$) und b) Produktgemisch aus Methyl-1-adamantylamin (**23-CH₃**): $m/z = 166$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) und $m/z = 149$ ($[\text{M}-\text{NH}_3]^+$), Ethyl-1-adamantylamin und/oder Dimethyl-1-adamantylamin (**23-C₂H₅**): $m/z = 180$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) und $m/z = 163$ ($[\text{M}-\text{NH}_3]^+$), (vereinfachte Darstellung der alkylierten Adamantylamin-Isomere).

Zudem wollten wir überprüfen, ob sich auch Azaadamantane mit Stickstoff im Adamantgrundgerüst als Wachstumskeime für Alkylierungen eignen. Wie von der Gruppe um HEMMER beschrieben, konnten unter der Verwendung von 2-Azaadamantan (**52**) in HPHT-Reaktionen Diamanten mit NV-Zentren synthetisiert werden.^[142] Es liegt daher nahe, dass 2-Azaadamantan auch Alkylierungsreaktionen nach den zuvor beschriebenen Pyrolysebedingungen eingeht. Das Pyrolyseverhalten von 2-Azaadamantan (**52**) und Tetracosan (**TC**) wurde bei 450 °C über 2.5 h hinsichtlich des Alkylierungsverhalten untersucht.



Schema 40: Pyrolyse eines Gemisches aus 2-Azaadamantan (**52**) und Tetracosan (**TC**) bei 450 °C nach **AAV 4** über 2.5 h, wobei 2-Azaadamantan (**52-C_xH_{2x+1}**, $x = 2-11$) alkyliert wurde.

Das Pyrolysegemisch wurde ebenfalls dünnschichtchromatographisch getrennt und massenspektrometrisch vermessen. Der Hauptspot auf der DC-Platte besteht aus unmodifizierten 2-Azaadamantan (**52**) ($R_f = 0.40$). Daneben wurden aber auch Alkylierungsderivate des 2-Azaadamantans (**52**– $C_xH_{2x-1/2x+1}$, $x = 1-6$) detektiert. Interessanterweise ist das Alkylierungsmuster mit den Pyrolyseergebnissen unter Verwendung von reinem Adamantan und **PP** bei 365 °C vergleichbar. Der Hauptpeak in dem Pyrolysegemisch ist auch hier eine ungesättigte C_4 -Einheit (**52**– C_4H_7). Daneben wurden nur wenige andere alkylierte 2-Azaadamantanderivate detektiert (**52**– CH_3 , **52**– C_3H_7 , **52**– C_6H_{13}).

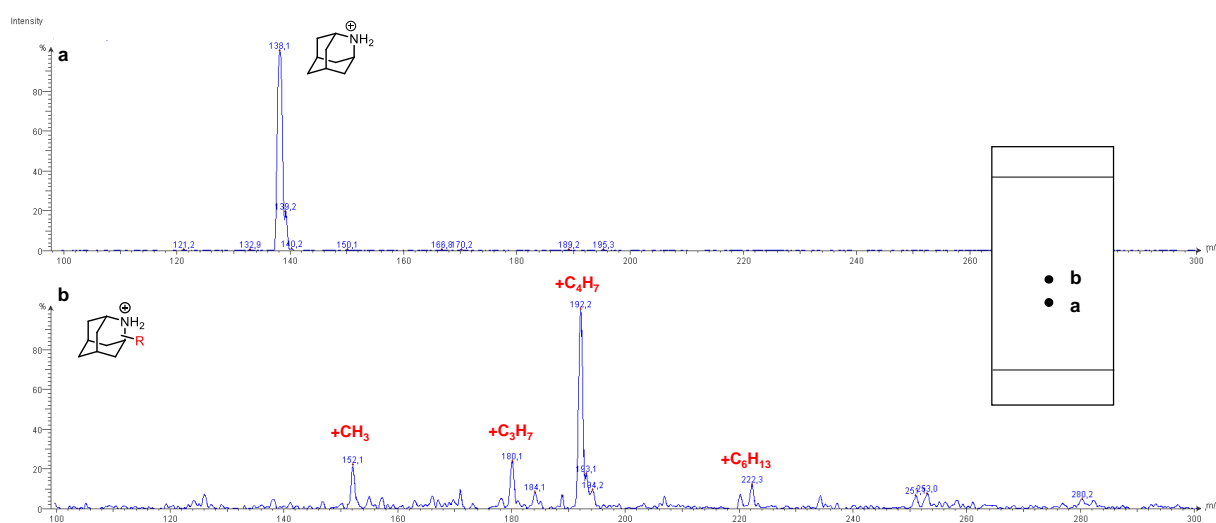


Abbildung 38: Das Produktgemisch wurde auf einer Kieselgel-DC-Platte (4 × 9 cm) unter Verwendung von $CHCl_3/MeOH/NH_3$ (28 Gew.-% in H_2O) (9/1.4/0.14) als Elutionsmittel getrennt und mit MS analysiert. APCI-MS Spektrum von a) Unverändertes 2-Azaadamantan (**52**): $m/z = 138$ $[M+H]^+$ b) Produktgemisch alkylierter 2-Azaadamantane: **52**– CH_3 : $m/z = 152$ $[M+H+CH_3]^+$, **52**– C_3H_7 : $m/z = 180$ $[M+H+C_3H_7]^+$, **52**– C_4H_7 : $m/z = 192$ $[M+H+C_4H_7]^+$, **52**– C_6H_{13} : $m/z = 222$ $[M+H+C_6H_{13}]^+$.

2.3.9 Fazit

Für die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Reaktionen wurden alle Pyrolysen nach einem standardisierten Syntheseprotokoll durchgeführt (**AAV 3** und **AAV 4**). Wir konnten zeigen, dass sich Adamantan (**Ad**) als Wachstumskeim für Alkylierungsreaktionen eignet. Durch das sukzessive Ändern der Reaktionsparameter wurde der Alkylierungsgrad des Adamantans (**Ad**) in Versuchen mit Tetracosan (**TC**) als Kohlenstoffquelle in Abhängigkeit der Temperatur, Zeit und Gesamtmolmenge untersucht. Zudem entsprechen die Alkylierungsmuster den Zersetzungsprodukten der verwendeten Kohlenstoffquellen. Es ist daher naheliegend, dass die *in situ* erzeugten Radikale der Kohlenstoffquellen (**TC**, *n*-Hexan und **PP**) direkt mit dem Adamantangerüst reagieren, wodurch die individuellen Alkylierungsmuster entstehen.

Darüber hinaus haben wir nach jetzigem Stand des Wissens zum ersten Mal eine "bottom-up"- Synthesestrategie für defekthaltige Diamantoide beschrieben. Bisher gab es hierzu nur Studien auf Basis von reinen Kohlenwasserstoffen.^[81,82] Die Pyrolyseergebnisse des 2-Azaadamantans (**52**) mit Tetracosan (**TC**) und Polypropylen (**PP**) sind nahezu deckungsgleich mit den Ergebnissen, welche unter Verwendung von reinem Adamantan (**Ad**) erzielt wurden. Daher ist die Verwendung defekthaltiger Diamantoide als Wachstumskeime für die Synthese von Diamanten äußerst vielversprechend. Unsere Vision ist daher, unter ähnlichen Bedingungen mit Hilfe von HPHT-Reaktionen defekthaltige Diamanten über ein molekulares Design der Wachstumskeime gezielt herzustellen.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Es war ein zentrales Ziel meiner Arbeit, ausgehend von diamantoidartigen Molekülen, welche deckungsgleich mit dem kubischen Diamantgitter sind, Vorläuferstrukturen für das Diamantwachstum zu synthetisieren. Aufgrund der guten Zugänglichkeit und der Vielfalt an Funktionalisierungsmöglichkeiten, nutzten wir Adamantan, den kleinsten Vertreter der Diamantoide, als Wachstumskeim. Weiterhin sollten wichtige Informationen in Form von atomaren Defekten in dem Keim mit molekularer Präzision eingebaut werden, welche bei Intaktheit des Moleküls während des Wachstumsprozesses in den Diamanten übertragen werden könnten. Das Design der Kristallisationskeime sollte dem präzisen Platzieren unterschiedlicher Heteroatome als atomare Defekte (in dieser Arbeit: Silicium und Stickstoff) im Zentrum des Diamanten dienen. Der Zugang zu kohlenwasserstoffhaltigen Silaadamantanen ist kaum in der Literatur dokumentiert worden. In meiner Arbeit wurden jedoch neue Varianten zur Synthese von Silaadamantanen entwickelt. In einer neuen Synthesevariante ist es uns gelungen, mit Hydrosilylierungsreaktionen einfach und in hohen Ausbeuten methylverbrückte Adamantylsilane herzustellen. Die bisher bekannten Methoden setzen metallierte Adamantane mit Siliciumelektrophilen in niedrigen Ausbeuten um. Darüber hinaus ermöglichte die Einführung einer Phenylgruppe am Adamantangerüst die Einstellung unterschiedlicher Verhältnisse von Siliciumdefekten zu Adamantaneinheiten. Durch die starren Phenyleinheiten haben die Defekte präzise Abstände zueinander.

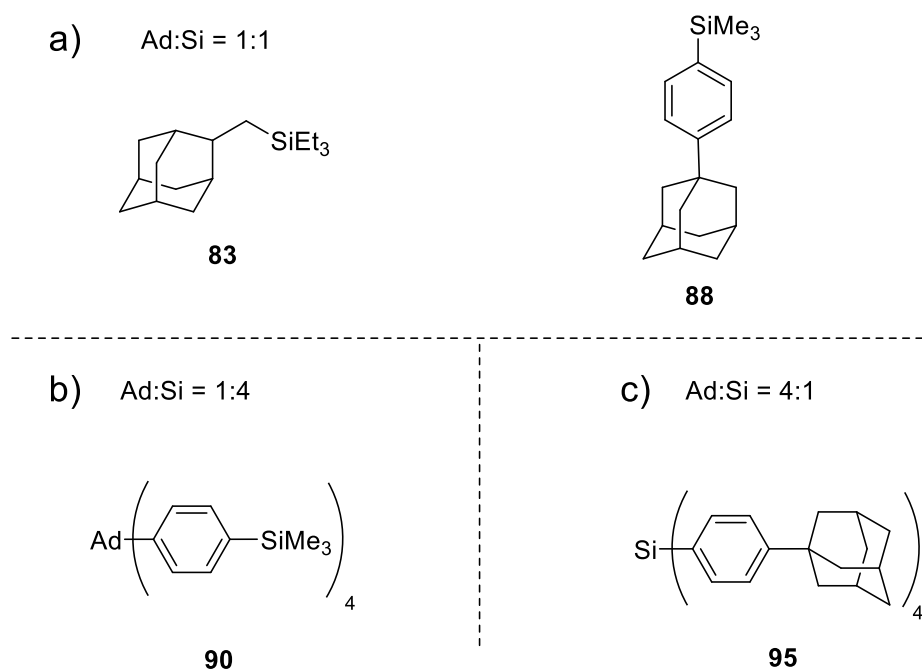


Abbildung 39: Übersicht der adamantylsilyl Derivate für die Diamantsynthese (**83**, **88**, **90** und **95**). a) Das Verhältnis von Adamantan zu Silicium beträgt 1:1. b) Das Verhältnis von Adamantan zu Silicium beträgt 1:4. c) Das Verhältnis von Adamantan zu Silicium beträgt 4:1.

Des Weiteren wurden Azaadamantane synthetisiert, welche als potenzielle Reporter-moleküle in der Diamantsynthese eingesetzt werden könnten. Hypothetisch wird bei erfolgreicher Übertragung der Informationen aus dem Wachstumskeim in den Diamanten hinsichtlich der Anordnung der Stickstoffatome sowie der Art der Stickstoff- und Kohlenstoffisotope das Fehlstellenzentrum im Diamanten manipuliert. Über optische Ausleseprozesse können direkt Rückschlüsse über den Erhalt des Wachstumskeims gemacht werden.

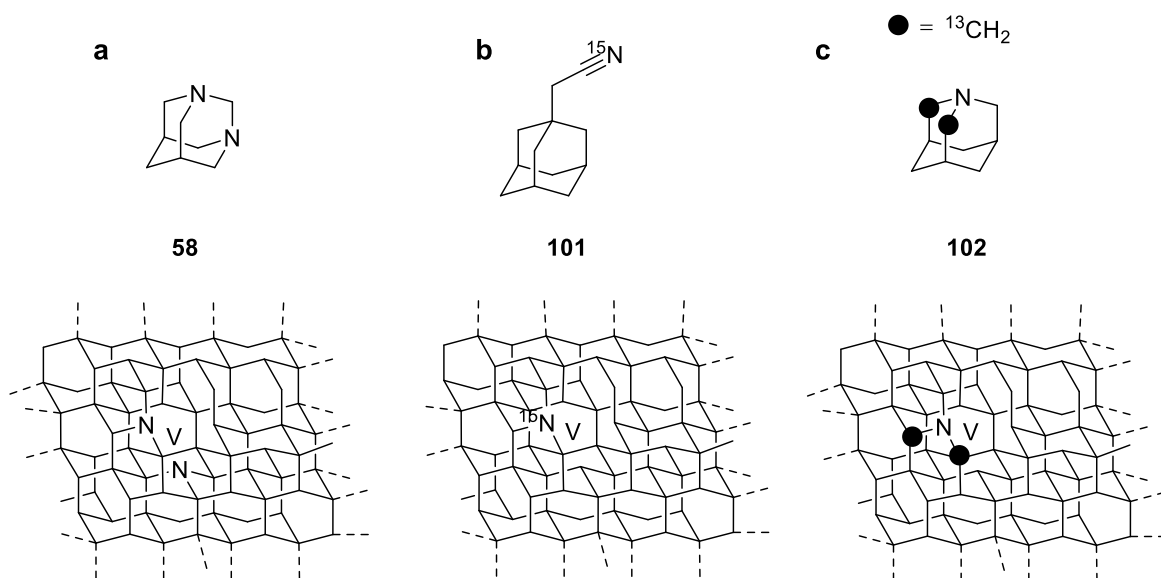
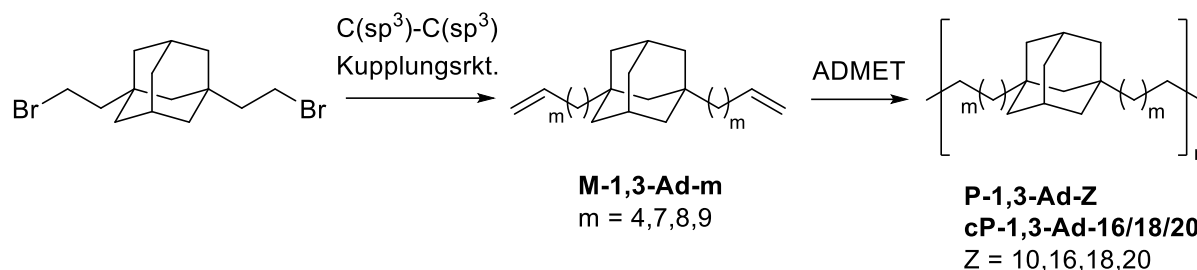


Abbildung 40: Azaadamantane als Reporter-moleküle für die Diamantsynthese. a) 1,3-Diazaadamantane als potenzielles H3-Zentrum. b) und c) Labeling mit ¹⁵N- bzw. ¹³C-Atomen und damit einhergehende Änderung der Energiezustände des NV-Zentrums (auslesbar mit ODMR-Spektroskopie).

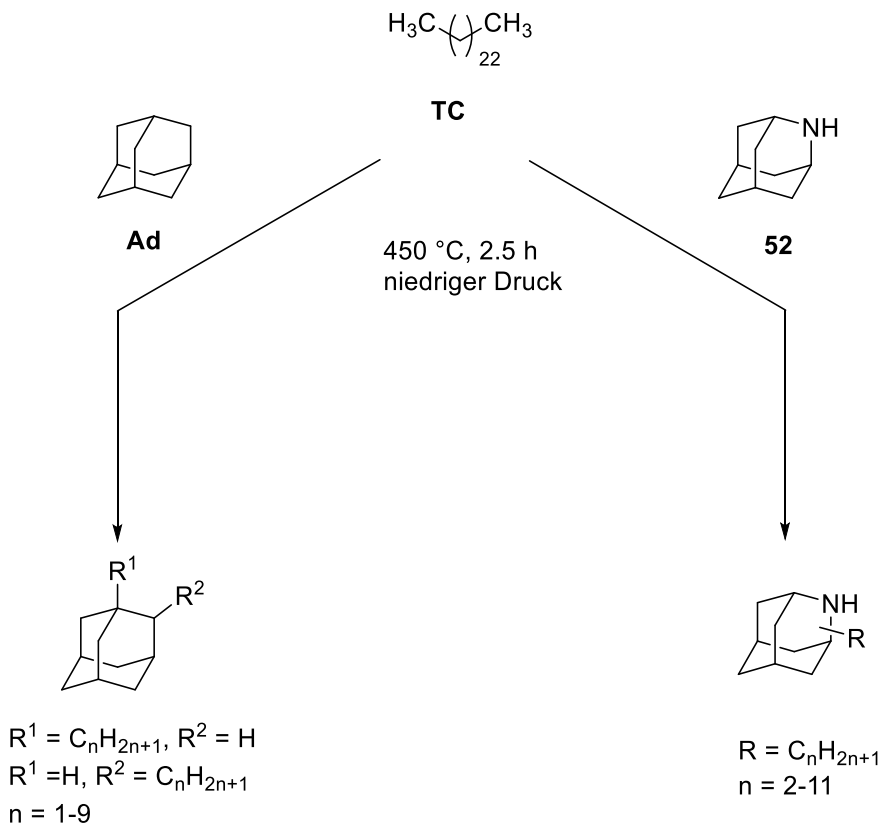
Bei 1,3-Diazaadamantan **58** ist die Anordnung der Stickstoffatome analog zu der Struktur des NVN-Zentrums (H3-Zentrum) im Diamanten. Des Weiteren wurde 1-Azaadamantan-2,2-¹³C₂ (**102**) durch die modifizierte MANNICH-Reaktion mit ¹³C angereicherterem Formaldehyd doppelt mit ¹³C-Kohlenstoffatomen markiert. Auch durch die modifizierte Synthesevariante von ¹⁵N-haltigen 2-(Adamantan-1-yl)acetonitril-¹⁵N (**101**) wird der Kernspin am Stickstoffatom verändert. Über ODMR-Messungen ist das Auslesen einer Änderung in der Feinstruktur des NV-Zentrum prinzipiell möglich, wodurch diese Moleküle als Reporter für die Diamantsynthese eingesetzt werden könnten. Hypothetisch gesehen erfolgt das Wachstum des Diamanten bei hohen Temperaturen und Drücken ausgehend von dem Diamantoid in der Gegenwart einer Kohlenstoffquelle, wobei die weniger stabile Kohlenstoffquelle unter diesen Bedingungen reaktive Intermediate bildet und mit dem Wachstumskeim reagiert. Üblicherweise ist das Ausgangsgemisch aus zwei Komponenten zusammengesetzt, dem Wachstumskeim und der Kohlenstoffquelle. Ein weiteres Ziel war es daher, zur Vereinfachung des Systems die zwei Komponenten in einem Makromolekül miteinander zu verbinden.



Schema 42: Synthese von Poly(1,3-Adamantylen). Die Polymere haben längenvariable Methyleinheiten zwischen den Adamantaneinheiten (**P-1,3-Ad-Z**, $Z = 10, 16, 18$ und 20).

