

- [6] Spektroskopische Daten von  $C_8N_2$  1: UV/VIS (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  [nm] = 206 (sh), 215, 225, 236, 248 (sh), 261; FT-IR (NaCl):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2247 (C≡N), 2187 (C≡C), 2120 (C≡C); MS (FD)  $m/z$  124 ( $M^+$ , 100%); <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 104.10, 65.64, 63.27, 51.99.
- [7] a) J. R. Heath, Q. Zhang, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 359; b) A. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 7851; c) M. Broyer, A. Goeres, M. Pellarin, E. Sedlmayer, J. L. Vialle, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 128.
- [8] a) A. Goeres, E. Sedlmayer, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 184, 310; b) J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2970; c) C. Z. Wang, C. H. Xu, C. T. Chan, K. M. Ho, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3563; d) J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 12062; e) R. Kerner, K. A. Penson, K. H. Bennemann, *Europhys. Lett.* **1992**, 19(5), 363.
- [9] P. Gerhardt, K. H. Homann, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5381.
- [10] R. A. Albers, K. H. Homann, *Z. Phys. Chem. (München)* **1968**, 58, 220.
- [11] a) C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salcm, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3190; b) J. M. Hawkins, A. Meyer, S. Loren, R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9394; c) T. W. Ebbesen, J. Tabuchi, K. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 336.
- [12] Die genaue Bestimmung der Ausbeuten ist schwierig, da sich die Dicyanpolyine bei Druckeinwirkung oder Erwärmen blitzartig in einen schwarzen voluminösen Ruß umwandeln können. Die ermittelten Ausbeuten sind als untere Grenze aufzufassen. Es hat sich gezeigt, daß sich die Polyine als Feststoff auch schon im Primärruß zersetzen.
- [13] W. Mack, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 25, 2875.
- [14] Die Peaks in den Massenspektren (FD, EI) der Mischfraktion höherer Abfangprodukte sind  $C_{14}Cl_8$ ,  $C_{16}Cl_{10}$ ,  $C_{20}Cl_{10}$  zuzuordnen und zeigen das dem Chlorierungsgrad entsprechende Isotopenmuster.
- [15] a) R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 4601; b) R. Eastmond, D. R. M. Walton, *ibid.* **1972**, 28, 4591; c) T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *ibid.* **1972**, 28, 5221.
- [16] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1101.
- [17] J. P. Hare, H. W. Kroto, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 106.
- [18] D. J. Park, A. G. Stern, R. L. Willer, *Synth. Commun.* **1990**, 20, 2901.

## Konjugierte, flüssigkristalline Polymere\*\*

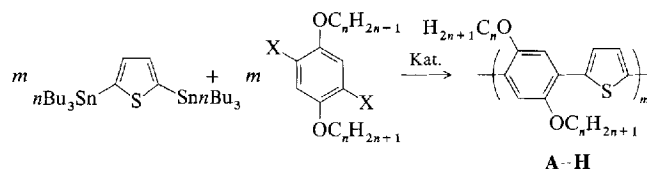
Von Luping Yu\*, Zhenan Bao und Rubing Cai

Flüssigkristalline (LC) Polymere sind für die Entwicklung der Grundlagenforschung und der Materialwissenschaften von großem Interesse<sup>[1]</sup>. Drei Klassen von LC-Polymeren sind ausführlich untersucht worden, nämlich 1) LC-Seitenkettenpolymere, 2) LC-Hauptkettenpolymere mit flexiblen Spacern, 3) steife, stäbchenförmige LC-Hauptkettenpolymere. Ein wesentlicher Anstoß für die Erforschung von LC-Polymeren des Typs 3 war die Entdeckung, daß Poly(*p*-phenylenterephthalamid) in Lösung flüssigkristalline Phasen bildet, die sich zu hochfesten Fasern verspinnen lassen<sup>[2, 3]</sup>. Diese Polymere sind einerseits außergewöhnlich fest und haben interessante Hochtemperatureigenschaften, da sie in der LC-Phase geordnet vorliegen. Andererseits kann man sie nur schwer in größerem Maßstab herstellen, weil sie sich in organischen Lösungsmitteln kaum lösen. Um diese Probleme zu umgehen, wurde in den letzten Jahren versucht, LC-Polymere mit einer steifen, stäbchenförmigen Hauptkette und flexiblen Seitenketten herzustellen, beispielsweise Polyamide und Polyester mit Alkylseitenketten<sup>[4]</sup>.

In den letzten Jahrzehnten wurden die elektrischen Eigenschaften, z.B. die Leitfähigkeit, und die optischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren intensiv erforscht<sup>[5–7]</sup>,

Strukturuntersuchungen wurden jedoch kaum durchgeführt<sup>[8]</sup>. Da die traditionellen konjugierten Polymere<sup>[5–7]</sup> kaum handhabbar und schmelzbar sind, hat man auch noch nicht untersucht, ob sie flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. Auf jeden Fall sind konjugierte Polymere kettensteif und könnten daher mesogene Einheiten mit den Eigenschaften von LC-Polymeren des Typs 3 sein. Die elektrischen, optischen und flüssigkristallinen Eigenschaften von konjugierten Polymeren beeinflussen einander. So hängen beispielsweise die Leitfähigkeit und die nichtlinearen optischen (NLO) Suszeptibilitäten dritter Ordnung stark von der Orientierung der konjugierten Polymerketten ab<sup>[6]</sup>. Ein konjugiertes Polymer, das durch mechanische Dehnung ausgerichtet ist, hat parallel zur Dehnungsrichtung eine viel höhere Leitfähigkeit als senkrecht dazu. Die konjugierten LC-Polymerketten lassen sich so effektiver ausrichten, und auf diese Weise kann die Anisotropie der physikalischen Eigenschaften verbessert werden.

Diese Überlegungen führten zur Synthese neuer löslicher, schmelzbarer und besser verarbeitbarer konjugierter Polymere<sup>[6]</sup>, wobei sich die Stille-Reaktion als sehr nützlicher Syntheseweg erwies<sup>[9]</sup>. Kürzlich haben wir über die „Stille-Synthese“ von Poly(1,4-phenylen-2,5-thiophenen) mit unterschiedlichen Alkylseitenketten berichtet (Schema 1). Wei-



Schema 1. Synthese der Poly(1,4-phenylen-2,5-thiophene) A-H. A:  $n = 4$ , B:  $n = 5$ , C:  $n = 6$ , D:  $n = 7$ , E:  $n = 8$ , F:  $n = 9$ , G:  $n = 12$ , H:  $n = 16$ . Ist  $X = I$ , so wird  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$  als Katalysator eingesetzt, bei  $X = CF_3SO_3$   $[Pd(PPh_3)_4]/LiCl$ .

tere Untersuchungen zeigten, daß diese Polymere, wenn sie über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden, nematische Phasen bilden, d.h. interessante neue Flüssigkristalle sind.

Wir berichten hier über die LC-Eigenschaften der Polymere A-H, deren Synthesen und physikalische Eigenschaften an anderer Stelle detailliert beschrieben worden sind<sup>[9, 10]</sup>. Die von uns vorgeschlagenen Strukturen konnten NMR-, FT-IR- und UV/VIS-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse bestätigt werden.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen (TGA) zeigten, daß alle diese Polymere unter Stickstoff bis 400 °C stabil sind. Die Thermogramme der Differentialkalorimetrie (DSC) wurden bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K min<sup>-1</sup> in einem Stickstoffstrom gemessen (DuPont-90-Kalorimeter). Die Polymere A, B und C haben Glasübergangstemperaturen (Übergang zweiter Ordnung) von 100 °C, 90 °C bzw. 75 °C. In allen Thermogrammen finden sich beim Temperaturanstieg von 50 °C auf 300 °C mindestens zwei Übergänge (Abb. 1), die den Schmelzpunkten der Seitenketten ( $T_{m1}$ ) oder der Hauptketten ( $T_{m2}$ ) zugeordnet werden können. Zusätzlich finden sich bei A zwei weitere Übergänge oberhalb des scharfen Schmelzübergangs. Unter dem Lichtmikroskop zeigt sich, daß der Übergang bei höherer Temperatur einer Phasenumwandlung ( $T_c$ ) von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase entspricht. Der andere Übergang ist noch nicht zuordenbar; auch die Röntgendiffraktogramme weisen darauf hin, daß in diesen beiden Temperaturzonen unterschiedliche Phasen vorliegen (Abb. 2). Bei aromatischen Polyestern ist ein ähnliches Ver-

[\*] Prof. L. Yu, Z. Bao  
Department of Chemistry, The University of Chicago  
5735 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637 (USA)  
Telefax: Int. + 312/702-0805  
Dr. R. Cai  
The Sherwin-Williams Co., Chicago (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research (N00014-93-1-009), durch den New Faculty Award der Camille & Henry Dreyfus Foundation und vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.