Wir synthetisierten α,ω -Diene (**M-1,3-Ad-m**) über anspruchsvolle $\text{C(sp}^3\text{)-C(sp}^3\text{)}$ -Kupplungsreaktionen, welche im Weiteren in der ADMET-Polymerisation und anschließender Hydrierung zu neuartigen Poly(1,3-Adamantylenen) **P-1,3-Ad-Z** bzw. **cP1,3-Ad-16/18/20** mit längenvariablen Alkylketten umgesetzt wurden. Die thermischen Abbauprodukte der **P-1,3-Ad-Z** wurden zudem mittels Py-GC-MS analysiert. Es wurden im Gaschromatogramm lediglich adamantanhaltige Fragmente des Polymers identifiziert, da die thermische Zersetzung zufällig entlang der Alkylkette wie bei Polyethylen erfolgte. Durch die Analyse wird jedoch auch deutlich, dass unter den Pyrolysebedingungen der Wachstumskeim stabil blieb, wobei die Alkylkette des Polymers aufbrach und Adamantylalkylradikale freigesetzt wurden. Diese Radikale würden sich hervorragend als reaktive Vorstufen für die Diamantsynthese eignen.

Schließlich wurde die Hypothese zum keimbasierten Wachstum in Pyrolysereaktionen überprüft. Wir untersuchten, ob sich Adamantane (**Ad**) bzw. Azaadamantane (**23** und **52**) bei hohen Temperaturen als Keime eignen und ob es in Gegenwart von reaktiveren Kohlenstoffquellen zum Wachstum der Keime auf molekularer Ebene kommt. Wir nutzten Pyrolysestudien, welche bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken durchgeführt wurden, um die Stabilität der Keime und der Kohlenstoffquellen zu bestimmen. Nach einem standardisierten Syntheseprotokoll wurde anschließend der Start des Wachstums anhand verschiedener Keime sowie Kohlenstoffquellen analysiert. In Abhängigkeit von der Kohlenstoffquelle, Temperatur, Zeit und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches konnte die Alkylierung der Keime gesteuert werden. Sowohl Adamantan (**Ad**) als auch 2-Azaadamantan (**52**), zeigten ähnliche Alkylierungsprodukte.



Schema 43: Pyrolysen von Adamantan (**Ad**) und Tetracosan (**TC**) sowie 2-Azaadamantan (**52**) und Tetracosan (**TC**). Die Pyrolysen wurden bei 450 °C über 2.5 h durchgeführt, wobei **Ad** und 2-Azaadamantan (**52**) am Adamantangerüst alkyliert wurden.

Nach jetzigem Stand des Wissens konnte so die erste "bottom-up"- Synthesestrategie für defekthaltige Diamantoide beschrieben werden. Des Weiteren geben die Pyrolysestudien wichtige Einblicke für den möglichen Mechanismus des Diamantwachstums. In zukünftigen Studien könnten die Pyrolysebedingungen auf die HPHT-Synthese von Nanodiamanten übertragen werden, um zum Beispiel die synthetisierten silicium- und stickstoffhaltigen Keime zur Herstellung von Diamanten mit SiV- und NV-Zentren einzusetzen. Der Gebrauch der Azaadamantane **58**, **101** und **102** als Reportermoleküle in der Diamantsynthese würde direkt Auskunft über einen gelungenen Syntheseverlauf geben. Außerdem ist das gezielte Einbringen von atomaren Defekten in das Diamantgitter von großer Bedeutung für quantenoptischen Phänomene. Zum Beispiel hätte der Keim 1-Azaadamantan-2,2- $^{13}\text{C}_2$ (**102**) das Potenzial, ein NV-Zentrum Nanodiamanten zu bilden, welche die Hyperpolarisation des Elektronenspins auf die ^{13}C -Kernspins übertragen könnte, wodurch Anwendungen in der Magnetresonanztomographie (MRT) eröffnet werden könnten.^[193]

EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE

Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizten Glasapparaturen unter Schutzgasatmosphäre (Argon). Für die Zugabe von Reagenzien und Lösungsmitteln durch Septen wurden mehrfach mit Schutzgas gespülte Einwegspritzen und -kanülen oder Edelstahlkanülen verwendet. Feststoffe wurden im Schutzgasgegenstrom oder in Lösung zugegeben. Tieftemperaturreaktionen wurden mit einem Aceton-Trockeneisbad durchgeführt.

Massenspektrometrie

Feldesorptions-Ionisations-Massenspektrometrie (FD-MS) wurde an einem Gerät des Typs VG-InstrumentsZAB-2SE-FPD bei 8 V durchgeführt.

Chromatographie

Qualitative **Dünnschichtchromatographie** (DC) wurde auf mit Kieselgel 60 F254 beschichteten Aluminiumplatten der Fa. *Macherey-Nagel* durchgeführt. Die Indikation der Analyten erfolgte nach verschiedenen Methoden:

Bestrahlung der DC-Platte mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) bei UV-Absorption durch die Analyten.

Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von KMnO_4 (1.5 g), K_2CO_3 (10 g) und 10% NaOH in H_2O (200 mL) und anschließendes Erwärmen mit einem Heißluftgebläse ($\leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Als stationäre Phase für die **Säulenchromatographie** wurde Kieselgel (Korngröße 40–63 μm , Porengröße 60 Å) der Fa. *Macherey-Nagel* GmbH verwendet. Die Angaben im experimentellen Teil sind in der Form „(d × h, A:B = a:b)“ angegeben, wobei d der Säulendurchmesser und h die Füllhöhe an stationärer Phase sind. A und B geben die als mobile Phase verwendeten Lösungsmittel und a:b deren Volumenverhältnis an.

Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) Für die Messungen stand ein GC-MS-System des Typs GCMS-QP2010 der Fa. *Shimadzu* zur Verfügung. Das System bestand aus einem Autosampler AOC-20, Gaschromatograph GC-2010, Massenspektrometer GCMS-QP2010. Messungen von Reaktionsmischungen und Reinsubstanzen wurde mit einem Gaschromatographen des Typs GC-2010 plus der Fa. *Shimadzu* ausgestattet mit einer Quarzkapillarsäule des Typs 7HG-G010-11, ZB-5MS der Fa. *Phenomenex* (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen, stationären Phase: 0.25 μm) durchgeführt. Zur Analyse wurde folgende zwei Methoden verwendet: A) Trägergas: Helium, Injektortemperatur: 310 $^\circ\text{C}$, Detektortemperatur: 310 $^\circ\text{C}$, Fließrate: 0.88 mL/min, Starttemperatur: 50 $^\circ\text{C}$, Heizrate: 50 $^\circ\text{C}/\text{min}$, Endtemperatur: 310 $^\circ\text{C}$ (isotherm 10 min.). B) Trägergas: Helium, Injektortemperatur: 310 $^\circ\text{C}$, Detektortemperatur: 310 $^\circ\text{C}$, Fließrate: 0.88

mL/min, Starttemperatur: 50 °C (isotherm 2 min), Heizrate: 6 °C/min, Endtemperatur: 310 °C (isotherm 3 min.). Die Probe wurden durch Elektronen-Stoßionisation (EI) ionisiert und mit einem Quadrupol-Massenspektrometer der Fa. *Shimadzu* des Typs QP2010 gemessen. Die Daten wurden mit OpenChrom® ausgewertet.

Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC-MS) Für die Messungen stand ein Pyrolyse-GCMS-System des Typs GCMS-QP2010 der Fa. *Shimadzu* zur Verfügung. Das System bestand aus einem Autosampler AS-1020E, Pyrolysator PY-2020iD, Gaschromatograph GC-2010, Massenspektrometer GCMS-QP2010. Nach Einlass des Probeniegels wird zunächst die Pyrolysekammer zwei Minuten mit Helium gespült. Die Pyrolysen wurden bei 460 °C und 560 °C durchgeführt. Messungen der Pyrolyseprodukte wurde mit einem Gaschromatographen des Typs GC-2010 plus der Fa. *Shimadzu* ausgestattet mit einer Quarzkapillarsäule des Typs ZB-1HT der Fa. *Phenomenex* (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.32 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen, stationären Phase: 0.1 µm) durchgeführt. Zur Analyse wurde folgende Methode verwendet: C) Trägergas: Helium, Injektortemperatur: 320 °C, Detektortemperatur: 320 °C, Starttemperatur: 40 °C (isotherm 2 min.) Heizrate: 50 °C/min, Endtemperatur: 320 °C (isotherm 14 min.) Die Probe wurden durch Elektronen-Stoßionisation (EI) ionisiert und mit einem Quadrupol-Massenspektrometer der Fa. *Shimadzu* des Typs QP2010 gemessen. Die Daten wurden mit OpenChrom® ausgewertet.

Für **Weitwinkel- (WAXS) und Kleinwinkel-Röntgenstreuungsmessungen (SAXS)** werden Polymerfolien von ca. 200 µm Dicke wurden durch Pressen der rohen geschmolzenen Materialien zwischen zwei Polytetrafluoroethen (PTFE)-Folien hergestellt. Anschließend wurden die Folien über ihren Schmelzpunkt erhitzt (1 h bei 68 °C) und langsam in einem Thermostat mit geschlossenem Kreislauf auf 38 °C (Temperaturrate 0.01 K/min) abgekühlt. WAXS-Messungen an kristallinen Proben wurden mit einem Pulverdiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie des Typs PW1820 (Cu-Anode) der Fa. *Phillips* durchgeführt. SAXS-Daten wurden an einem Heimbauinstrument erhalten.^[194]

Für die Aufnahmen des **Polarisationsmikroskops** (eng.: *polarized light microscopy*, **POM**) wurde das Polymer auf einem Glassubstrat geschmolzen, wodurch ein Film von ca. 100 µm. Die POM-Aufnahmen wurden bei -30 °C und 25 °C mit einem Lichtmikroskop des Typs DM2700 P der Fa. *Leica* nach Erwärmen des Films über den Schmelzpunkt (15 min bei 120 °C) bei Folgendem Temperaturprogramm aufgenommen: 120 zu -30 °C (erstes Bild) und -30 °C zu 25 °C (zweites Bild) bei einer Heiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min.

Die thermischen Eigenschaften der Polymere wurden durch **dynamische Differenzkalorimetrie** (eng.: *differential scanning calorimetry*, **DSC**) an einem Kalorimeter des Typs DSC 3+ der Fa. *Mettler Toledo* gemessen. Die Analyse wurde in einer Stickstoffatmosphäre (30 ml/min) mit einer Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 50 K/min,

10 K/min, 5 K/min und 0.5 K/min durchgeführt. Heiz- und Kühlzyklen wurden in einem Temperaturbereich zwischen -140 und 200 °C erhalten. Im ersten Heizzyklus wurde die thermische Vorgeschichte beseitigt. Schließlich wurden nichtisotherme Kristallisations- und Schmelz-DSC-Kurven aufgezeichnet, indem die Probe von 200 auf -140 °C abgekühlt und von -140 auf 200 °C erhitzt wurde.

Die **thermogravimetrische Analyse (TGA)** wurde an einer Thermowaage des Typs ThermoSTAR TGA/DSC 3+ der Fa. *Mettler Toledo* in einer Stickstoffatmosphäre gemessen. Die Proben wurden von RT auf 700 °C mit einer Stickstoffflussrate von 30 ml/min erhitzt.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) Messungen wurden unter Verwendung eines des Instruments 1260 Infinity der Fa. *Agilent* durchgeführt. Es wurde ein Säulensatz bestehend aus drei Säulen verwendet: SDV 10^6 Å, SDV 10^4 Å und SDV 500 Å der Fa. *Standards Service GmbH*, alle mit 300×8 mm und 10 µm durchschnittlicher Teilchengröße. Chloroform als Elutionsmittel wurde mit einer Flussrate von 1.0 ml/min und einer Säulentemperatur von 30 °C verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 200 µL (3 – 5 mg/mL). Die Detektion erfolgte mit einem RI-Detektor der Fa. *Agilent*. Die Kalibrierung erfolgte unter Verwendung eines Polystyrolstandards der Fa. *Polymer Standards Service GmbH*. Die Datenerfassung und Auswertung erfolgte mit PSS WINGPC UniChrom und Origin 8.0.

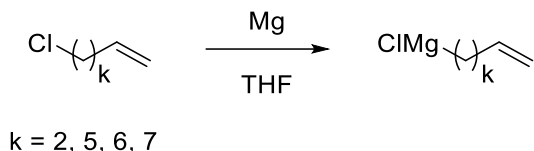
Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Bruker AVANCE 300, Bruker AVANCE III 500, Bruker AVANCE III 700 und Bruker AVANCE III 850. Als Lösungsmittel dienten CDCl_3 , C_6D_6 , CD_2Cl_2 und THF- d_8 . Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind in den ^1H -NMR-Spektren auf die Resonanzlinie des im CDCl_3 enthaltenen CHCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm), des im C_6D_6 enthaltenen $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ($\delta = 7.16$ ppm), des im CD_2Cl_2 enthaltenen CDHCl_2 ($\delta = 5.32$ ppm) und des im THF- d_8 enthaltenen THF- d_7 ($\delta = 1.72$ und 3.58 ppm) kalibriert. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind auf die Resonanz des CDCl_3 ($\delta = 77.16$ ppm), C_6D_6 ($\delta = 128.06$ ppm), CD_2Cl_2 ($\delta = 53.84$ ppm) und THF- d_6 (67.21 und 25.31 ppm) kalibriert. Alle anderen Kerne wurden relativ zur Resonanzlinie von Tetramethylsilan im ^1H -NMR-Spektrum mit Hilfe der normierten Skala für chemische Verschiebungen (unified chemical shift scale) geräteintern referenziert. ^{29}Si -DEPT-Messungen wurden auf eine Kopplungskonstante von 7.0 Hz optimiert. Folgende Abkürzungen wurden zur Angabe der Spinmultiplizitäten verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), und m (Multiplet), wobei diese auch kombiniert wurden. Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt und bei nicht zentrosymmetrischen Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Zuweisung der Signale bezieht sich auf die Bezifferung der Strukturen in den Abbildungen und wurde durch Korrelationsspektren ($^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-, $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC-, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC- und $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC. ^{13}C -, ^{29}Si -NMR-Messungen wurden wasserstoffkoppelt

durchgeführt. War eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich, sind die zugewiesenen Atome mit Sternen (*, ** oder ***) gekennzeichnet und untereinander vertauschbar.

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von ω -Chlormagnesium- α -alkenen in THF (AAV 1)



Die Verbindungen wurden gemäß der Literaturvorschrift mit leichten Abänderungen synthetisiert.^[195] Magnesiumspäne (7.00 Äquiv.) wurden im Mörser zerkleinert und im Ölpumpenvakuum durch mehrmaliges abwechselndes Erhitzen (Heißluftpistole) und Abkühlen unter starkem Rühren aktiviert. Trockenes THF wurde zugegeben, gefolgt von der Zugabe von ω -Chlor- α -alkenen ($k = 2, 5, 6, 7, 1 \text{ mol/l}$ in THF, 1.00 Äquiv.). Das Ölbad wurde auf 75 °C eingestellt, um die Grignard-Reaktionen zu starten. Nachdem die Farbe der Reaktionen dunkelbraun geworden war, wurde die Temperatur auf 68 °C geändert und für weitere 2 h gerührt. Die frisch präparierten Grignard-Lösungen wurden langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Poly(1,3-Adamantylalkylene) (P-1,3-Ad-Z, Z = 10, 16, 18, 20 und cP-1,3-Ad-16/18/20) (AAV 2)

Die Monomere (**M-1,3-Ad-m**, $m = 4, 7, 8, 9$) (1.00 Äquiv.) wurden zur Homopolymerisation einzeln und zur Copolymerisation als äquimolare Mischung aus **M-1,3-Ad-7** (0.50 Äquiv.) und **M-1,3-Ad-9** (0.50 Äquiv.) in einem Schlenkrohr vorgelegt. Das Monomer wurde im flüssigen Zustand über 2 h durch abwechselndes Evakuieren im Vakuum (10^{-3} mbar) und Spülen mit Argon entgast. Grubbs-Katalysator[®] 1st Generation (**126**, 3.00 Mol-%) wurde unter Argon zu dem Monomer gegeben. Die Polymerisation wurde bei vermindertem Druck bei Raumtemperatur für 2 h und für 24 h bei 65 °C durchgeführt. Die Polymere wurden als braune viskose Materialien erhalten, in Toluol (2 ml) verdünnt und in kaltem Methanol (30 ml) ausgefällt. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Die Polymere wurden getrocknet und anschließend hydriert. Die ungesättigten Polymere (1.00 Äquiv.) wurden in *o*-Xylol (10–12 ml) gelöst, Tripropylamin (**129**, 3.80 Äquiv.) und Toluolsulfonhydrazid (**127**, 3.00 Äquiv.) wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde bei 135 °C für 24 h gerührt, gefolgt von einer weiteren Zugabe von Tripropylamin (**129**, 3.80 Äquiv.) und Toluolsulfonhydrazid (**127**, 3.00 Äquiv.) und weiterem Rühren bei 135 °C über 24 h. Anschließend wurden die Reaktionsgemische auf Raumtemperatur abgekühlt und im kaltem Methanol ausgefällt (30 mL). Die farblosen Polymere wurden im Vakuum getrocknet.

2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift von Pyrolysereaktionen in Glasampullen (AAV 3)

Adamantan (**Ad**), Tetracosan (**TC**) oder ein Gemisch aus Adamantan (**Ad**) mit Tetracosan (**TC**) oder *n*-Hexan oder **PP** wurde in Borsilikatglasampullen (2 mL) vorgelegt. Die Ampullen wurden im Hochvakuum (10^{-3} mbar) bei -196 °C evakuiert und verschlossen. Die Reaktionen wurden in einem Muffelofen bei angegebener Zeit und Temperatur durchgeführt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Ampullen geöffnet. Die Reaktionsgemische wurden über eine Kiesegelsäule (0.5×3 cm, CHCl_3) filtriert und mit NMR und oder GC-MS analysiert.

2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift von Pyrolysereaktionen in Glasampullen (AAV 4)

2-Azaadamantan (**52**), 1-Adamantylamin (**23**) oder ein Gemisch aus 2-Azaadamantan (**52**) oder 1-Adamantylamin (**23**) mit Tetracosan (**TC**) oder *n*-Hexan oder **PP** wurde in Borsilikatglasampullen (2 mL) vorgelegt. Die Ampullen wurden im Hochvakuum (10^{-3} mbar) evakuiert und verschlossen. Die Reaktionen wurden in einem Muffelofen bei angegebener Zeit und Temperatur durchgeführt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Ampullen geöffnet. Das Produktgemisch wurde auf einer Kieselgel-DC-Platte (4×9 cm) unter Verwendung von CHCl_3 / MeOH / NH_3 (28 Gew.-% in H_2O) (9/1.4/0.14) als Elutionsmittel aufgetrennt, mit Iod angefärbt und mit DC-MS analysiert.

3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE

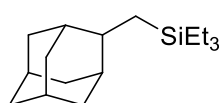
3.1 Darstellung von Vorläufermolekülen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt:

2-Methylenadamantan (**80**)^[149], 1-Phenyladamantan (**86**)^[152], cis-1,3,5-Tris(brommethyl)cyclohexan (**46**)^[133], 1-(2-Bromethyl)adamantan (**113**)^[196], 1,3-Bis(2-bromethyl)adamantan (**122**)^[196], 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan (**92**)^[154].