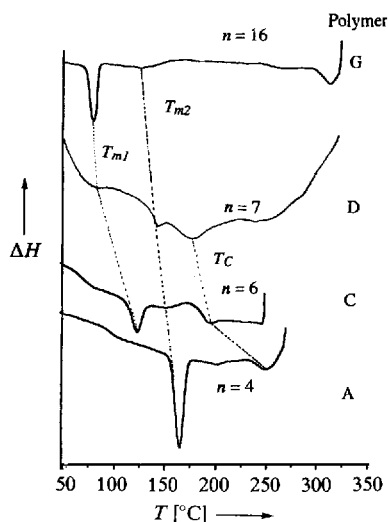


Abb. 1. Die DSC-Thermogramme der Polymere A, C, D und G wurden unter Stickstoff mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $10 \text{ K min}^{-1}$  aufgenommen. Vor der DSC-Untersuchung wurden die Polymere unter den folgenden Bedingungen getempert: A 12 h bei  $145^\circ\text{C}$ ; C 12 h bei  $100^\circ\text{C}$ ; D 16 h bei  $115^\circ\text{C}$ ; G 12 h bei  $65^\circ\text{C}$ .

halten beobachtet worden<sup>[11]</sup>, das aus der Phasenumwandlung von der smektischen in die nematische Phase resultiert. Untersuchungen des Polymers A mit dem Lichtmikroskop haben aber keine Hinweise auf eine smektische Phase ergeben.

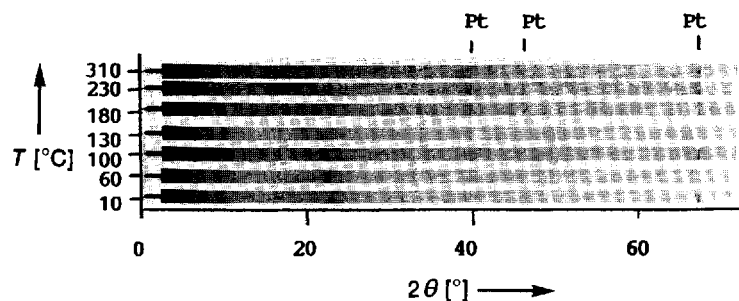


Abb. 2. Ergebnisse einer temperaturabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchung mit synchronisierter Strahlung, wobei jedes Experiment 8 h dauerte. Als Eichstandard wurde die Pt-Linie verwendet, die Röntgenquelle liefert Ni-gefiliterte  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung.

Bei Polymeren mit Alkylseitenketten mit mehr als acht Kohlenstoffatomen konnten wir mit DSC-Messungen keinen Übergang von der nematischen in die isotrope Phase beobachten, so daß die erhaltenen Polymere A–H auch polarisationsmikroskopisch untersucht wurden (Nikon-HFX-IIA-Mikroskop mit einem Heiztisch des Typs Linkam (TMS-90)). Oberhalb des Schmelzpunkts beobachtet man bei allen Polymeren eine doppelbrechende fluide Phase, und beim Scheren der Proben trat die für nematische Phasen charakteristische Opaleszenz auf. Abbildung 3 zeigt polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Polymere A und E mit den typischen Schlierentexturen für nematische Phasen. Sowohl die DSC-Untersuchungen als auch die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen belegen, daß die Schmelz- und die Klärpunkte von der Länge der Seitenketten abhängen. In Abbildung 4 sind die Übergangstemperaturen der Polymere A–H gegen die Zahl der Kohlenstoffatome  $n$  der Alkylseitenketten aufgetragen. Mit zunehmender Zahl an Kohlenstoffatomen  $n$  nehmen die Werte für die Schmelz-  $T_m$  und Klärpunkte  $T_c$  der Polymere ab. In Abhängigkeit von