3.2 Darstellung von Silaadamantanen

3.2.1 Synthese von ((Adamant-2-yl)methyl)triethylsilan (**83**)



83

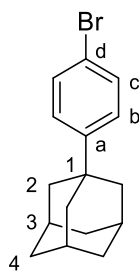
C₁₇H₃₂Si
M = 264.53

In Anlehnung an die Vorschrift von PIERS und Mitarbeiter.^[197] wurde Trispentafluorphenylboran (**81**, 276 mg, 540 μ mol, 0.10 Äquiv.) in der Glovebox in einem Schlenkrohr vorgelegt und in Dichlormethan (3 mL) verdünnt. Triethylsilane (**82**, 0.86 ml, 627 mg, 5.40 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde dem Reaktionsgemisch unter Rühren hinzugefügt. Anschließend wurde 2-Methylenadamantan (**80**, 800 mg, 5.40 mmol, 1.00 Äquiv.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur in der Glovebox gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (2.5 x 9 cm, *n*-Hexan) aufgereinigt, wodurch (Adamant-2-yl)methyl)triethylsilan (**83**) als farbloses Öl erhalten wurde (1.07g, 75%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 0.51 (q, J = 7.9 Hz, 6H, SiCH₂CH₃), 0.69 (d, J = 7.1 Hz, 2H, AdCH₂Si), 0.93 (t, J = 7.9 Hz, 9H, SiCH₂CH₃), 1.33–2.14 (m, 15H, Ad).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 4.1 (SiCH₂CH₃), 7.7 (SiCH₂CH₃), 15.9 (AdCH₂Si), 28.0 (Ad-C5)*, 28.3 (Ad-C7)*, 31.4 (Ad-C4)**, 34.8 (Ad-C1), 38.6 (Ad-C6), 39.6(Ad-C8)**, 40.5(Ad-C2).

3.2.2 Synthese von 1-(4-Bromphenyl)adamantan (**85**)



85

$C_{16}H_{19}Br$

$M = 291.23 \text{ g/mol}$

In Anlehnung an die Vorschrift von WANG und Mitarbeiter^[153] wurde 1-Phenyladamantan (**86**, 250 mg, 1.18 mmol, 1.00 Äquiv.) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in Chloroform (4 mL) verdünnt. Anschließend wurde Brom (3.12 g/ml, 57 μL , 178 mg, 1.12 mmol, 0.95 Äquiv.) zu der Reaktionslösung getropft und Eisenpulver (28.2 mg, 506 μmol , 0.43 Äquiv.) in der Lösung suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 45 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung (4 mL) gequenchet und mit Dichlormethan (3 \times 5 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (2.5 \times 10 cm, *n*-Hexan) aufgereinigt, wodurch 1-(4-Bromphenyl)adamantan (**85**) als farbloser Feststoff erhalten wurde (281 mg, 82%).

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.71\text{--}1.84$ (m, 6H, Ad-H4), 1.85–1.93 (m, 6H, Ad-H2), 2.07–2.15 (m, 3H, Ad-H3), 7.19–7.25 (m, 2H Ph-Hc), 7.37–7.47 (m, 2H, Ph-Hb).

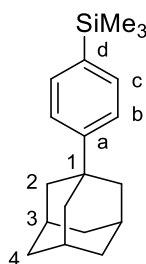
$^{13}\text{C NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 29.1$ (Ad-C3), 36.3 (Ad-C1), 36.9 (Ad-C2), 43.3 (Ad-C4), 119.5 (Ph-Cd), 127.0 (Ph-Cc), 131.3 (Ph-Cb), 150.6 (Ph-Ca).

MS (FD) für $C_{16}H_{19}Br^+$ [M^+] = ber. 290.1

gef. 289.9

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[152]

3.2.3 Synthese von 4-(Adamantant-1-yl)phenyl)trimethylsilan (**88**)



88

$C_{19}H_{28}Si$

M = 284.52 g/mol

In Anlehnung an die Vorschrift von AKIYAMA und Mitarbeiter^[198] wurde 1-(4-Bromphenyl)adamantan (**85**, 40.0 mg, 137 μ mol, 1.00 Äquiv.) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in THF (4.0 mL) gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wurde *t*-BuLi (1.7M in *n*-Pentan, 162 μ L, 274 μ mol, 2.00 Äquiv.) bei -78 °C zugetropft und für 2 h gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Trimethylchlorsilan (1.00M in THF, 165 μ L, 17.9 mg, 1.20 Äquiv.) bei -78 °C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung gequenchet und mit Dichlormethan (3×5 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (2.5 \times 10 cm, *n*-Hexan) aufgereinigt, wodurch 4-(Adamantant-1-yl)phenyl)trimethylsilan (**88**) als farbloser Feststoff erhalten wurde (33 mg, 85%).

1H NMR (700 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 0.28 (s, 9H, $SiCH_3$), 1.72–1.86 (m, 6H, Ad-H4), 1.86–2.01 (m, 6H, Ad-H2), 2.04–2.19 (m, 3H, Ad-H3), 7.35–7.41 (m, 2H Ph-Hc), 7.47–7.55 (m, 2H, Ph-Hb).

^{13}C NMR (176 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = -0.9 ($SiCH_3$), 29.3 (Ad-C3), 36.4 (Ad-C1), 37.1 (Ad-C2), 43.4 (Ad-C4), 124.4 (Ph-Cc), 133.4 (Ph-Cb), 137.2 (Ph-Cd), 152.1 (Ph-Ca).

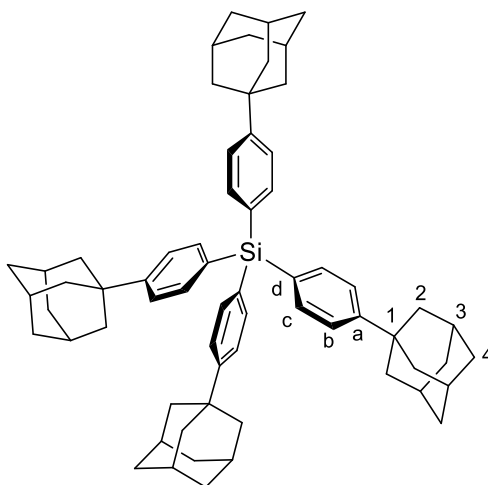
$^1H/^{29}Si$ -HMQC (300/60 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 0.28/ -4.7 .

MS (APCI) für $C_{19}H_{28}Si^+$ [M^+] = ber. 284.2

gef. 284.2

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[199]

3.2.4 Synthese von Tetrakis(4-(adamantan-1-yl)phenyl)silan (**90**)



90

$C_{64}H_{76}Si$
M = 873.40 g/mol

In Anlehnung an die Vorschrift von AKIYAMA und Mitarbeiter^[198] wurde 1-(4-Bromphenyl)adamantan (**85**, 434 mg, 1.49 mmol, 4.40 Äquiv.) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in THF (5.5 mL) gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wurde *t*-BuLi (1.7M in *n*-Pentan, 1.75 mL, 2.98 mmol, 8.80 Äquiv.) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft und für 2 h gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Tetrachlorsilan (**89**, 1.48 g/mL, 38.9 μL , 57.5 mg, 338 μmol , 1.00 Äquiv.) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Produkt fällt als weißer Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung (4 mL) gequenchet und mit Dichlormethan ($3 \times 15\text{ mL}$) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein weißer Feststoff erhalten, welcher mit *n*-Hexan ($3 \times 8\text{ mL}$) gewaschen wurde. Anschließendes Trocknen lieferte Tetrakis(4-(adamantan-1-yl)phenyl)silan (**90**) als farblosen Feststoff (257 mg, 87%).

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.70\text{--}1.85$ (m, 24H, Ad-H4), $1.89\text{--}1.99$ (m, 24H, Ad-H2), $2.05\text{--}2.15$ (m, 12H, Ad-H3), $7.29\text{--}7.39$ (m, 2H Ph-Hc), $7.47\text{--}7.57$ (m, 2H, Ph-Hb).

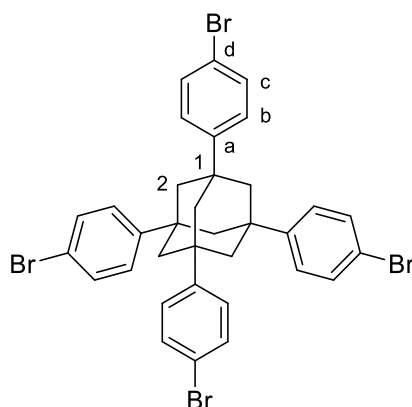
$^{13}\text{C NMR}$ (176 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 29.3$ (Ad-C3), 36.5 (Ad-C1), 37.1 (Ad-C2), 43.4 (Ad-C4), 124.4 (Ph-Cc), 131.9 (Ph-Cd), 136.5 (Ph-Cb), 152.5 (Ph-Ca).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si-HMQC}$ (300/60 MHz, CDCl_3) : $\delta(\text{ppm}) = 7.45\text{--}7.60/ -15.8$.

MS (FD) für $C_{64}H_{76}Si^+$ [M^+] = ber. 872.6

gef. 873.0

3.2.5 Synthese von 1,3,5,7-Tetrakis(4-bromphenyl)adamantan (**94**)



94

$C_{34}H_{28}Br_4$
M = 756.21 g/mol

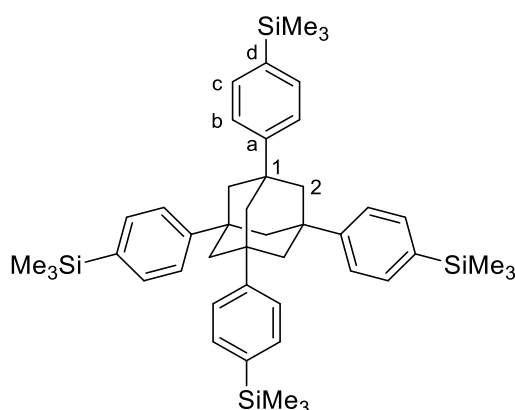
In Anlehnung an die Vorschrift von WANG^[153] und Mitarbeiter wurde 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan (**92**, 300 mg, 681 μ mol, 1.00 Äquiv.) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in Chloroform (5 mL) verdünnt. Anschließend wurde Brom (3.12 g/ml, 113 μ L, 354 mg, 2.21 mmol, 3.25 Äquiv.) zu der Reaktionslösung getropft und Eisenpulver (38.0 mg, 681 μ mol, 1.00 Äquiv.) in der Lösung suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 45 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung (5 mL) gequenchet, mit Dichlormethan (3 \times 5 mL) extrahiert und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein farbloser Feststoff erhalten, welcher mit Ethanol (3 \times 8 mL) gewaschen wurde. Anschließendes Trocknen lieferte 1,3,5,7-Tetrakis(4-bromphenyl)adamantan (**94**) als farblosen Feststoff (412 mg, 80%).

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 2.01–2.13 (m, 12H, Ad-H₂), 7.28–7.41 (m, 8H Ph-H_c), 7.41–7.53 (m, 8H, Ph-H_b).

¹³C NMR (176 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 39.3 (Ad-C₁), 47.2 (Ad-C₂), 120.5 (Ph-C_d), 127.0 (Ph-C_c), 131.8 (Ph-C_b), 148.0 (Ph-C_a).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[154]

3.2.6 Synthese von 1,3,5,7-Tetrakis(4-(trimethylsilyl)phenyl)adamantan (**95**)



95

$C_{46}H_{64}Si_4$

M = 729.36 g/mol

In Anlehnung an die Vorschrift von AKIYAMA und Mitarbeiter^[198] wurde 1,3,5,7-Tetrakis(4-bromphenyl)adamantan (**94**, 35.0 mg, 46.3 μ mol, 1.00 Äquiv.) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in THF (4.0 mL) gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wurde *t*-BuLi (1.7M in *n*-Pentan, 218 μ mL, 370 μ mol, 8.00 Äquiv.) bei -78 °C zugetropft und für 2 h gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Trimethylchlorsilan (1.00M in THF, 185 μ L, 20.1 mg, 185 μ mol, 1.00 Äquiv.) bei -78 °C getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung (4 mL) gequenchet und mit Dichlormethan (3×15 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein weißer Feststoff erhalten, welcher mit *n*-Hexan (3×8 mL) gewaschen wurde. Anschließendes Trocknen lieferte 1,3,5,7-Tetrakis(4-(trimethylsilyl)phenyl)adamantan (**95**) als farblosen Feststoff (27 mg, 79%).

1H NMR (700 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 0.27 (s, 36H $SiCH_3$), 2.12–2.23 (m, 12H, Ad-H2), 7.42–7.56 (m, 16H, Ph-Ha,b).

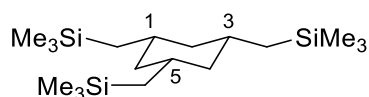
^{13}C NMR (176 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = -0.9 ($SiCH_3$), 39.5 (Ad-C1), 47.5 (Ad-C2), 124.7 (Ph-Cb), 133.7 (Ph-Cd), 138.2 (Ph-Cd), 150.2 (Ph-Ca).

$^1H/^{29}Si$ -HMQC (300/60 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 0.27/ -4.5 .

MS (APCI) für $C_{46}H_{64}Si_4^+$ [M^+] = ber. 728.4

gef. 728.4

3.2.7 Synthese von cis-1,3,5-Tris((trimethylsilyl)methyl)cyclohexan (**69**)

**69**C₁₈H₄₂Si₃

M = 342.79 g/mol

Nach einer Vorschrift von BOUDJOUK und Mitarbeiter^[133] wurden Magnesiumspäne (422 mg, 17.4 mmol, 6.30 Äquiv.) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in THF (14 mL) suspendiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,2-Dibromethan (71.2 µL, 155 mg, 827 µmol, 0.30 Äquiv.) und cis-1,3,5-Tris(brommethyl)cyclohexan (**46**, 1.00 g, 2.76 mmol, 1.00 Äquiv.) Es wurde Trimethylchlorsilan (2.16 mL, 1.84 g, 17.0 mmol, 6.15 Äquiv.) bei 0 °C zugetropft und das Reaktionsgemisch 24 h bei 75 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit einer gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung (4 mL) gequenchet und mit Dichlormethan (3 × 15 mL) extrahiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (3 × 10 cm, *n*-Hexan) lieferte das Rohprodukt. Die Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (140 °C, ≤ 0.5 mbar) lieferte cis-1,3,5-Tris((trimethylsilyl)methyl)cyclohexan (**69**) als farbloses Öl (283 mg, 30%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.00 (s, 29H, SiCH₃), 0.47 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH₂SiCH₃), 0.51–0.62 (m, 3H, H₂), 1.34–1.49 (m, 3H, H₁), 1.60–1.75 (m, 3H, H₂).

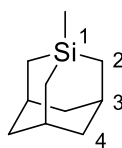
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = -0.4 (SiCH₃), 26.0 (CH₂SiCH₃), 34.8 (C₁), 47.3 (C₂).

¹H/²⁹Si-HMQC (500/99 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 0.00/0.1.

GC-MS (EI) *m/z* (relative Intensität) = 253 ([M⁺], 25), 165 (30), 139 (16), 73 (100).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[133]

3.2.8 Synthese von 1-Methyl-1-silaadamantan (**68**)

**68**C₁₀H₁₈Si

M = 166.34 g/mol

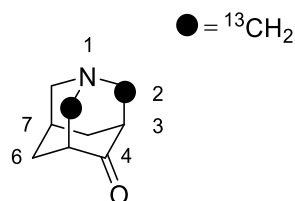
Nach einer Vorschrift von BOUDJOUK und Mitarbeiter^[133] wurde ein Gemisch aus cis-1,3,5-Tris((trimethylsilyl)methyl)cyclohexan (**69**, 80.0 mg, 233 µmol, 1.00 Äquiv.) und Aluminiumtrichlorid (40.5 mg, 303 µmol, 1.30 Äquiv.) in Benzol (3 mL) bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit wässriger HCl (3M, 5 mL) gequenchet und mit Ethylacetat (3 × 5 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde eine gelbe Flüssigkeit erhalten. Das Rohprodukt wurde

säulenchromatographisch an Kieselgel (2.5 × 15 cm, *n*-Hexan) aufgereinigt, wodurch 1-Methyl-1-silaadamantan (**68**) als farblose Flüssigkeit in einem Produktgemisch erhalten wurde (20 mg).

GC-MS (EI) *m/z* (relative Intensität) = 165 ([M⁺], 100), 151 (25), 123 (35), 109 (30), 97 (50).

3.3 Darstellung von Azaadamantanen

3.3.1 Synthese von 1-Azaadamantan-4-on-2,2-¹³C₂ (**107**)



107

C₇¹³C₂H₁₃NO

153.19 g/mol

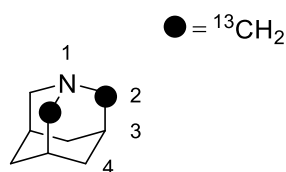
In Anlehnung an eine Vorschrift von BLACK^[123] wurde (1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-8-yl)methanamin (**47**, 236 mg, 1.38 mmol, 1.00 Äquiv.) in Ethanol (2.4 mL) gelöst. Anschließend wurde wässrige H₂SO₄ (2 Vol.-%, 27.6 mL) und wässrige Formaldehyd (20 Gew.-%, 1.00 g, 6.44 mmol, 4.67 Äquiv.) zur der Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 113 °C refluxiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit wässriger NaOH (10M, 3.5 mL) basifiziert und mit Dichlormethan (3 × 20 mL) extrahiert. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule filtriert (1.5 × 3 cm, CHCl₃:MeOH:NH₃ (25 Gew.-%) = 10:1:0.1) gereinigt. Anschließende Sublimation (100 °C, ≤ 10⁻³ mbar) lieferte 1-Azaadamantan-4-on-2,2-¹³C₂ (**107**) als farblosen Feststoff (80 mg, 38%).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.64–1.78 (m, 1H, Ad-H6), 2.02–2.36 (m, 4H, Ad-H5), 2.43 (s, 2H, Ad-H3), 2.84–3.71 (m, 6H, Ad-H2).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 27.2 (*J* = 2.0 Hz, Ad-C7), 38.3 (Ad-C6), 48.5 (d, *J* = 27.1 Hz, Ad-C3), 61.2 (Ad-C2), 214.4 (Ad-C4).

GC-MS (EI) *m/z* (relative Intensität) = 153 ([M⁺], 100), 124 (36), 96 (42), 84 (40), 60 (56).

3.3.2 Synthese von 1-Azaadamantan-2,2-¹³C₂ (**102**)



102

C₇¹³C₂H₁₅N

M = 139.21 g/mol

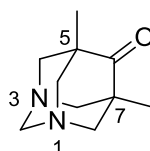
In Anlehnung an eine Vorschrift von COMBA^[156] und Mitarbeiter wurde ein Gemisch aus 1-Azaadamantan-4-on-2,2-¹³C₂ (**107**, 80 mg, 522 μmol, 1.00 Äquiv.), Hydrazin-Monohydrat (64 Gew.-% in H₂O, 1.56 mL, 32.2 mmol, 61.6 Äquiv.) und Natriumhydroxid (157.9 mg, 3.95 mmol, 7.56 Äquiv.) in Ethylenglykol (1 mL) bei 135 °C über 24 h refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (3 × 8 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen, wodurch 1-Azaadamantan-2,2-¹³C₂ (**102**) als farbloser Feststoff erhalten wurde (20 mg, 28%).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.77–2.15 (m, 6H, Ad-H4), 2.39 (s, 3H, Ad-H3), 3.97 (d, *J* = 146.2 Hz, 4H, N¹³CH₂), 3.97 (s, 2H, N¹³CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 27.3 (d, *J* = 32.2 Hz, Ad-C3), 27.3, 32.6 (Ad-C4), 62.4 (Ad-C2).

GC-MS (EI) *m/z* (relative Intensität) = 139 ([M⁺], 35), 96 (53), 60 (100), 43 (25), 42 (19).

3.3.3 Synthese von 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamant-6-on (**62**)



62

C₁₀H₁₆N₂O

M = 180.25 g/mol

In Anlehnung an die Vorschrift von COMBA und Mitarbeiter^[156] wurde ein Gemisch aus 1,3,5,7-Tetraazadamantan (**61**, 1.00 g, 7.13 mmol, 1.00 Äquiv.), 3-Pentanon (0.90 mL, 732 mg, 8.48 mmol, 1.19 Äquiv.), konz. Essigsäure (0.94 mL, 987 mg, 16.4 mmol, 2.30 Äquiv.) in 1-Butanol (4 mL) bei 128 °C für 1.5 h refluxiert. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt das Produkt aus dem verbleibenden roten Rückstand durch Dekantieren mit heißem *n*-Heptan (80 °C, 5 × 15 mL) extrahiert. Die Fraktionen wurden vereinigt, neutrales Aluminiumoxid wurde zugegeben und die Suspension 30 min bei 80 °C gerührt. Die heiße Suspension wurde filtriert, das Filtrat eingeeengt und mit Dichlormethan (3 × 8 ml) extrahiert und mit Wasser (5 ml) gewaschen. Die

organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamanton (**62**) wurde als rosafarbene Kristalle erhalten (0.87 g, 67%).

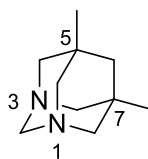
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.89 (s, 6H, AdCH₃), 2.93–3.41 (m, 8H, Ad-H4), 3.99–4.25 (m, 8H, Ad-H2).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 16.5 (AdCH₃), 46.8 (Ad-C5), 66.0 (Ad-C4), 73.2 (Ad-C2).

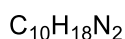
GC-MS (EI) m/z (relative Intensität) = 180 ([M⁺], 51), 138 (100), 69 (40), 42 (35), 41 (34).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[156]

3.3.4 Synthese von 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamantan (**64**)



64



$$M = 166.27 \text{ g/mol}$$

In Anlehnung an die Vorschrift von COMBA und Mitarbeiter^[156] wurde 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamanton (**62**, 650 mg, 3.61 mmol, 1.00 Äquiv.), Natriumhydroxid (545 mg, 13.6 mmol, 3.8 Äquiv.) und Hydrazin-Monohydrat (64 Gew.-% in H₂O, 5.39 ml, 111 mmol, 31.0 Äquiv.) in Ethylenglykol (2.8 ml) suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 24 h lang bei 130 °C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt mit *n*-Hexan (4 x 7 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamantan (**64**) wurde als farbloser Feststoff (0.17 g, 28%) erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.63 (s, 6H, AdCH₃), 1.33–1.66 (Ad-H6), 2.57–3.09 (m, 8H, Ad-H4), 3.76–4.08 (m, 8H, Ad-H2).

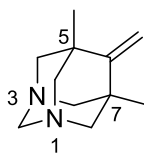
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 24.6 (AdCH₃), 26.8 (Ad-C6) 49.6 (Ad-C5), 63.5 (Ad-C4), 73.3 (Ad-C2).

MS (APCI) für C₁₀H₁₈N₂⁺ [(M+H)⁺] = ber. 167.1

gef. 167.2

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[156]

3.3.5 Synthese von 5,7-Dimethyl-6-methylen-1,3-diazaadamantan (103)



103

$C_{11}H_{18}N_2$

M = 178.28 g/mol

In Anlehnung an die Vorschrift von YAN und Mitarbeiter^[149] wurde zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (194 mg, 8 mmol, 8.00 Äquiv.) und $TiCl_4$ (218 μ L, 379 mg, 2 mmol, 2.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (4 ml) trockenes THF (2 ml) bei 0 °C über 2 min hinzugegeben. Nach 20-minütigem Rühren bei 0 °C wurde eine Lösung von 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamantan (**62**, 180 mg, 1 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (3 ml) zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 0 °C für 30 min und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde erneut auf 0 °C abgekühlt und eine gesättigte wässrige K_2CO_3 -Lösung (10 ml) wurde zugegeben. Die Mischung wurde über Celite filtriert mit *n*-Hexan (3 x 8 ml) extrahiert und Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde 5,7-Dimethyl-6-methylene-1,3-diazaadamantan (**103**) als rosafarbener Feststoff erhalten (124 mg, 70%).

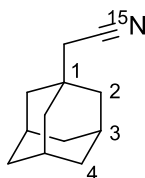
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 0.85 (s, 6H, Ad CH_3), 2.75–3.23 (m, 8H, Ad-H4), 4.07 (s, 2H, Ad-H2), 4.62 (s, 2H, Ad CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 20.7 (Ad CH_3), 35.1 (Ad-C5), 65.7 (Ad-C4), 73.2 (Ad-C2), 100.0 (Ad CH_2), 158.7 (Ad-C6).

MS (APCI) für $C_{11}H_{18}N_2^+$ [(M+H) $^+$] = ber. 179.1

gef. 179.2

3.3.6 Synthese von 2-(Adamantan-1-yl)acetonitril- ^{15}N (101)



101

$C_{12}H_{17}^{15}N$

M = 176.27 g/mol

In Anlehnung an die Vorschrift von TOGO und Mitarbeiter wurde 1,3-Diod-5,5-dimethylhydantoin (**111**, 457 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äquiv.) zu einem Gemisch aus 2-(Adamantan-1-yl)ethan-1-ol (**110**, 180 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und TEMPO (7.81 mg, 50

μmol , 0.05 Äquiv.) in Dichlormethan (2 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Iod (380 mg, 1.50 mmol, 1.50 Äquiv.) in Dichlormethan (2 mL) und ein Gemisch aus $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ (1.09 g, 20 mmol, 20.0 Äquiv) und NaOH (800 mg, 20.0 mmol, 20.0 Äquiv) in Wasser (2 mL) dem Reaktionsgemisch beigelegt. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit Na_2SO_3 gequenchet und mit Dichlormethan (3 x 20 ml) extrahiert. Aufreinigung an Kieselgel (3 x 9 cm, Chloroform) lieferte 2-(Adamantan-1-yl)acetonitril- ^{15}N (**101**) als farblosen Feststoff (149 mg, 85%).

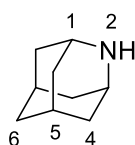
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.56–1.78 (m, 12H, Ad-H2, H4), 1.98–2.07 (m, 3H, Ad-H3) 2.09 (s, 2H, AdCH₂N).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 28.4 (Ad-C3), 32.3 (Ad-C1), 32.4 (J = 3.1, Hz AdCH₂CN), 36.4 (Ad-H4) 41.9 (Ad-H2), 118.0 (J = 17.1, AdCH₂CN).

MS (APCI) für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}^{15}\text{N}^+$ [(M+H)⁺] = ber. 177.1

gef. 177.2

3.3.7 Synthese von 2-Azaadamantan (**52**)



52

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$

M = 137.23 g/mol

2-Azaadamantan (**52**) wurde gemäß dem Protokoll von BETLEY und Mitarbeiter synthetisiert.^[200] 2-Azaadamantan-2-ol (200 mg, 1.31 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in Ethanol (38 mL) unter Wärme gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit Argon entgast. Anschließend erfolgte die Zugabe einer aktivierten Raney[®]-Nickel (2.80 mL) Suspension in Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min mit H₂-Gas gespült und bei 1 atm für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und der verbliebene Rückstand mit Ethanol gewaschen. Raney[®]-Nickel wurde mit verdünnter HCl gequenchet. Das Filtrat wurde eingeeengt und 2-Azaadamantan (**52**) wurde als farbloser Feststoff erhalten (165 mg, 92%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.64–2.16 (m, 12H, Ad-H4, H5, H6), 3.16 (s, 2H, Ad-H1).

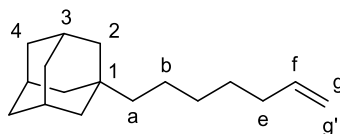
MS (APCI) für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}^+$ [(M+H)⁺] = ber. 138.1

gef. 138.2

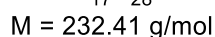
Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[127]

3.4 Darstellung von Adamantylalkenen

3.4.1 Synthese von 1-(Hept-6-en-1-yl)adamantan (**115**)



115



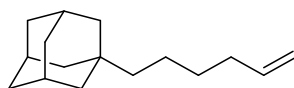
1-(Hept-6-en-1-yl)adamantan (**115**) wurde in Anlehnung an das Protokoll von STÖHR und PFALTZ synthetisiert.^[165] Magnesiumspäne (595 mg, 24.5 mmol, 7.00 Äquiv.) wurden im Mörser zerkleinert und im Ölpumpenvakuum durch mehrmaliges abwechselndes Erhitzen (Heißluftpistole) und Abkühlen unter starkem Rühren aktiviert. Trockenes THF (3.5 mL) wurde zugegeben, gefolgt von der langsamen Zugabe von 5-Brompent-1-en (178 μL , 224 mg, 3.5 mmol, 2.33 Äquiv.). Nachdem die Farbe der Reaktionen dunkelbraun geworden war, wurde das Reaktionsgemisch für weitere 2 h gerührt. Der frisch präparierte Grignard, Pent-4-en-1-ylmagnesiumbromid (**114**, 1M in THF, 3.5 mL, 3.50 mmol, 2.33 Äquiv.), wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. 1-(2-Bromethyl)adamantan (**113**, 365 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt und in THF (1.5 mL) gelöst. Pent-4-en-1-ylmagnesiumbromid (**114**, 1M in THF, 3.5 mL, 3.50 mmol) und eine Dilithium Tetrachlorocuprat(II)-Lösung (0.1 M in THF, 75 μL , 7.50 μmol , 10.0 Mol-%) wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zu dem Reaktionsgemisch unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und langsam über 10 h auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung (4 mL) gequenchet und mit *n*-Hexan (3 \times 8 mL) extrahiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (3 \times 74 cm, *n*-Hexan) lieferte 1-(Hept-6-en-1-yl)adamantan (**115**) als farbloses Öl (174 mg, 50%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 0.98\text{--}1.06$ (m, 2H, Ha), $1.17\text{--}1.30$ (m, 4H, Hb, Hc), $1.33\text{--}1.42$ (m, 2H, Hd), $1.43\text{--}1.50$ (m, 6H, Ad-H2), $1.56\text{--}1.74$ (m, 6H, Ad-H4), $1.88\text{--}1.96$ (m, 3H, Ad-H3), $1.98\text{--}2.09$ (m, 2H, He), $4.90\text{--}4.96$ (m, 1H, g'), $4.96\text{--}5.02$ (m, 1H, g), 5.82 (ddt, $J = 16.9, 10.2, 6.7$ Hz, 1H, f)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 22.4, 29.0, 29.2, 30.3, 32.4, 34.0, 37.5, 42.7, 44.4, 114.8, 138.3$.

GC-MS (EI) m/z (relative Intensität) = 232 ($[\text{M}^+]$, 1), 135 (100), 107 (11), 93 (15), 79 (14).

3.4.2 Synthese von 1-(Hex-5-en-1-yl)adamantan (121)



121

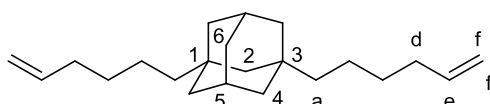
$C_{16}H_{26}$

$M = 218.38 \text{ g/mol}$

1-(2-Bromethyl)adamantan (**113**, 243 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in ein Schlenkrohr gegeben. Die Grignard-Lösung (**AAV 1**, $k = 2$, 1 mol/L in THF) (1.5 mL, 1.50 mmol 1.50 Äquiv.) wurde gemäß dem Protokoll synthetisiert und dem Schlenkrohr hinzugefügt,^[195] gefolgt von der Zugabe von 1-Phenyl-1-propin (**119**, 125 μL , 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und CuCl_2 (2.69 mg, 20.0 μmol , 0.02 Äquiv.). Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung (4 mL) gequenchet und mit *n*-Hexan (3 \times 8 mL) extrahiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (3 \times 74 cm, *n*-Hexan) lieferte 1-(Hex-5-en-1-yl)adamantan (**121**) als farbloses Öl (214 mg, 98%).

GC-MS (EI) m/z (relative Intensität) = 218 ($[\text{M}^+]$, 1), 135 (100), 107 (10), 93 (15), 79 (16).

3.4.3 Synthese von 1,3-Di(hex-5-en-1-yl)adamantan (M-1,3-Ad-4)



$C_{22}H_{36}$

$M = 300.53 \text{ g/mol}$

1,3-Bis(2-bromethyl)adamantan (**122**, 525 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in ein Schlenkrohr gegeben. Die Grignard-Lösung (**AAV 1**, $k = 2$, 1 mol/L in THF) (517 mg, 4.50 mL, 4.50 mmol, 3.00 Äquiv.) wurde gemäß dem Protokoll synthetisiert und dem Schlenkrohr hinzugefügt,^[195] gefolgt von der Zugabe von 1-Phenyl-1-propin (**119**, 348 mg, 376 μL , 3.00 mmol, 2.00 Äquiv.) und CuCl_2 (4.03 mg, 30.0 μmol , 0.02 Äquiv.). Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über 1 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung (4 mL) gequenchet und mit *n*-Hexan (3 \times 8 mL) extrahiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (3 \times 74 cm, *n*-Hexan) lieferte 1,3-Di(hex-5-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-4**) als farbloses Öl (356 mg, 79%).

^1H NMR (850 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.02–1.07 (m, 4H, H-a), 1.12–1.15 (m, 2H, Ad-H2), 1.21–1.27 (m, 4H, Hb), 1.30–1.43 (m, 12H, Ad-H4, Hc), 1.55–1.57 (m, 2H, Ad-H6), 1.96–1.99

(m, 2H, Ad-H5), 2.03–2.07 (m, 4H, H-d), 4.91–4.94 (m, 2H, H-f*), 4.97–5.01 (m, 2H, H-f), 5.81 (ddt, J = 17.2, 10.2, 6.7 Hz, 2H, H-e).

^{13}C NMR (214 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 22.2$ (Cb), 29.4, 30.1, 33.1, 34.0 (Cd), 37.0 (Ad-C6), 42.3 (Ad-C4), 44.5 (Ca), 47.7 (Ad-C2), 114.2 (Cf, C-f'), 139.4 (C-e).

GC-MS (EI) m/z (relative Intensität) = 300 ($[\text{M}^+]$, 6), 217 (100), 135 (42), 121 (30), 93 (32), 91 (30), 81 (24), 55 (21), 41 (24).

3.4.4 Synthese von 1,3-Di(non-7-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-7**)



M-1,3-Ad-7

$\text{C}_{28}\text{H}_{48}$

M = 384.69 g/mol

1,3-Bis(2-bromethyl)adamantan (**122**, 250 mg, 714 μmol , 1.00 Äquiv.) wurde in ein Schlenkrohr gegeben. Die Grignard-Lösung (**AAV 1**, $k = 5$, 1 mol/L in THF) (672 mg, 4.28 mL, 4.28 mmol 6.00 Äquiv.) wurde gemäß dem Protokoll synthetisiert und dem Schlenkrohr hinzugefügt,^[195] gefolgt von der Zugabe von 1-Phenyl-1-propin (**119**, 166 mg, 179 μL , 1.43 mmol, 2.00 Äquiv.) und CuCl_2 (1.92 mg, 14.3 μmol , 0.02 Äquiv.). Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über 2 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung (4 mL) gequench und mit *n*-Hexan (3 \times 8 mL) extrahiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (3 \times 74 cm, *n*-Hexan) lieferte das Rohprodukt. Weitere Verunreinigungen wurden unter vermindertem Druck entfernt (65 $^\circ\text{C}$, $\leq 10^{-3}$ mbar), wodurch 1,3-Di(non-7-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-7**) als farbloses Öl (196 mg, 71%) erhalten wurde.

^1H NMR (850 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 1.01$ –1.07 (m, 4H, Ha), 1.13–1.16 (m, 2H, Ad-H2), 1.19–1.26 (m, 8H, Hb, Hc), 1.26–1.32 (m, 8H, Hd, He), 1.32–1.44 (m, 12H, Ad-H4, Hf), 1.56–1.59 (m, 2H, Ad-H6), 1.96–2.00 (m, 2H, Ad-H6), 2.03–2.07 (m, 4H, Hg), 4.91–4.95 (m, 2H, Hi*), 4.97–5.02 (m, 2H, Hi), 5.82 (ddt, J = 17.20, 10.25, 6.67 Hz, 2H, Hh).

^{13}C NMR (214 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 22.7$, 29.2, 29.3, 29.5, 29.7, 30.8, 33.2, 34.0, 37.2, 42.5, 44.8, 47.9, 114.2, 139.4.

GC-MS (EI) m/z (relative Intensität) = 384 ($[\text{M}^+]$, 6), 259 (68), 149 (100), 135 (41), 93 (27), 55 (26).

3.4.5 Synthese von 1,3-Di(dec-9-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-8**)



M-1,3-Ad-8



$$M = 412.75 \text{ g/mol}$$

1,3-Bis(2-bromethyl)adamantan (**122**, 400 mg, 1.14 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in ein Schlenkrohr gegeben. Die Grignard-Lösung (**AAV 1**, $k = 6$, 1 mol/L in THF) (1.17 g, 6.85 mL, 6.85 mmol 6.00 Äquiv.) wurde gemäß dem Protokoll synthetisiert und dem Schlenkrohr hinzugefügt,^[195] gefolgt von der Zugabe von 1-Phenyl-1-propin (**119**, 265 mg, 286 μL , 2.28 mmol, 2.00 Äquiv.) und CuCl_2 (3.12 mg, 23.2 μmol , 0.02 Äquiv.). Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über 2 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung (4 mL) gequench und mit *n*-Hexan ($3 \times 8 \text{ mL}$) extrahiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel ($3 \times 74 \text{ cm}$, *n*-Hexan) lieferte das Rohprodukt. Weitere Verunreinigungen wurden unter vermindertem Druck entfernt ($90 \text{ }^\circ\text{C}$, $\leq 10^{-3} \text{ mbar}$), wodurch 1,3-Di(dec-9-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-8**) als farbloses Öl (348 mg, 74%) erhalten wurde.

^1H NMR (850 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 1.01\text{--}1.06$ (m, 4H), 1.12–1.16 (m, 2H), 1.17–1.24 (m, 8H), 1.24–1.31 (m, 12H), 1.31–1.42 (m, 12H), 1.55–1.57 (m, 2H), 1.95–1.99 (m, 2H), 2.02–2.07 (m, 4H), 4.90–4.95 (m, 2H), 4.97–5.02 (m, 2H), 5.82 (ddt, $J = 17.20, 10.24, 6.68 \text{ Hz}$, 2H).

^{13}C NMR (214 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 22.7, 29.1, 29.3, 29.4, 29.7, 29.8, 30.8, 33.1, 34.0, 37.1, 42.4, 44.7, 47.7, 114.2, 139.4$.

GC-MS (EI) m/z (relative Intensität) = 412 ($[\text{M}^+]$, 2), 273 (43), 149 (100), 135 (54), 93 (31), 55 (27).

3.4.6 Synthese 1,3-Di(undec-10-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-9**)



M-1,3-Ad-9



$$M = 440.80 \text{ g/mol}$$

1,3-Bis(2-bromethyl)adamantan (**122**, 450 mg, 1.29 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in ein Schlenkrohr gegeben. Die Grignard-Lösung (**AAV 1**, $k = 7$, 1 mol/L in THF) (1.43 g, 7.71 mL, 7.71 mmol 6.00 Äquiv.) wurde gemäß dem Protokoll synthetisiert und dem Schlenkrohr hinzugefügt,^[195] gefolgt von der Zugabe von 1-Phenyl-1-propin (**119**, 299 mg, 322 μL , 2.57 mmol, 2.00 Äquiv.) und CuCl_2 (3.46 mg, 25.7 μmol , 0.02 Äquiv.). Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über 2 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung (4 mL) gequench und mit *n*-Hexan ($3 \times 8 \text{ mL}$) extrahiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel ($3 \times 74 \text{ cm}$, *n*-Hexan) lieferte das Rohprodukt. Weitere Verunreinigungen wurden unter vermindertem Druck entfernt ($90 \text{ }^\circ\text{C}$, $\leq 10^{-3} \text{ mbar}$), wodurch 1,3-Di(undec-10-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-9**) als farbloses Öl (302 mg, 53%) erhalten wurde.