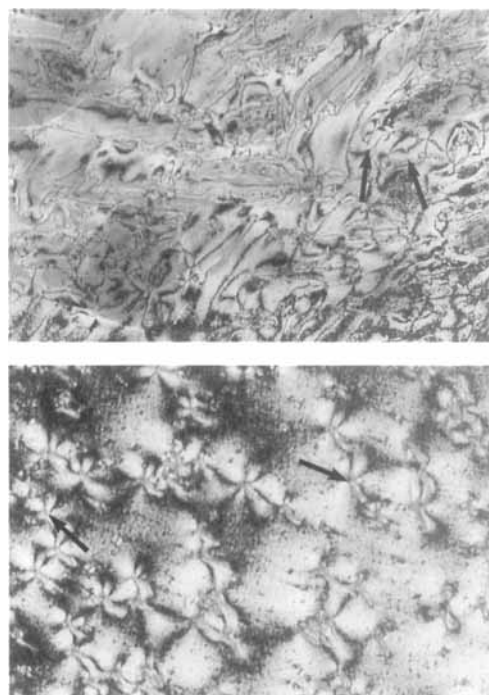


Abb. 3. Die Texturen der Mesophasen der Polymere A (oben) und E (unten) unter gekreuzten Polarisatoren bei Temperaturen von  $220^\circ\text{C}$  bzw.  $159^\circ\text{C}$  ( $\times 100$ ). Die Pfeile zeigen erkennbar singuläre Punkte  $S = \pm 1/2$ .

der Länge der Seitenkette verschiebt sich die Breite des flüssigkristallinen Bereichs von 56 zu  $20 \text{ K}$ .

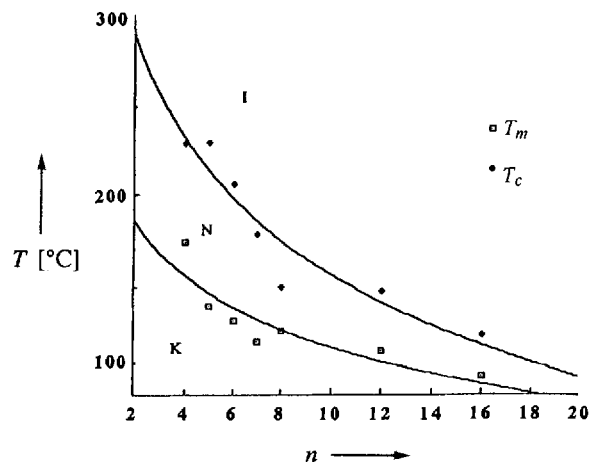


Abb. 4. Übergangstemperaturen von Polymeren mit unterschiedlichen Alkylseitenkettenlängen.

Die Röntgenbeugungsexperimente deuteten darauf hin, daß die Polymere bei der Synthese kristallin anfallen. Die Befunde der Röntgenbeugungsuntersuchungen des Polymers A mit einem synchronisierten Diffraktometer sind in Abbildung 2 abgebildet. Bei den  $2\theta$ -Werten von  $10^\circ$  und  $23.5^\circ$  sind zwei starke Beugungsmaxima zu erkennen. Mit Erhöhung der Temperatur vergrößern sich die Netzebenenabstände bei  $8.51$  und  $3.79 \text{ \AA}$  aufgrund der thermischen Ausdehnung. Wird die Probe über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt, werden diese beiden Beugungsmaxima sehr diffus (mit dem Auge kaum noch zu erkennen), was ein typisches Merkmal von nematischen Phasen ist.

Diese Beobachtungen zeigen, daß die Polymere A–H vielversprechende LC-Eigenschaften haben. Nach Ballauff verhalten sich Seitenketten ähnlich wie gebundene Lösungsmit-

telmoleküle und machen das Polymer löslich und schmelzbar<sup>[12]</sup>. Die Verschiebung der Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Länge der Seitenkette läßt sich mit dem Konzept der gebundenen Lösungsmittelmoleküle erklären.

Bei den neuen, durch Stille-Kupplung synthetisierten konjugierten Polymeren A–H gibt es deutliche Hinweise auf eine nematische LC-Phase. Diese Verbindungen sind interessant, da sich bestimmte Eigenschaften wie die Temperaturen  $T_m$  und  $T_c$  sowie die Löslichkeit und Schmelzbarkeit gezielt steuern lassen. Auch die Struktur der konjugierten Hauptkette ist leicht zu verändern: Zum Beispiel führt die 2,5-Verknüpfung von Thiophen zu einer Hauptkette mit gekrümmter Struktur, d.h. die Ketten sind wahrscheinlich anders gepackt als bei 1,4-Phenyl- oder 1,4-Naphthalinpolymeren mit linearen Strukturen (obwohl Polyphenylen bekannt ist, wurde das Polymer nicht auf LC-Eigenschaften untersucht).