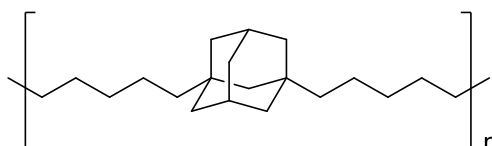
^1H NMR (850 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 1.01\text{--}1.07$ (m, 4H), 1.14–1.16 (m, 2H), 1.19–1.25 (m, 8H), 1.25–1.33 (m, 16H), 1.33–1.44 (m, 12H), 1.56–1.59 (m, 2H), 1.96–2.00 (m, 2H), 2.02–2.07 (m, 4H), 4.90–4.96 (m, 2H), 4.97–5.03 (m, 2H), 5.82 (ddt, $J = 17.25, 10.26, 6.66 \text{ Hz}$, 2H).

^{13}C NMR (214 MHz CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 22.7, 29.2, 29.3, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9, 30.9, 33.2, 34.0, 37.2, 42.5, 44.8, 47.9, 114.2, 139.4$.

GC-MS (EI) m/z (relative Intensität) = 440 ($[\text{M}^+]$, 2), 287 (57), 149 (100), 135 (60), 93 (29), 55 (27).

3.5 Darstellung der gesättigten 1,3-adamantyl Polyolefine

3.5.1 Synthese von P-1,3-Ad-10



P-1,3-Ad-10

Das Polymer wurde gemäß der Vorschrift (**AAV 2**) synthetisiert.

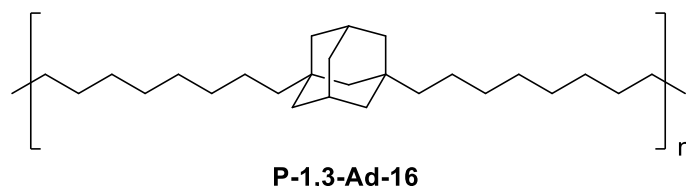
^1H NMR (850 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 0.99\text{--}1.06$ (m, 4H), 1.12–1.15 (m, 2H), 1.17–1.23 (m, 8H), 1.24–1.30 (m, 8H), 1.31–1.44 (m, 8H), 1.53–1.59 (m, 2H), 1.95–2.00 (m, 2H).

^{13}C NMR (214 MHz CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 22.7, 29.4, 29.9, 29.9, 30.9, 33.1, 37.1, 42.4, 44.8, 47.8$.

	M_w^{a} (kDa)	\bar{D}^{a}	T_m^{b} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m^{b} (J/g)	$T_{d,5\%}^{\text{c}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	X_c^{b} (%)
P-1,3-Ad-10	16.5	1.72	-	-	456	-

a) Bestimmung mittels GPC (PS-Standard/RI Detektor). b) Bestimmt durch DSC (Heiz- und Kühlrate 10 K/min). Die Kristallinität (X_c) wurde aus dem Verhältnis von ΔH_m zu 100 % kristallinem PE ($\Delta H_{m,PE} = 293$ J/g) berechnet. c) Bestimmung der Zersetzungstemperatur $T_{d,5\%}$ (Temperatur, bei der ein Massenverlust von 5 % auftritt) durch thermogravimetrische Analyse (TGA).

3.5.2 Synthese von P-1,3-Ad-16



Das Polymer wurde gemäß der Vorschrift (**AAV 2**) synthetisiert.

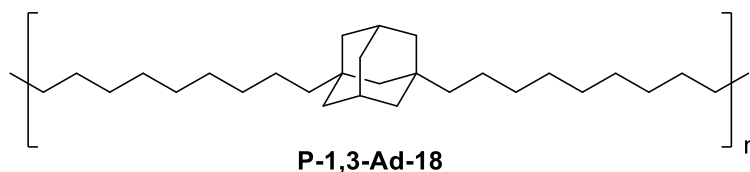
^1H NMR (850 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 1.00\text{--}1.06$ (m, 4H), $1.12\text{--}1.16$ (m, 2H), $1.17\text{--}1.29$ (m, 28H), $1.31\text{--}1.45$ (m, 8H), $1.53\text{--}1.59$ (m, 2H, + H_2O), $1.93\text{--}2.01$ (m, 2H).

^{13}C NMR (214 MHz CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 22.7, 29.4, 29.9, 29.9, 29.9, 30.9, 33.1, 37.1, 42.4, 44.8, 47.8$.

	M_w^{a} (kDa)	\bar{D}^{a}	T_m^{b} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m^{b} (J/g)	$T_{d,5\%}^{\text{c}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	X_c^{b} (%)
P-1,3-Ad-16	32.2	1.50	59	12	453	4.1

a) Bestimmung mittels GPC (PS-Standard/RI Detektor). b) Bestimmt durch DSC (Heiz- und Kühlrate 10 K/min). Die Kristallinität (X_c) wurde aus dem Verhältnis von ΔH_m zu 100 % kristallinem PE ($\Delta H_{m,PE} = 293$ J/g) berechnet. c) Bestimmung der Zersetzungstemperatur $T_{d,5\%}$ (Temperatur, bei der ein Massenverlust von 5 % auftritt) durch thermogravimetrische Analyse (TGA).

3.5.3 Synthese von P-1,3-Ad-18



Das Polymer wurde gemäß der Vorschrift (**AAV 2**) synthetisiert.

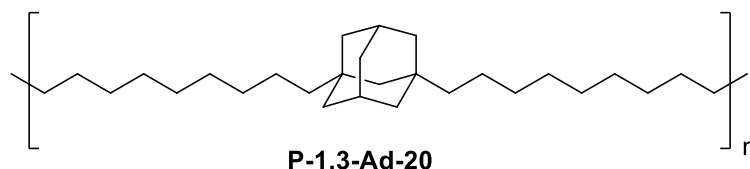
^1H NMR (850 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 1.00\text{--}1.06$ (m, 4H), $1.12\text{--}1.15$ (m, 2H), $1.16\text{--}1.31$ (m, 32H), $1.31\text{--}1.42$ (m, 8H), $1.53\text{--}1.58$ (m, 2H, + H_2O), $1.95\text{--}1.99$ (m, 2H).

^{13}C NMR (214 MHz CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 22.7, 29.4, 29.9, 29.9, 30.9, 33.1, 42.4, 44.8, 47.8$.

	M_w^a (kDa)	\bar{D}^a	T_m^b (°C)	ΔH_m^b (J/g)	$T_{d,5\%}^c$ (°C)	X_c^b (%)
P-1,3-Ad-18	35.2	1.91	62	34	454	11.6

a) Bestimmung mittels GPC (PS-Standard/RI Detektor). b) Bestimmt durch DSC (Heiz- und Kühlrate 10 K/min). Die Kristallinität (X_c) wurde aus dem Verhältnis von ΔH_m zu 100 % kristallinem PE ($\Delta H_{m,PE} = 293$ J/g) berechnet. c) Bestimmung der Zersetzungstemperatur $T_{d,5\%}$ (Temperatur, bei der ein Massenverlust von 5 % auftritt) durch thermogravimetrische Analyse (TGA).

3.5.4 Synthese von P-1,3-Ad-20



Das Polymer wurde gemäß der Vorschrift (**AAV 2**) synthetisiert.

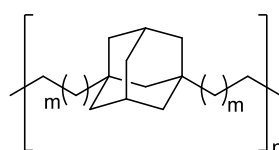
$^1\text{H NMR}$ (850 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 1.01\text{--}1.05$ (m, 4H), 1.12–1.15 (m, 2H), 1.15–1.32 (m, 36H), 1.32–1.43 (m, 8H), 1.55–1.57 (m, 2H), 1.93–2.01 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (214 MHz CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 22.7, 29.4, 29.9, 29.9, 30.9, 33.1, 42.4, 44.8, 47.8$.

	M_w^a (kDa)	\bar{D}^a	T_m^b (°C)	ΔH_m^b (J/g)	$T_{d,5\%}^c$ (°C)	X_c^b (%)
P-1,3-Ad-20	32.7	1.98	63	35	452	11.9

a) Bestimmung mittels GPC (PS-Standard/RI Detektor). b) Bestimmt durch DSC (Heiz- und Kühlrate 10 K/min). Die Kristallinität (X_c) wurde aus dem Verhältnis von ΔH_m zu 100 % kristallinem PE ($\Delta H_{m,PE} = 293$ J/g) berechnet. c) Bestimmung der Zersetzungstemperatur $T_{d,5\%}$ (Temperatur, bei der ein Massenverlust von 5 % auftritt) durch thermogravimetrische Analyse (TGA).

3.5.5 Synthese von cP-1,3-Ad-16/18/20



cP-1,3-Ad-16/18/20

$$m = 7, 8, 9$$

$$Z = 2m+2$$

$$Z = 16, 18, 20$$

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.98–1.09 (m, 4H), 1.10–1.18 (m, 2H), 1.18–1.30 (m, 32H), 1.31–1.43 (m, 8H), 1.51–1.55 (m, 2H, + H_2O), 1.94–2.00 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (176 MHz CDCl_3): δ (ppm) = 22.7, 29.4, 29.9, 29.9, 30.9, 33.1, 42.4, 44.8, 47.8.

	M_w^a (kDa)	\bar{D}^a	T_m^b (°C)	ΔH_m^b (J/g)	$T_{d,5\%}^c$ (°C)	X_c^b (%)
cP-1,3-Ad- 16/18/20	25.7	1.84	42	24	452	8.2

3.6 Pyrolysereaktionen

3.6.1 Übersicht der Pyrolysereaktionen

	Wachstumskeim	Kohlenstoffquelle	Gesamtmol- zahl (μmol)	Keim: C- Atome (Verhältnis)	Temper- atur (°C)	Zeit (h)
AAV 3	Ad (7.00 mg, 51.4 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (19.1 mg, 56.5 μmol , 1.10 Äquiv.)	108	1.0/26	450	9.5
AAV 4	52 (4.30 mg, 31.3 μmol , 1.00 Äquiv.)	PP (18.1 mg)		1.0/40	450	2.5
AAV 4	52 (4.50 mg, 32.8 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (25.5 mg, 75.4 μmol , 2.30 Äquiv.)	108	1.0/55	430	2.5
AAV 4	23 (2.9 mg, 19.2 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (19.5 mg, 57.5 μmol , 3.00 Äquiv.)	77	1.0/72	450	2.5
AAV 3	Ad (14.0 mg, 103 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (38.2 mg, 113 μmol , 1.10 Äquiv.)	216	1.0/26	450	2.5
AAV 3	Ad (4.70 mg, 34.5 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (25.7 mg, 75.9 μmol , 2.20 Äquiv.)	110	1.0/53	450	2.5
AAV 3	Ad (2.56 mg, 20.0 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (28.5 mg, 84.2 μmol , 4.21 Äquiv.)	104	1.0/185	450	2.5
AAV 3	Ad (7.00 mg, 51.4 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (19.1 mg, 56.5 μmol , 1.10 Äquiv.)	108	1.0/26	450	2.5
AAV 3	Ad (7.00 mg, 50.6 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (19.1 mg, 55.7 μmol , 1.10 Äquiv.)	108	1.0/26	450	5
AAV 3	Ad (3.50 mg, 25.7 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (9.57 mg, 28.26 μmol , 1.10 Äquiv.)	54	1.0/26	450	2.5
AAV 3	Ad (7.00 mg, 51.4 μmol , 1.00 Äquiv.)	<i>n</i> -Hexan (19.5 mg, 220 μmol , 4.40 Äquiv.)	271	1.0/26	450	5
AAV 3	-	TC (36.6 mg, 108 μmol)	108	-	380	2.5
AAV 3	-	TC (36.5 mg, 108 μmol)	108	-	400	2.5
AAV 3	-	TC (36.4 mg, 108 μmol)	108	-	420	2.5

AAV 3	-	TC (36.5 mg, 108 μmol)	108	-	450	2.5
AAV 3	-	TC (36.6 mg, 108 μmol)	108	-	450	5.0
AAV 4	52 (4.30 mg, 31.3 μmol)	-	31.3	-	450	2.5
AAV 4	23 (5.00 mg, 33.1 μmol)	-	33.1	-	450	2.5
AAV 3	Ad (7.00 mg, 51.4 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (19.1 mg, 56.5 μmol , 1.10 Äquiv.)	108	1.0/26	420	2.5
AAV 3	Ad (7.00 mg, 51.4 μmol , 1.00 Äquiv.)	TC (19.1 mg, 56.5 μmol , 1.10 Äquiv.)	108	1.0/26	470	2.5
AAV 3	Ad (7.70 mg, 56.5 μmol , 1.00 Äquiv.)	PP (22.7 mg)			360	2.5
AAV 3	Ad (6.40 mg, 47.0 μmol , 1.00 Äquiv.)	PP (20.2 mg)			450	2.5

3.6.2 Stabilitätstest von 1-Adamantylamin (**23**) und 2-Azaadamantan (**52**)

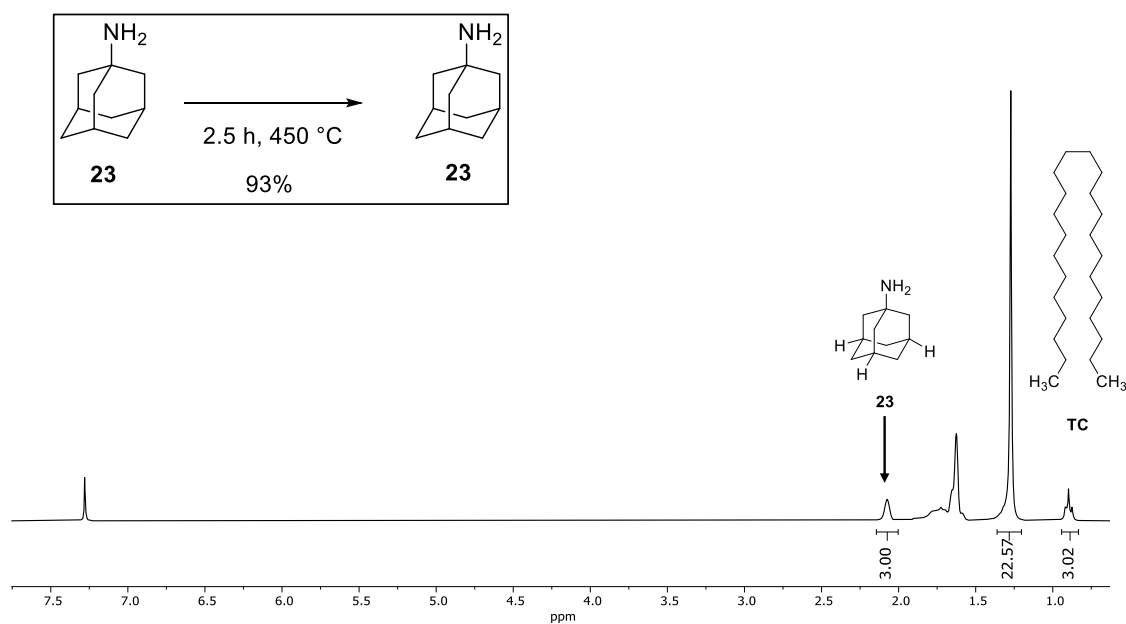


Abbildung 41: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-Adamantylamin (**23**) nach thermischer Behandlung. Das Produkt (1.90 mg, 12.6 μmol) wurde einer NMR-Analyse mit Tetracosan (**TC**) (2.30 mg, 6.78 μmol) als internem Standard bei 298 K unterzogen.

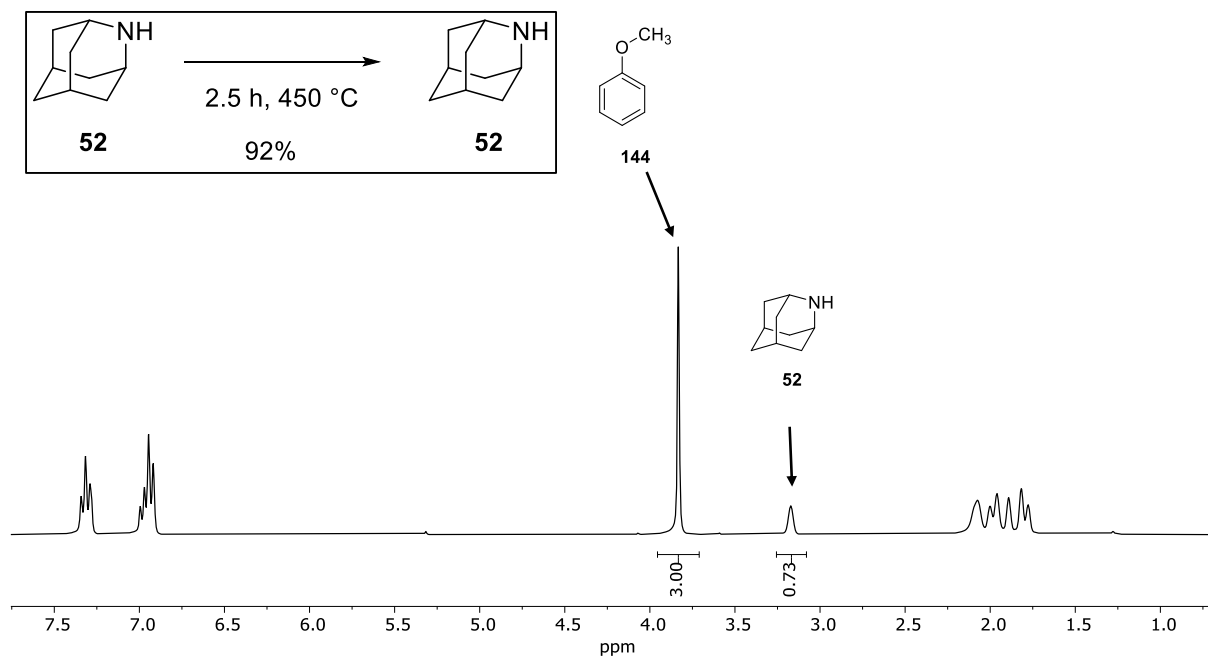


Abbildung 42: ¹H-NMR-Spektrum von 2-Azaadamantan (**52**) nach thermischer Behandlung. Das Produkt (4.30 mg, 31.3 μmol) wurde einer NMR-Analyse mit Anisol (**144**) (5.76 mg, 53.3 μmol) als internem Standard bei 298 K unterzogen.

ANHANG

I ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

°C Grad Celsius

Å Ångström

AAV Allgemeine Arbeitsvorschrift

Ad Adamantan

ADMET acyclische Dienmethathese

Ag Silber

Äquiv. Äquivalente

As Arsen

B Magnetfeld, Bor

ber. berechnet

CNT Kohlenstoffnanoröhren

Co Cobalt

Cr Chrom

CVD chemische Gaspahsenabscheidung

d dublett

DC Dünnschichtchromatographie

DIH 1,3-Diod-5,5-dimethylhydantoin

DSC dynamische Differenzkalorimetrie

E Energie

EI Elektronenstoß-Ionisation

ESI Elektronenspray-Ionisation

Et Ethyl

etc. und die Übrigen

eV Elektronenvolt

FD-MS Felddesorptions-Ionisations-Massenspektrometrie

G Giga

GC-MS Gaschromatographie–Massenspektrometrie

Ge Germanium

gef. gefunden

GPC Gel-Permeations-Chromatographie

h Stunden

H Wasserstoff

HDPE Polyethylen hoher Dichte

He Helium

HMBC Heteronuclear multiple bond coherence

HMQC Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

HPHT Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren

HPLC Hochleistungsflüssigchromatographie

Hz Hertz

i iso

I Kernspinzahl

J Joule, Kopplungskonstante

K Kelvin

k.A. keine Angabe

kat. katalytisch

Li Lithium

m Masse, Multiplett

M Molarität

M Molekülmasse

m/z Masse-zu-Ladung-Verhältnis

Me Methyl

Mol-% Molprozent

MRT Magnetresonanztomographie

m_s magnetische Spinquantenzahl

MS Massenspektrometrie

n normal

N Stickstoff

Ne Neon

Ni Nickel

nm Nanometer

NMR Kernspinresonanzspektroskopie

NV Stickstoff-Fehlstelle

o Ortho

O Sauerstoff

ODMR Optisch detektierte Magnetresonanzspektroskopie

p para

P Phosphor

Pa Pascal

PE Polyethylen

POM Polarisationsmikroskop

PP Polypropylen

ppm parts per million

PS Polystyrol

Py-GC-MS Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie

QD Quantenpunkt

Ref. Referenz

R_f Retardierungsfaktor

ROP Ringöffnungspolymerisation

RT Raumtemperatur

SAXS Kleinwinkel-Röntgenstreuungsmessungen

SEM Rasterelektronenmikroskopie

Si Silicium

SiV Silicium-Fehlstelle

t Zeit, triplett

T₁ Relaxationszeit

T₂ Kohärenzzeit

t-Bu tert-Butyl

TC Tetracosan

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

TEMPO 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy

TGA thermogravimetrische Analyse

Ti Titan

Tl Thallium

T_m Schmelztemperatur

TMS Trimethylsilyl

TMSCI Trimethylchlorsilan

t_R Retentionszeit

W Wolfram

WAXS Weitwinkel-Röntgenstreuungsmessungen

Xe Xenon

Zn Zink

Zr Zirconium

δ chemische Verschiebung

ΔH_m Schmelzwärme

λ Wellenlänge

II ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Schema 1: Synthese von Adamantan (Ad) durch LEWIS-Säure-vermittelte Umlagerungsreaktion.	8
Schema 2: Darstellung verschiedener Strategien (a–h) zur Synthese von Diamantan (2): a ₁ ^[57] , a ₂ ^[63] , b ^[64] , c ₁ ^[63] , c _{2–4} ^[65,66] , c _{5–8} ^[67,68] , d ^[64] , e ^[69] , f ^[65] , g ^[63] , h ^[70]	9
Schema 3: Darstellung verschiedener Strategien (a–c) zur Synthese von Triamantan (3): a ^[59] , b ^[71] , c _{1–3} ^[67]	10
Schema 4: Synthesemethode zur Herstellung von anti-Tetramantans (4a). ^[60,72]	10
Schema 5: Pyrolysereaktion von anti-Tetramantan (4a) und <i>i</i> -Butan (12) bei 500 °C über 96 h. Nächstgrößere Pentamantanisomere (5a–c) wurden mittels GC-MS identifiziert. ^[82]	12
Schema 6: Synthesemethoden monohalogenierter Adamantane (Ad): 1-Bromadamantan (13), ^[90] 1-Chloradamantan (18), ^[91,92] 1-Iodadamantan (19) ^[93,94] und 1-Fluoradamantan (20). ^[95,96] Synthese mehrfach bromierter Adamantane (14, 15 und 16). ^[90] Keine Angabe (k.A.) der Ausbeuten.	13
Schema 7: Synthese von 1-Hydroxyadamantan (17) ^[97] , 1,3-Dihydroxyadamantan (21) ^[90,97] und 1,3,5,7-Tetrahydroxyadamantan (22). ^[98] Keine Angabe (k.A.) der Ausbeuten.	14
Schema 8: Synthese von 1-Adamantylamin (23) ^[102,103] und 1-Nitroadamantan (25). ^[104]	15
Schema 9: Bildung von a) 1-Adamantylmagnesiumbromid (26), ^[105] b) 1-Adamantyllithium (27) ^[106] und c) 1,1'-Biadamantan (28). ^[107]	16
Schema 10: a) LEWIS-Säure vermittelte kationische Polymerisation von 1-Vinyladamantanen (29) zur Synthese von Poly(1-Vinyladamantan) (33). ^[109,110] b) Anionische Polymerisation von 2-(1-Adamantyl)-1,3-butadien (30) zur Synthese von Poly(Ethylen-alt-1-vinyladamantan) (34). ^[111,112] c) Übergangsmetall katalysierte Insertionspolymerisation von 1-Ethynyladamantan (31). ^[113] d) Acyclische Dienmethathese (ADMET)-Polymerisation des α, ω -Diens 32 . ^[114]	17
Schema 11: a) WURTZ-Kupplungsreaktion von 3,3'-Dibrom-1,1'-diamantan (37) und b) Ringöffnungspolymerisation von unsubstituierten 1,3-Dehydroadamantan (39) zur Synthese von Poly(1,3-Adamantan) 38 . ^[115–117] b) Die Einführung von Butylgruppen ermöglichte die Ringöffnungspolymerisation von löslichen Poly(1,3-Adamantanen) 42 und 43 . ^[118,119]	18
Schema 12: Verschiedene Varianten (a , ^[122] b , ^[123] und c ^[124]) zur Synthese von 1-Azaadamantan (44). Der Schlüsselschritt für den Ringschluss ist <i>kursiv</i> geschrieben.....	19
Schema 13: Verschiedene Varianten (a ^[125] , b ^[126] , und c ^[127]) zur Synthese von 2-Azaadamantan (52). Der Schlüsselschritt für den Ringschluss ist <i>kursiv</i> geschrieben.....	20
Schema 14: a) Synthese von 1,3-Diazaadamantan (58). ^[129] b) Synthese alkylierter und phenylierter 1,3-Diazaadamantane 64 und 65 . ^[120] Der Schlüsselschritt für den Ringschluss ist <i>kursiv</i> geschrieben.	21
Schema 15: a) Synthese von 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrasilaadamantan (66). ^[131] b) Synthese von 1-Methyl-1-silaadamantan (68). ^[132,133]	22

Schema 16: Synthese von 1-Trimethylsilyladamantan (71) ausgehend von halogenierten Adamantanen mit Siliciumelektrophilen. ^[134,135]	22
Schema 17: Synthese von 2-Trimethylsilyladamantan (75) ausgehend von 2-Bromadamantan (73) mit Siliciumelektrophilen. ^[136]	23
Schema 18: Synthese von 1-Trimethylsilyladamantan (71) ausgehend von 1-Bromadamantan (13) mit Siliciumnucleophilen. ^[137]	23
Schema 19: TEBBE-artige Olefinierung von 2-Adamantanon (78) zur Synthese des Olefins 80	29
Schema 20: Trispentafluorphenylboran (81) katalysierte Hydrosilylierung des Olefins 80 zur Synthese des Silans 83	29
Schema 21: Gescheitertes Synthesevorhaben von 1-(4-Bromphenyl)adamantan (85) über FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung.	29
Schema 22: Synthese von 1-Phenyladamantan (86).	30
Schema 23: Bromierung von 1-Phenyladamantan (87) zur Synthese von 1-(4-Bromphenyl)adamantan (86).	30
Schema 24: Synthese von 4-(Adamantan-1-yl)phenyltrimethylsilan (88).	31
Schema 25: Synthese von Tetrakis(4-(adamantan-1-yl)phenyl)silan (90). Durch das Einfügen der Phenylgruppe wird der Zugang zum vierfach adamantylierten Silan ermöglicht	31
Schema 26: a) FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von Benzol (93) mit 1-Bromadamantan (13) zur Synthese von 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan (92). b) Anschließende Bromierung von 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan (92) zur Synthese von 1,3,5,7-Tetrakis(4-bromphenyl)adamantan (94).	32
Schema 27: Synthese von 1,3,5,7-Tetrakis(4-(trimethylsilyl)phenyl)adamantan (95).	33
Schema 28: Mehrstufige Syntheseroute zur Darstellung von 1-Methylsilaadamantan (68). ..	34
Schema 29: a) Synthese von 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamantan (64) nach klassischer HUANG-MINLON-Reduktion. ^[156] b) Synthese von 5,7-Dimethyl-6-methylen-1,3-diazaadamantan (103) mittels TEBBE-artiger Olefinierung. ^[149]	38
Schema 30: Synthese des von 1-Azaadamantan-2,2- ¹³ C ₂ (102). Die ¹³ C-Kohlenstoffatome werden durch die zweifachen MANNICH-Reaktion über ¹³ C-Formaldehyd eingeführt.	39
Schema 31: Modifizierte Syntheseverfahren zur Darstellung von 2-(Adamantan-1-yl)acetonitril- ¹⁵ N (101) wobei ¹⁵ N-Stickstoffatome durch das Erzeugen einer wässrigen ¹⁵ NH ₃ -Lösung eingeführt wurden. ^[157]	40
Schema 32: Beispiele aus der Literatur. Kupferkatalysierte C(sp ³)–C(sp ³) Kupplungsreaktion von YORIMITSU und OSHIMA zur Synthese von a) 1-Allyladamantan (112) ^[164] sowie von STÖHR und PFALTZ zur Synthese von b) 1-Hept-6-en-1-yladamantan (115). ^[165]	43
Schema 33: Gescheiterter Versuch zur Synthese von Pent-4-en-1-ylmagnesiumbromid (116).	43

Schema 34: Synthese von 1-(2-Bromethyl)adamantan (122) als Baustein für die Monomersynthese.....	46
Schema 35: Synthese symmetrischer α , ω -Diene (M-1,3-Ad-m) als Monomere für die ADMET-Polymerisation.....	47
Schema 36: a) ADMET-Polymerisation einzelner Monomere zu den ungesättigten Polymeren uP-1,3-Ad-Z und b) ADMET-Polymerisation des äquimolaren Monomergemisches aus M-1,3-Ad-7 und M-1,3-Ad-9 zu dem Copolymer ucP-1,3-Ad-16/18/20	48
Schema 37: Hydrierung der ungesättigten Polymere uP-1,3-Ad-Z und ucP-1,3-Ad-16/18/20 mit <i>p</i> -Tosylhydrazin als Hydrierungsmittel zur Synthese der gesättigten Polymere P-1,3-Ad-Z und cP-1,3-Ad-16/18/20	49
Schema 38: Derivatisierung der primären Amine 23 und 149 zu 148 und 150 , um diese für GC-MS Messungen zugänglich zu machen.	77
Schema 39: Pyrolyse eines Gemisches aus 1-Adamantylamin (23) und Tetracosan (TC) bei 450 °C nach AAV 4 über 2.5 h, wobei 1-Adamantylamin (23 — C_xH_{2x+1} , x = 1,2) alkyliert wurde.	79
Schema 40: Pyrolyse eines Gemisches aus 2-Azaadamantan (52) und Tetracosan (TC) bei 450 °C nach AAV 4 über 2.5 h, wobei 2-Azaadamantan (52 — C_xH_{2x+1} , x = 2–11) alkyliert wurde.	80
Schema 41: Pyrolyse eines Gemisches aus 2-Azaadamantan (52) und Polypropylen (PP) bei 400 °C nach AAV 4 über 2.5 h, wobei 2-Azaadamantan alkyliert wurde (52 — C_xH_{2x-1/2x+1} , x = 1–6).....	81
Schema 42: Synthese von Poly(1,3-Adamantylen). Die Polymere haben längenvariable Methyleinheiten zwischen den Adamantaneinheiten (P-1,3-Ad-Z , Z = 10, 16, 18 und 20)...	86
Schema 43: Pyrolysen von Adamantan (Ad) und Tetracosan (TC) sowie 2-Azaadamantan (52) und Tetracosan (TC). Die Pyrolysen wurden bei 450 °C über 2.5 h durchgeführt, wobei Ad und 2-Azaadamantan (52) am Adamantangerüst alkyliert wurden.....	87
Abbildung 1: Strukturübersicht verschiedener Allotrope des Kohlenstoffs. Gedruckt mit Erlaubnis von. ^[2] Copyright (2013) Mineralogical Society.	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer HPHT-Pressen (links) und eines CVD-Reaktors (rechts).....	3
Abbildung 3: Darstellung des NV-Zentrums mit dem elektronischen Spin-1 System, welches einen optischen Übergang bei $\lambda = 637$ nm hat. Optische und Infrarot-Übergänge (Pfeile mit durchgezogener Linie) und nichtstrahlende Übergänge (gestrichelte Pfeile) ermöglichen die Beobachtung der spinabhängigen Fluoreszenz und optischer Elektronenspinpolarisation. ...	4
Abbildung 4: a) Optisch detektiertes Magnetresonanzspektrum (ODMR) eines einzelnen Defekts. Das Spektrum wurde bei Raumtemperatur mit 514 nm Bestrahlung ohne externes B_0 aufgenommen. ^[50] b) ODMR-Spektren eines einzelnen NV-Zentrums bei zunehmendem	

Magnetfeld (von unten nach oben). ^[19] c) Beobachtete Verschiebung der ODMR-Resonanzlinien für unterschiedliche an die Elektroden angelegte Spannungen. ^[23] d) Beobachtete Verschiebung der ODMR-Resonanzlinie für verschiedene Temperaturen. ^[18] a) Gedruckt mit Erlaubnis von. ^[50] Copyright (2006) John Wiley & Sons. b) Gedruckt mit Erlaubnis von. ^[19] Copyright (2008) Springer Nature. c) Gedruckt mit Erlaubnis von. ^[23] Copyright (2011) Springer Nature. d) Gedruckt mit Erlaubnis von. ^[18] Copyright (2010) American Physical Society.	5
Abbildung 5: a) Relevante Isotope des Kohlenstoffs und Stickstoffs im Diamantgitter und deren Kernspin sowie dessen natürliches Vorkommen. ^[51] b) ODMR-Spektren mit aufgelöster ¹⁴ N- und ¹⁵ N-Hyperfeinstruktur und c) ¹³ C-Hyperfeinstruktur. ^[50] Gedruckt mit Erlaubnis von. ^[50] Copyright (2006) John Wiley & Sons.	6
Abbildung 6: Auswahl von wasserstoffterminierten Diamantoiden. Adamantan (Ad), Diamatan (2), Triamantan (3) und anti-Tetramentan (4a) wurden synthetisiert (obere Reihe). Die Isomere des Tetramentans (4b-d) und größere Diamantoide wie zum Beispiel das Pentamentan (5a) wurden aus Rohöl isoliert.	7
Abbildung 7: a) Molekulare Struktur von 7-Dichlorphosphoryl[1(2,3)4]-pentamantan (77). b) Schema von 7-Dichlorphosphoryl [1(2,3)4]-pentamantan (77) auf einer Oxidschicht auf dem SiC-Substrat. c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (eng. scanning electron microscope, SEM) von Nanodiamanten mit einem Durchmesser von 500 nm, die auf einem 4H-SiC-Substrat gezüchtet wurden. d) SEM eines Mikrodiamanten auf einem 3C-SiC-Substrat. Gedruckt mit Erlaubnis von. ^[44] Copyright (2015) American Chemical Society.	24
Abbildung 8: Motivation: Synthese von Sila- und Azaadamantanen als potenzielle Keime für die Diamantsynthese (rechts). Synthese verschiedener Poly(1,3-Adamantylalkylene) (1,3-P-Ad) und deren thermische Charakterisierung (oben/links). Pyrolysestudien zur Analyse des Diamantwachstums (unten). Gedruckt mit Erlaubnis von. ^[148] Coyright (2019) American Chemical Society.....	27
Abbildung 9: Übersicht der Silicium-Adamantanderivate für die Diamantsynthese (68 , 83 , 88 , 90 und 95). Die in rot markierten Einheiten sind die Abstandshalter zwischen Adamantan (Keim) und Silicium (Defekt). a) Das Verhältnis von Adamantan zu Silcium beträgt 1:1. b) Das Verhältnis von Adamantan zu Silcium beträgt 1:4. c) Das Verhältnis von Adamantan zu Silcium beträgt 4:1.	35
Abbildung 10: Azaadamantane als Reportermoleküle für die Diamantsynthese. a) 1,3-Diazaadamantane (58) als potenzielles H3-Zentrum (Das Fluoreszenzspektrum wurde mit der Erlaubnis von gedruckt. ^[155] Copyright (2019) American Vacuum Society). b) und c) Labeling mit ¹⁵ N- bzw. ¹³ C-Atomen 101 bzw. 102 und damit einhergehende Änderung der Energiezustände des NV-Zentrums, welche mit ODMR-Spektroskopie auslesbar sind (Gedruckt mit Erlaubnis von. ^[50] Copyright (2006) John Wiley & Sons).....	37

- Abbildung 11: Übersicht über verschiedene Strategien zur Synthese von Poly(1,3-Adamantylen).....41
- Abbildung 12: a) Kupferkatalysierte C(sp³)–C(sp³)-Kupplungsreaktion zur Synthese von 1-(Hept-6-en-1-yl)adamantan (**115**). b) Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches nachdem die Reaktion zu vollständigem Umsatz geführt wurde. Das Reaktionsgemisch besteht zu 91% aus dem Kupplungsprodukt und zu 9% aus den Nebenprodukten **117** und **118**. Für b) wurde die GC-Methode A verwendet.44
- Abbildung 13: a) Ligand vermittelnde C(sp³)–C(sp³) Kupplungsreaktion zur Synthese von 1-(Hex-5-en-1-yl)adamantan (**123**). b) Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches, nachdem die Reaktion zu vollständigem Umsatz geführt wurde. Das Reaktionsgemisch besteht lediglich aus dem gewünschten Kupplungsprodukt **123** und dem Liganden **121**. Für b) wurde die GC-Methode A verwendet.....45
- Abbildung 14: a) Ligand vermittelnde zweifache C(sp³)–C(sp³) Kupplungsreaktion zur Synthese von 1,3-Di(hex-5-en-1-yl)adamantan (**M-1,3-Ad-4**). b) Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches, nachdem die Reaktion zu vollständigem Umsatz geführt wurde. Das Reaktionsgemisch besteht zu 99% aus dem Kupplungsprodukt und zu 1% aus den Nebenprodukten **124** und **125**. Für b) wurde die GC-Methode A verwendet.....46
- Abbildung 15: Die GPC-Kurven von **P-1,3-Ad-Z** und **cP-1,3-Ad16/18/20** wurden in Chloroform unter Verwendung eines PS-Kalibrierungsstandards bestimmt.49
- Abbildung 16: Repräsentatives ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃ von **uP-1,3-Ad-20** (oben). Die interne Doppelbindung verschwindet bei vollständiger Hydrierung (unten). Gedruckt mit Erlaubnis von.^[148] Copyright (2019) American Chemical Society50
- Abbildung 17: a) Thermogravimetrische Analyse (TGA) von **P-1,3-Ad-(10–20)**, **cP-1,3-Ad-16/18/20** und HDPE. b) Vergleich der Temperaturen des thermischen Abbaus bezogen auf *T*_{d,5%} (Temperatur, bei der ein Massenverlust von 5% auftritt) von Adamantylen (**P-1,3-Ad**), Cyclohexylen (**PPC**) und Phenylen (**PPP**) im Grundgerüst von PE, wobei Z die Anzahl der Methyleneinheiten zwischen den cyclischen Einheiten angibt. Die strukturelle Übersicht dieser Polymere ist in c) gezeigt. Adamantylendefekte von **P-1,3-Ad** liegen alle in cis-Konfigurationen vor, im Gegensatz zu **PPCs**, die als cis/trans-Isomere synthetisiert wurden.^[160]51
- Abbildung 18: Differenzkalorimetrie (DSC). a) Präzisionspolymere P-1,3-Ad (16–20) und Copolymer cP-1,3-Ad-16/18/20 bei Aufheizraten von 10 K/min und b) bei Abkühlraten von 10 K/min. c) P-1,3-Ad-20 bei verschiedenen Aufheizraten (50, 10, 5, 0.5 K/min) und d) Abkühlraten (50, 10, 5, 0.5 K / min).53
- Abbildung 19: DSC-Kurven von **P-1,3-Ad-20** wurden bei einer Aufheizrate von 5 K/min nach isothermer Kristallisation bei 0, 10, 20 und 40 °C erhalten. Die gepunkteten Linien geben die ungefähren Positionen der beobachteten Schmelzsignale an.....54

- Abbildung 20: POM-Aufnahme von **P-1,3-Ad-20** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (links) und bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rechts) nach Abkühlen von $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min gefolgt von der Erwärmung mit 5 K/min auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die mikroskopischen Aufnahmen wurden am Rand der Glassubstratgrenzfläche gemacht. Der Übergang zwischen Substrat und Glasoberfläche ist mit einem roten Pfeil markiert. Gedruckt mit Erlaubnis von.^[148] Coyright (2019) American Chemical Society.....55
- Abbildung 21: a) SAXS-Profil von **P-1,3-Ad (16-20)** nach Abkühlen von $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur und b) WAXS-Muster von **P-1,3-Ad (16-20)**.....56
- Abbildung 22: a) Modell für **P-1,3-Ads**. b) Skizze der vorgeschlagenen Zick-Zack-Konformation des Polymerrückgrats (rote Linien), bei der sich die sperrigen Adamantgruppen in den Knicken befinden (blaue Halbkugeln). Gedruckt mit Erlaubnis von.^[148] Coyright American (2019) Chemical Society.....58
- Abbildung 23: a). Py-GC-MS: Darstellung des gesamten Gaschromatogramms der Pyrolyse von **P-1,3-Ad-20** bei $520\text{ }^{\circ}\text{C}$. b) Pyrolyseprodukte in dem Bereich $t_R = 6.4\text{--}12.0\text{ min}$. Identifikation alkylierter Adamantderivate mittels MS. Die ungesättigten Derivate des Adamantans (**117**, **134**, **136**, **141** und **145**) entstehen durch die intramolekulare β -Spaltung eines primären Alkyradikals. Für a) und b) wurde die GC-Methode C verwendet.60
- Abbildung 24: a) Probenvorbereitung: Edukte werden in einer Glasampulle vorgelegt und im Vakuum evakuiert. b) Reaktion: Die Pyrolysen wurden nach **AAV 3** oder **AAV 4** durchgeführt. Die Reaktion findet in der verschlossenen Glasampulle bei Temperaturen zwischen $380\text{--}470\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt. c) Analyse: Das Produktgemisch wird per Gas- oder Flüssigchromatographie getrennt und massenspektrometrisch analysiert.....64
- Abbildung 25: Pyrolyse von Tetracosan (**TC**) wurde nach **AAV 3** über 2.5 h bei verschiedenen Temperaturen ($380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $420\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt. Analyse der Pyrolyseprodukte mittels GC-MS: In a) sind für die jeweiligen Alkylfragmente ($\text{C}_x\text{H}_{2x/2x+2}$) das molare Verhältnis aus Alkylfragmenten ($\text{C}_x\text{H}_{2x/2x+2}$) gegenüber Tetracosan (**TC**) dargestellt. In b) ist für die Summe aller Alkylfragmente ($\sum\text{C}_x\text{H}_{2x/2x+2}$) bei der jeweiligen Temperatur das molare Verhältnis aus der Summe der Alkylfragmente ($\sum\text{C}_x\text{H}_{2x/2x+2}$) gegenüber Tetracosan (**TC**) dargestellt. Für a) und b) wurde die GC-Methode A verwendet.....66
- Abbildung 26: Gaschromatogramm der Pyrolyse von Tetracosan (**TC**) über 2.5 h bei $420\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für $t_R = 8.0\text{--}25.5\text{ min}$. wurden Zersetzungsprodukte des Tetracosans (**TC**) in Form von linearen Alkanen und α -Olefine zugeordnet ($\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$, C_xH_{2x} ; $x = 10\text{--}21$). Nach GC-Methode B.67
- Abbildung 27: Pyrolyse von Tetracosan (**TC**) bei $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach **AAV 3** über 2.5 und 5.0 h . Analyse der Pyrolyseprodukte mittels GC-MS: Im Vergleich zu a) finden bei b) neben den reinen Abbauprodukten des Tetracosans (**TC**) vermehrt nun sekundäre Reaktionen wie die Aromatisierung bzw. Kohlebildung statt. Für a) und b) wurde die GC-Methode A verwendet.

- Eine detailliertere Messung der 5 h Pyrolyse zeigt jedoch, dass der größte Anteil der Pyrolyseprodukte aus linearen Fragmenten des Tetracosan (**TC**) besteht. Für c) wurde die GC-Methode B verwendet.68
- Abbildung 28: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Adamantan (**Ad**) nach thermischer Behandlung **AAV 3**. Ein äquimolares Gemisch aus Adamantan (**Ad**) und Anisol (**144**) als Standard wurde einer NMR-Analyse bei 298 K unterzogen.....69
- Abbildung 29: Pyrolyse eines Gemisches aus Adamantan (**Ad**) und Tetracosan (**TC**) bei 450 °C nach **AAV 3** über 5h. Es wurden mittels GC-MS Messungen einfach alkylierte Adamantane am Brückenkopf (**1-Ad-C_xH_{2x+1}**) sowie an der sekundären Position (**2-Ad-C_xH_{2x+1}**) detektiert. Für die jeweiligen alkylierten Adamantane (**Ad-C_xH_{2x+1}**) aus der Reaktion mit Tetracosan (**TC**) ist das molare Verhältnis aus alkylierten Adamantanen (**Ad-C_xH_{2x+1}**) gegenüber unverändertem Adamantan (**Ad**) dargestellt (unten). Nach GC-Methode B.70
- Abbildung 30: Pyrolysestudien eines Gemisches aus Adamantan (**Ad**) und Tetracosan (**TC**) nach **AAV 3**. Unter Variation von a) Pyrolysedauer, b) Gesamtanzahl, c) molares Verhältnis und d) Temperatur. Alle Studien wurden mittels GC-MS ausgewertet. Es wurden in (a-d) die jeweiligen Parameter gegenüber dem molaren Verhältnis aus 1-Ethyladamantan (**1-EtAd**) zu Adamantan (**Ad**) aufgetragen. Nach GC-Methode B.72
- Abbildung 31: Pyrolysereaktionen eines Gemisches aus Adamantan (**Ad**) und Tetracosan (**TC**) sowie Adamantan (**Ad**) und *n*-Hexan nach **AAV 3**. Alle Reaktionen wurden mittels GC-MS ausgewertet. Für die jeweiligen alkylierten Adamantane (**Ad-C_xH_{2x+1}**) aus den Reaktionen mit Tetracosan (**TC**) und *n*-Hexan ist das molare Verhältnis aus den alkylierten Adamantanen (**Ad-C_xH_{2x+1}**) gegenüber unverändertem Adamantan (**Ad**) dargestellt (unten). Nach GC-Methode B.73
- Abbildung 32: Homolytische Spaltung von *n*-Butan (**145**) und *i*-Pentan (**146**) als Analogon für PE und PP.....74
- Abbildung 33: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Polyethylen (**PE**) und Polypropylen (**PP**).....75
- Abbildung 34: Pyrolysereaktionen eines Gemisches aus Adamantan (**Ad**) und Polypropylen (**PP**) bei 450 °C und 360 °C nach **AAV 3**. Alle Reaktionen wurden mittels GC-MS ausgewertet. Für die jeweiligen alkylierten Adamantane (**Ad-C_xH_{2x-1/2x+1}**) ist das molare Verhältnis aus alkylierten Adamantanen (**Ad-C_xH_{2x-1/2x+1}**) gegenüber unverändertem Adamantan (**Ad**) dargestellt. Nach GC-Methode B.76
- Abbildung 35: Das Gemisch aus 1-Adamantylamin (**23**) und 3,5-Dimethyl-1-admantylamin (**149**) wurde auf einer Kieselgel-DC-Platte (4 x 9 cm) unter Verwendung von $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_3$ (28 Gew.-% in H_2O) (9/1.4/0.14) als Elutionsmittel getrennt und mit MS analysiert. APCI-MS Spektrum von a) 1-Adamantylamin (**23**): $m/z = 152$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) und $m/z = 135$ ($[\text{M}-\text{NH}_3]^+$) und b) 3,5-Dimethyl-1-admantylamin (**149**): $m/z = 180$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) und $m/z = 163$ ($[\text{M}-\text{NH}_3]^+$).78

- Abbildung 36: Das Produktgemisch wurde auf einer Kieselgel-DC-Platte (4 × 9 cm) unter Verwendung von $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_3$ (28 Gew.-% in H_2O) (9/1.4/0.14) als Elutionsmittel getrennt und mit MS analysiert. APCI-MS Spektrum von a) Unmodifiziertes 1-Adamantylamin (**23**): $m/z = 152$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) und $m/z = 135$ ($[\text{M}-\text{NH}_3]^+$) und b) Produktgemisch aus Methyl-1-adamantylamin (**23-CH₃**): $m/z = 166$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) und $m/z = 149$ ($[\text{M}-\text{NH}_3]^+$), Ethyl-1-adamantylamin und/oder Dimethyl-1-adamantylamin (**23-C₂H₅**): $m/z = 180$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) und $m/z = 163$ ($[\text{M}-\text{NH}_3]^+$), (vereinfachte Darstellung der alkylierten Adamantylamin-Isomere).80
- Abbildung 37: Das Produktgemisch wurde auf einer Kieselgel-DC-Platte (4 × 9 cm) unter Verwendung von $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_3$ (28 Gew.-% in H_2O) (9/1.4/0.14) als Elutionsmittel getrennt und mit MS analysiert. APCI-MS Spektrum von a) Unmodifiziertes 2-Azaadamantan (**52**): $m/z = 138$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ und b) Produktgemisch alkylierter 2-Azaadamantane: **52-C₂H₅**: $m/z = 166$ $[\text{M}+\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5]^+$, **52-C₃H₇**: $m/z = 180$ $[\text{M}+\text{H}+\text{C}_3\text{H}_7]^+$, **52-C₄H₉**: $m/z = 194$ $[\text{M}+\text{H}+\text{C}_4\text{H}_9]^+$, **52-C₅H₁₁**: $m/z = 208$ $[\text{M}+\text{H}+\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ und weitere.81
- Abbildung 38: Das Produktgemisch wurde auf einer Kieselgel-DC-Platte (4 × 9 cm) unter Verwendung von $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_3$ (28 Gew.-% in H_2O) (9/1.4/0.14) als Elutionsmittel getrennt und mit MS analysiert. APCI-MS Spektrum von a) Unverändertes 2-Azaadamantan (**52**): $m/z = 138$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ b) Produktgemisch alkylierter 2-Azaadamantane: **52-CH₃**: $m/z = 152$ $[\text{M}+\text{H}+\text{CH}_3]^+$, **52-C₃H₇**: $m/z = 180$ $[\text{M}+\text{H}+\text{C}_3\text{H}_7]^+$, **52-C₄H₇**: $m/z = 192$ $[\text{M}+\text{H}+\text{C}_4\text{H}_7]^+$, **52-C₆H₁₃**: $m/z = 222$ $[\text{M}+\text{H}+\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ 82
- Abbildung 39: Übersicht der adamantylsilyl Derivate für die Diamantsynthese (**83 88, 90 und 95**). a) Das Verhältnis von Adamantan zu Silcium beträgt 1:1. b) Das Verhältnis von Adamantan zu Silcium beträgt 1:4. c) Das Verhältnis von Adamantan zu Silcium beträgt 4:1.84
- Abbildung 40: Azaadamantane als Reporter-moleküle für die Diamantsynthese. a) 1,3-Diazaadamantane als potenzielles H3-Zentrum. b) und c) Labeling mit ^{15}N - bzw. ^{13}C -Atomen und damit einhergehende Änderung der Energiezustände des NV-Zentrums (auslesbar mit ODMR-Spektroskopie).85
- Abbildung 41: ^1H -NMR-Spektrum von 1-Adamantylamin (**23**) nach thermischer Behandlung. Das Produkt (1.90 mg, 12.6 μmol) wurde einer NMR-Analyse mit Tetracosan (**TC**) (2.30 mg, 6.78 μmol) als internem Standard bei 298 K unterzogen.115
- Abbildung 42: ^1H -NMR-Spektrum von 2-Azaadamantan (**52**) nach thermischer Behandlung. Das Produkt (4.30 mg, 31.3 μmol) wurde einer NMR-Analyse mit Anisol (**144**) (5.76 mg, 53.3 μmol) als internem Standard bei 298 K unterzogen.116

III LEBENS LAUF

JONAS FRIEBEL

Geburtsdatum/-ort: 10.11.1989 in Braunschweig (Deutschland)

An der Allee 82A
D-55122 Mainz
Mobil: +49 (0) 15774049777
Email: jonas.friebel@gmx.net

STUDIUM/ AKADEMISCHE AUSBILDUNG

Seit 03/2016	Dissertation unter der Anleitung von Frau Prof. Weil, Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPIP) in Mainz: „Synthese von diamantoiden Materialien als potenzielle Wachstumskeime in der Diamantsynthese“
10/2015	Master of Science (Abschlussnote: 1,4)
04/2015 -10/2015	Master-Thesis unter der Anleitung von Herrn Prof. Oestreich, Technische Universität Berlin: „Darstellung chiraler, schwach koordinierender Borate“ (Note: 1,3)
08/2014 - 10/2014	Forschungspraktikum bei F. Hoffmann-La Roche AG in Basel in der Forschungs- und Entwicklungsabteilung, Synthese neuer heterocyclischer Leitstrukturen für biologische Tests im Rahmen des medizinischen Chemieprogramms zur neuartigen Therapie von Viruserkrankungen
10/2013	Chemie (Master of Science), Technische Universität Berlin
09/2013	Bachelor of Science (Abschlussnote: 1,6)
06/2013 - 10/2013	Bachelor-Thesis unter der Anleitung von Herrn Prof. Oestreich, Technische Universität Berlin: „Transfersilylierung von Alkoholen“ (Note: 1,0)

- 10/2010 - 10/2013 Chemie (Bachelor of Science), Technische Universität Berlin
- 06/2009 Abitur (Abschlussnote: 2,6), Gymnasium Gaußschule am Löwenwall in Braunschweig

AUßERUNIVERSITÄRE TÄTIGKEITEN

- 04/2016 - 12/2018 Mitglied im PhD-Committee des Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPIP) in der Vertretung für den AK Weil als Ansprechpartner für Promotionsstudenten
- 06/2015 - 03/2016 Engagement als Mentor im Rahmen der Bildungsinitiative *ROCK YOUR LIFE! Berlin e. V.* zur Förderung und Betreuung von Berliner Sekundarschülern aus benachteiligten Verhältnissen
- 04/2010 - 07/2010 Nebentätigkeit in den Neuerkeröder Werkstätten
- 07/2009 - 03/2010 Zivildienst in den Neuerkeröder Werkstätten der evangelischen Stiftung Neuerkerode zur Betreuung geistig beeinträchtigter Menschen

IT-KENNTNISSE

MS-Office (Word, Excel, Power Point)
Datenanalyse Programme (Origin, Scifinder, Reaxys, MestReNova, Chemdraw, LabSolutions)

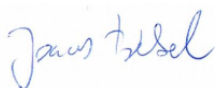
FREMDSPRACHENKENNTNISSE

Englisch: Fließend
Französisch: Grundkenntnisse

INTERESSEN

Rennradfahren, Reisen, Fußball, Musik

Mainz, 08.06.2020



Jonas Friebe

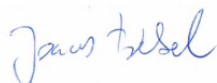
IV LISTE DER PUBLIKATIONEN

A. Simonneau, J. Friebel, and M. Oestreich, *Salt-Free Preparation of Trimethylsilyl Ethers by $B(C_6F_5)_3$ -Catalyzed Transfer Silylation by Using a Me_3SiH Surrogate*, *Eur. J. Org Chem.* **2014**, 2077-2083.

P. Pommerening, J. Mohr, J. Friebel, and M. Oestreich, *Synthesis of a Chiral Borate Counteranion, its Trityl Salt, and Application Thereof in Lewis-Acid Catalysis*, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2312–2316.

J. Friebel, C. P. Ender, M. Mezger, J. Michels, M. Wagner, K. B. Wagener, T. Weil, *Synthesis of Precision Poly(1,3-adamantylene alkylene)s via Acyclic Diene Metathesis Polycondensation*, *Macromolecules* **2019**, 52, 4483–4491.

Mainz, 08.06.2020



Jonas Friebel

V LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Hirsch, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 868–871.
- [2] A. Oganov, R. Hemley, R. Hazen, A. Jones, *Rev. Mineral. Geochem.* **2013**, *75*, 47–77.
- [3] V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4744–4822.
- [4] B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*, Springer Cham, **2019**.
- [5] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications, Second Edition.*, William Andrew Publishing, Norwich New York, **2012**.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [8] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [9] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [10] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603–605.
- [11] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605–607.
- [12] S. Nasir, M. Z. Hussein, Z. Zainal, N. A. Yusof, *Materials* **2018**, *11*, 295.
- [13] M. N. R. Ashfold, P. W. May, C. A. Rego, N. M. Everitt, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 21–30.
- [14] Y. Zhu, J. Li, W. Li, Y. Zhang, X. Yang, N. Chen, Y. Sun, Y. Zhao, C. Fan, Q. Huang, *Theranostics* **2012**, *2*, 302–312.
- [15] A. Krueger, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1485–1492.
- [16] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 11–23.
- [17] M. N. R. Ashfold, J. P. Goss, B. L. Green, P. W. May, M. E. Newton, C. V Peaker, *Chem. Rev.* **2020**, DOI 10.1021/acs.chemrev.9b00518.
- [18] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, A. Waxman, L.-S. Bouchard, D. Budker, *Phys.*

- Rev. Lett.* **2010**, *104*, 70801.
- [19] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, et al., *Nature* **2008**, *455*, 648–651.
- [20] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, et al., *Nature* **2008**, *455*, 644–647.
- [21] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, M. D. Lukin, *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 810–816.
- [22] C. L. Degen, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 243111.
- [23] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, et al., *Nat. Phys.* **2011**, *7*, 459–463.
- [24] G. Kucsko, P. C. Maurer, N. Y. Yao, M. Kubo, H. J. Noh, P. K. Lo, H. Park, M. D. Lukin, *Nature* **2013**, *500*, 54–58.
- [25] L. T. Hall, J. H. Cole, C. D. Hill, L. C. L. Hollenberg, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 220802.
- [26] J. H. Cole, L. C. L. Hollenberg, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 495401.
- [27] J. Cai, F. Jelezko, M. B. Plenio, A. Retzker, *New J. Phys.* **2013**, *15*, 13020.
- [28] C. L. Degen, M. Poggio, H. J. Mamin, C. T. Rettner, D. Rugar, *PNAS* **2009**, *106*, 1313–1317.
- [29] A. Ermakova, G. Pramanik, J.-M. Cai, G. Algara-Siller, U. Kaiser, T. Weil, Y.-K. Tzeng, H. C. Chang, L. P. McGuinness, M. B. Plenio, et al., *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3305–3309.
- [30] F. Shi, Q. Zhang, P. Wang, H. Sun, J. Wang, X. Rong, M. Chen, C. Ju, F. Reinhard, H. Chen, et al., *Science* **2015**, *347*, 1135–1138.
- [31] V. A. Davydov, A. V Rakhmanina, V. Agafonov, B. Narymbetov, J. Boudou, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 261–269.
- [32] V. A. Davydov, A. V Rakhmanina, J.-P. Boudou, A. Thorel, H. Allouchi, V. Agafonov, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 2015–2020.
- [33] T. D. Varfolomeeva, A. G. Lyapin, V. V Brazhkin, S. G. Lyapin, N. F. Borovikov, *Inorg. Mater.* **2017**, *53*, 154–159.
- [34] M. Schwander, K. Partes, *Diam. Relat. Mater.* **2011**, *20*, 1287–1301.
- [35] Y. Wu, F. Jelezko, M. B. Plenio, T. Weil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6586–6598.
- [36] D. Amans, A.-C. Chenus, G. Ledoux, C. Dujardin, C. Reynaud, O. Sublemontier, K.

- Masenelli-Varlot, O. Guillois, *Diam. Relat. Mater.* **2009**, *18*, 177–180.
- [37] S. Welz, Y. Gogotsi, M. J. McNallan, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 4207–4214.
- [38] T. L. Daulton, M. A. Kirk, R. S. Lewis, L. E. Rehn, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **2001**, *175–177*, 12–20.
- [39] J.-P. Boudou, P. A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 235602.
- [40] J.-P. Boudou, J. Tisler, R. Reuter, A. Thorel, P. A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Diam. Relat. Mater.* **2013**, *37*, 80–86.
- [41] A. Stacey, I. Aharonovich, S. Praver, J. E. Butler, *Diam. Relat. Mater.* **2009**, *18*, 51–55.
- [42] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, Springer, Berlin, **2001**.
- [43] J. R. Rabeau, S. T. Huntington, A. D. Greentree, S. Praver, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 134104.
- [44] J. L. Zhang, H. Ishiwata, T. M. Babinec, M. Radulaski, K. Müller, K. G. Lagoudakis, C. Dory, J. Dahl, R. Edgington, V. Soulière, et al., *Nano Lett.* **2016**, *16*, 212–217.
- [45] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L. C. L. Hollenberg, *Phys. Rep.* **2013**, *528*, 1–45.
- [46] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M. J. Sellars, J. Twamley, L. J. Brown, A. S. Barnard, T. Plakhotnik, A. V Zvyagin, J. R. Rabeau, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 345–349.
- [47] J. Tisler, G. Balasubramanian, B. Naydenov, R. Kolesov, B. Grotz, R. Reuter, J.-P. Boudou, P. A. Curmi, M. Sennour, A. Thorel, et al., *ACS Nano* **2009**, *3*, 1959–1965.
- [48] A. M. Schrand, S. A. C. Hens, O. A. Shenderova, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2009**, *34*, 18–74.
- [49] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, *Science* **1997**, *276*, 2012–2014.
- [50] F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Phys. status solidi* **2006**, *203*, 3207–3225.
- [51] M. Berglund, M. E. Wieser, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 397–410.
- [52] A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3599–3609.
- [53] W. S. Wingert, *Fuel* **1992**, *71*, 37–43.
- [54] R. Lin, Z. A. Wilk, *Fuel* **1995**, *74*, 1512–1521.

- [55] S. Landa, V. Machacek, *Collect. Czech. Chem. Commun* **1933**, 5, 1–5.
- [56] P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3292.
- [57] C. Cupas, P. v. R. Schleyer, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 917–918.
- [58] S. Hála, S. Landa, V. Hanuš, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1966**, 5, 1045–1046.
- [59] V. Z. Williams, P. v. R. Schleyer, G. J. Gleicher, L. B. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3862–3863.
- [60] W. Burns, T. R. B. Mitchell, M. A. McKervey, J. J. Rooney, G. Ferguson, P. Roberts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 893–895.
- [61] P. v. R. Schleyer, *My Thirty Years in Hydrocarbon Cages: From Adamantane to Dodecahedrane*, in *Cage Hydrocarbons*, John Wiley, New York, **1990**.
- [62] J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson, *Science* **2003**, 299, 96–99.
- [63] T. M. Gund, V. Z. Williams, E. Osawa, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 3877–3880.
- [64] R. I. Khusnutdinov, V. A. Dokichev, D. K. Galeev, N. F. Asylguzhina, S. Z. Sultanov, U. M. Dzhemilev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* **1988**, 2152–2155.
- [65] T. Courtney, D. E. Johnston, M. A. McKervey, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2691–2696.
- [66] D. Faulkner, R. A. Glendinning, D. E. Johnston, M. A. McKervey, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 1671–1674.
- [67] O. Farooq, S. M. F. Farnia, M. Stephenson, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2840–2843.
- [68] G. A. Olah, A. H. Wu, O. Farooq, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1450–1451.
- [69] M. Nakazaki, K. Naemura, H. Chikamatsu, M. Iwasaki, M. Hashimoto, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2300–2306.
- [70] F. Turecek, V. Hanus, P. Sedmera, H. Antropiusova, K. Mach, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, 46, 1474–1485.
- [71] W. Burns, M. A. McKervey, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 965–966.
- [72] W. Burns, M. A. McKervey, T. R. B. Mitchell, J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 906–911.

- [73] E. Osawa, A. Furusaki, N. Hashiba, T. Matsumoto, V. Singh, Y. Tahara, E. Wiskott, M. Farcasiu, T. Iizuka, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2985–2995.
- [74] M. A. McKervey, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 971–992.
- [75] F. S. Hollowood, M. A. McKervey, R. Hamilton, J. J. Rooney, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4954–4958.
- [76] A. A. Petrov, *Petroleum Hydrocarbons*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1987**.
- [77] J. E. Dahl, J. M. Moldowan, K. E. Peters, G. E. Claypool, M. A. Rooney, G. E. Michael, M. R. Mello, M. L. Kohnen, *Nature* **1999**, *399*, 54–57.
- [78] J. E. P. Dahl, J. M. Moldowan, T. M. Peakman, J. C. Clardy, E. Lobkovsky, M. M. Olmstead, P. W. May, T. J. Davis, J. W. Steeds, K. E. Peters, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2040–2044.
- [79] Z. Wei, J. Michael Moldowan, J. Dahl, T. P. Goldstein, D. M. Jarvie, *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 1421–1436.
- [80] Z. Wei, J. M. Moldowan, A. Paytan, *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 891–911.
- [81] G. N. Gordadze, M. V. Giruts, *Pet. Chem.* **2008**, *48*, 414–419.
- [82] J. E. P. Dahl, J. M. Moldowan, Z. Wei, P. A. Lipton, P. Denisevich, R. Gat, S. Liu, P. R. Schreiner, R. M. K. Carlson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9881–9885.
- [83] J. M. T. Thompson, P. W. May, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2000**, *358*, 473–495.
- [84] M. A. Gunawan, J. C. Hierso, D. Poinot, A. A. Fokin, N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, P. R. Schreiner, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 28–41.
- [85] L. Wanka, K. Iqbal, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3516–3604.
- [86] T. Ishizone, R. Goseki, *Polym. J.* **2018**, *50*, 805–819.
- [87] S. Roth, D. Leuenberger, J. Osterwalder, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, B. A. Tkachenko, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, M. Hengsberger, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *495*, 102–108.
- [88] P.-L. E. Chu, L.-Y. Wang, S. Khatua, A. B. Kolomeisky, S. Link, J. M. Tour, *ACS Nano* **2013**, *7*, 35–41.
- [89] Y.-K. Tzeng, J. L. Zhang, H. Lu, H. Ishiwata, J. Dahl, R. M. K. Carlson, H. Yan, P. R. Schreiner, J. Vučković, Z.-X. Shen, et al., *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1489–1495.
- [90] G. L. Baughman, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 238–240.
- [91] R. Jalal, R. Gallo, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 1697–1704.

- [92] G. Molle, P. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3481–3487.
- [93] H. Stone, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 491–495.
- [94] J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg, *Synth. Commun.* **1972**, *2*, 191–195.
- [95] R. C. Fort, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 789–796.
- [96] F. Leroux, L. Garamszegi, M. Schlosser, *J. Fluor. Chem.* **2002**, *117*, 177–180.
- [97] Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T. H. Varkony, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2141–2142.
- [98] S.-Q. Fu, J.-W. Guo, D.-Y. Zhu, Z. Yang, C.-F. Yang, J.-X. Xian, X. Li, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 67054–67065.
- [99] R. S. Schwab, A. C. England Jr., D. C. Poskanzer, R. R. Young, *JAMA* **1969**, *208*, 1168–1170.
- [100] S. K. Sonkusare, C. L. Kaul, P. Ramarao, *Pharmacol. Res.* **2005**, *51*, 1–17.
- [101] C. E. Müller, L. Wanka, K. Jewell, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6180–6183.
- [102] P. Kovacic, P. D. Roskos, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 5833–5835.
- [103] P. Kovacic, P. D. Roskos, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6457–6460.
- [104] H. Schwertfeger, C. Würtele, P. R. Schreiner, *Synlett* **2010**, *2010*, 493–495.
- [105] G. Molle, P. Bauer, J. E. Dubois, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4120–4128.
- [106] G. Molle, P. Bauer, J. E. Dubois, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2975–2981.
- [107] X. Lai, J. Guo, S. Fu, D. Zhu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 8677–8680.
- [108] G. A. Mansoori, P. Araújo, E. Araujo, *Diamondoid Molecules: With Applications in Biomedicine, Materials Science, Nanotechnology & Petroleum Science*, World Scientific, Hackensack, NJ, **2012**.
- [109] A. J. Van Reenen, L. J. Mathias, L. Coetzee, *Polymer* **2004**, *45*, 799–804.
- [110] M. Spohn, M. H. A. Alkahtani, R. Leiter, H. Qi, U. Kaiser, P. Hemmer, U. Ziener, *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 6073–6080.
- [111] S. Kobayashi, H. Kataoka, T. Ishizone, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5017–5026.
- [112] S. Kobayashi, H. Kataoka, T. Ishizone, T. Kato, T. Ono, S. Kobukata, K. Arimoto, H. Ogi, *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 409–415.
- [113] Y. Okano, T. Masuda, T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*,

- 2527–2537.
- [114] G. Rojas, B. Inci, Y. Wei, K. B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17376–17386.
- [115] H. F. Reinhardt, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Lett.* **1964**, *2*, 567–568.
- [116] T. Ishizone, H. Tajima, S. Matsuoka, S. Nakahama, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8645–8647.
- [117] R. E. Pincock, E. J. Torupka, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4593.
- [118] T. Ishizone, S. I. Matsuoka, S. Sakai, W. Harada, H. Tajima, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7069–7071.
- [119] S. Inomata, S. I. Matsuoka, S. Sakai, H. Tajima, T. Ishizone, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4184–4195.
- [120] A. I. Kuznetsov, N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 1033–1047.
- [121] G. Fritz, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1987**, *26*, 1111–1132.
- [122] R. Fusco, G. Bianchetti, *Gazz. Chim. Ital.* **1956**, *86*, 500.
- [123] R. M. Black, *Synthesis* **1981**, *1981*, 829–830.
- [124] B. M. Mikhailov, E. A. Shagova, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 131–136.
- [125] H. Stetter, P. Tacke, J. Gärtner, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3480–3487.
- [126] W. H. Staas, L. A. Spurlock, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3822–3828.
- [127] M. Shibuya, Y. Sasano, M. Tomizawa, T. Hamada, M. Kozawa, N. Nagahama, Y. Iwabuchi, *Synthesis* **2011**, *2011*, 3418–3425.
- [128] H. Stetter, H. Hennig, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 789–795.
- [129] P. C. Ruenitz, E. E. Smisman, *J. Heterocyclic Chem.* **1976**, *13*, 1111–1113.
- [130] G. Fritz, F. Diem, H. Köhler, D. Kummer, H. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1970**, *9*, 464–465.
- [131] C. L. Frye, J. M. Klosowski, D. R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6379–6380.
- [132] C. A. Kapfer, P. Boudjouk, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, C6–C8.
- [133] P. Boudjouk, C. A. Kapfer, R. F. Cunico, *Organometallics* **1983**, *2*, 336–343.
- [134] Y.-M. Pai, E. Wanek, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 271–275.
- [135] E. W. Della, J. Tsanaksidis, *Organometallics* **1988**, *7*, 1178–1182.

- [136] H. Duddeck, R. Islam, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 554–564.
- [137] C. A. Grob, P. Sawlewicz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1508–1510.
- [138] Y.-C. Chen, L. Chang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 18945–18950.
- [139] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, M. Hasegawa, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3822–3824.
- [140] A. A. Fokin, R. I. Yurchenko, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, M. A. Gunawan, D. Poinsot, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, M. Serafin, H. Cattet, et al., *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5369–5373.
- [141] T. Zapata, N. Bennett, V. Struzhkin, Y. Fei, F. Jelezko, J. Biskupek, R. Reuter, J. Wrachtrup, F. Al Ghannam, P. Hemmer, *arXiv:1702.06854* **2017**.
- [142] M. Alkahtani, J. Lang, B. Naydenov, F. Jelezko, P. Hemmer, *ACS Photonics* **2019**, *6*, 1266–1271.
- [143] F. Banhart, P. M. Ajayan, *Nature* **1996**, *382*, 433–435.
- [144] E. A. Ekimov, O. S. Kudryavtsev, N. E. Mordvinova, O. I. Lebedev, I. I. Vlasov, *ChemNanoMat* **2018**, *4*, 269–273.
- [145] E. A. Ekimov, S. G. Lyapin, Y. V. Grigoriev, I. P. Zibrov, K. M. Kondrina, *Carbon N. Y.* **2019**, *150*, 436–438.
- [146] E. A. Ekimov, M. V Kondrin, S. G. Lyapin, Y. V. Grigoriev, A. A. Razgulov, V. Kryvobok, S. Gierlotka, S. Stelmakh, *Diam. Relat. Mater.* **2020**, 107718.
- [147] S. Praver, I. Aharonovich, *Quantum Information Processing with Diamond: Principles and Applications*, Woodhead Publishing, Sawston, Cambridge CB22 3HJ, United Kingdom, **2014**.
- [148] J. Friebel, C. P. Ender, M. Mezger, J. Michels, M. Wagner, K. B. Wagener, T. Weil, *Macromolecules* **2019**, *52*, 4483–4491.
- [149] T.-H. Yan, C.-C. Tsai, C.-T. Chien, C.-C. Cho, P.-C. Huang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4961–4963.
- [150] E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 260–265.
- [151] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 896–897.
- [152] S. Kobayashi, T. Matsuzawa, S. I. Matsuoka, H. Tajima, T. Ishizone, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5979–5986.

- [153] C. Shen, H. Yu, Z. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11238–11241.
- [154] W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna, et al., *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5964–5972.
- [155] O. A. Shenderova, A. I. Shames, N. A. Nunn, M. D. Torelli, I. Vlasov, A. Zaitsev, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2019**, 37, 30802.
- [156] P. Comba, L. Daumann, J. Lefebvre, G. Linti, B. Martin, J. Straub, T. Zessin, *Austr. J. Chem.* **2009**, 62, 1238–1245.
- [157] H. Shimojo, K. Moriyama, H. Togo, *Synthesis* **2013**, 45, 2155–2164.
- [158] M. D. Schulz, K. B. Wagener, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1936–1945.
- [159] N. F. Sauty, L. Caire Da Silva, C. Gallagher, R. Graf, K. B. Wagener, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 6073–6082.
- [160] L. C. Da Silva, K. B. Wagener, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, 217, 850–855.
- [161] S. Song, W. Miao, Z. Wang, D. Gong, Z.-R. Chen, *Polymer* **2015**, 64, 76–83.
- [162] S. Song, W. Guo, S. Zou, Z. Fu, J. Xu, Z. Fan, *Polymer* **2016**, 107, 113–121.
- [163] S. F. Song, Y. T. Guo, R. Y. Wang, Z. S. Fu, J. T. Xu, Z. Q. Fan, *Macromolecules* **2016**, 49, 6001–6011.
- [164] M. Sai, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 1194–1196.
- [165] T. Belser, M. Stöhr, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8720–8731.
- [166] J. Terao, H. Todo, S. A. Begum, H. Kuniyasu, N. Kambe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2086–2089.
- [167] T. Iwasaki, R. Imanishi, R. Shimizu, H. Kuniyasu, J. Terao, N. Kambe, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 8522–8532.
- [168] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, 34, 2039–2041.
- [169] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875–3886.
- [170] L. Caire da Silva, G. Rojas, M. D. Schulz, K. B. Wagener, *Prog. Polym. Sci.* **2017**, 69, 79–107.
- [171] S. F. Hahn, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1992**, 30, 397–408.

- [172] Y. R. Zheng, H. T. Tee, Y. Wei, X. L. Wu, M. Mezger, S. Yan, K. Landfester, K. Wagener, F. R. Wurm, I. Lieberwirth, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1321–1330.
- [173] F. J. Baltá-Calleja, R. Hosemann, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 1159–1165.
- [174] F. C. Frank, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1979**, *68*, 7–13.
- [175] R. C. Fort, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 277–300.
- [176] C. Yang, Z. D. Wang, B. P. Hollebhone, X. Peng, M. Fingas, M. Landriault, *Environ. Forensics* **2006**, *7*, 377–390.
- [177] T. P. Wampler, *Applied Pyrolysis Handbook*, CRC Press, New York, **2006**.
- [178] F. O. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1959–1972.
- [179] A. Kossiakoff, F. O. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 590–595.
- [180] M. Bajus, V. Veselú, P. A. Leclercq, J. A. Rijks, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1979**, *18*, 30–37.
- [181] J. Ding, L. Zhang, Y. Zhang, K.-L. Han, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3266–3278.
- [182] G. H. Kruppa, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2162–2169.
- [183] G. Yan, N. R. Brinkmann, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9479–9485.
- [184] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.
- [185] T. Sawaguchi, T. Ikemura, M. Seno, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7973–7978.
- [186] Y. Tsuchiya, K. Sumi, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1969**, *7*, 1599–1607.
- [187] J. K. Y. Kiang, P. C. Uden, J. C. W. Chien, *Polym. Degrad. Stab.* **1980**, *2*, 113–127.
- [188] M. Ishiwatari, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1984**, *22*, 83–88.
- [189] H. Kataoka, *J. Chrom. A* **1996**, *733*, 19–34.
- [190] S. Freudenthaler, I. Meineke, K. H. Schreeb, E. Boakye, U. Gundert-Remy, C. H. Gleiter, *Br. J. Clin. Pharmacol.* **1998**, *46*, 541–546.
- [191] H. F. Askal, A. S. Khedr, I. A. Darwish, R. M. Mahmoud, *Int. J. Biomed. Sci.* **2008**, *4*, 155–160.
- [192] K. Patel, S. Patel, V. Karkhanis, A. Captain, *Austin J. Anal. Pharm. Chem.* **2015**, *2*, 1047/1-1047/5.
- [193] P. London, J. Scheuer, J.-M. Cai, I. Schwarz, A. Retzker, M. B. Plenio, M. Katagiri, T.

- Teraji, S. Koizumi, J. Isoya, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 67601.
- [194] H. Weiss, J. Mars, H. Li, G. Kircher, O. Ivanova, A. Feoktystov, O. Soltwedel, M. Bier, M. Mezger, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 620–629.
- [195] M. A. Reichle, B. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5730–5734.
- [196] A. A. Fokin, E. D. Butova, A. V. Barabash, N. N. Huu, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, P. R. Schreiner, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 1772–1777.
- [197] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887–4892.
- [198] T. Akiyama, T. Suzuki, K. Mori, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2445–2447.
- [199] C. Sämann, V. Dhayalan, P. R. Schreiner, P. Knochel, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2418–2421.
- [200] C. Kleinlein, A. J. Bendelsmith, S.-L. Zheng, T. A. Betley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12197–12201.