Eingegangen am 15. März 1993 [Z 5926]

- [1] *Liquid Crystalline Polymers* (ACS Symp. Ser. **1990**, 435).
- [2] P. W. Morgan, *Macromolecules* **1977**, *10*, 1381.
- [3] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaefer, L. W. Gulrich, *Macromolecules* **1977**, *10*, 1390.
- [4] M. Ballauff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 253, zit. Lit.
- [5] *Handbook of conducting polymers*, Vol. 1, 2 (Hrsg.: T. A. Skotheim), Dekker, New York, **1986**.
- [6] *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems*, Vol. 2 (Hrsg.: T. A. Skotheim), Dekker, New York, **1991**.
- [7] *Conjugated Conducting Polymers* (Springer Ser. Solid State Sci. **1992**, 102).
- [8] T. J. Pross, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Slith, A. J. Heeger, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4364.
- [9] Z. N. Bao, W. K. Chan, L. P. Yu, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 2.
- [10] Z. N. Bao, L. P. Yu, *Macromolecules*, eingereicht.
- [11] M. Ballauff, G. F. Schmidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *147*, 163.
- [12] M. Ballauff, *Macromolecules* **1986**, *19*, 1366.

## Rascher Aufbau großer Phenylacetylen-Dendrimere mit Moleküldurchmessern bis zu 12.5 Nanometern\*\*

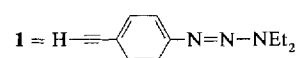
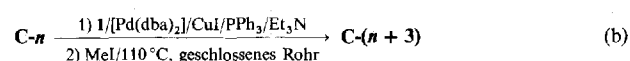
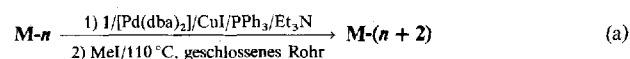
Von Zhifu Xu und Jeffrey S. Moore\*

Die Synthese und Charakterisierung von Dendrimern oder Kaskadenmolekülen stößt auf breites Interesse<sup>[1]</sup>. Mit dendritischen Makromolekülen lassen sich auf enorm effiziente Weise hohes Molekulargewicht mit einem hohen Niveau struktureller Kontrolle kombinieren, da die Methoden zu ihrer Herstellung auf repetitiven, nichtlinearen Aufbauprozessen basieren<sup>[2]</sup>. Die dem Dendrimerwachstum zugrundeliegende nichtlineare mathematische Beziehung war die geometrische Progression. Die entsprechenden Molekülstrukturen füllen den Raum rasch in allen drei Dimensionen aus, was zu kompakten, globulären Formen führt. In der Tat

ist die auf die Molmasse bezogene Volumenzunahme pro Generation größer als der Raum, der durch die vorgegebene Geometrie der Monomere zur Verfügung steht<sup>[3]</sup>. Wir vermuteten, daß die chemisch-synthetische Umsetzung anderer Muster nichtlinearen repetitiven Wachstums zu Molekülen mit gänzlich anderer molekularer Architektur führen würde, als sie die konventionellen Dendrimere mit ihrer sehr gedrängten, globulären Struktur aufweisen. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine solche Strategie, die zu deutlich expandierten Strukturen führt und somit einen Zugang zu Makromolekülen hoher Molmasse in nur wenigen repetitiven Cyclen eröffnet<sup>[4]</sup>. Die Idee zu dieser Strategie wurde bereits vor zwei Jahren geboren<sup>[5]</sup>, jedoch verhinderte die geringe Löslichkeit der ursprünglichen Dendrimere ein Wachstum über ein Monodendron mit 17 Monomereinheiten hinaus. Die Löslichkeit von Phenylacetylen-Dendrimern kann jedoch durch die Verwendung peripherer Di-*tert*-butylphenyl-Gruppen erheblich verbessert werden<sup>[6]</sup>; damit läßt sich das Potential dieser neuen konvergenten Synthesemethoden voll ausschöpfen.

Bei der neuen Vorgehensweise kombiniert man ein lineares Anwachsen der Monomereinheiten pro Generation mit der konventionellen, konvergenten Synthesemethode<sup>[1]</sup> zur Erzeugung von Dendrimern<sup>[7]</sup>. Schema 1 illustriert diese Strategie für Dendrimere auf Basis von Phenylacetylen-Monomeren. Ausgefüllte Kreise (●) symbolisieren Benzolringe, durchgezogene Linien die C≡C-Verknüpfungen zwischen den Ringen. Die durch die *meta*- oder *para*-Verknüpfung der Benzolringe vorgegebenen Winkel werden im Schema als 120°- bzw. 180°-Winkel dargestellt. Der Vorteil der Konstruktion von Dendrimern mit starren Bausteinen, beispielsweise Phenylacetylen-Einheiten, liegt darin, daß die Dimensionen der resultierenden Makromoleküle von konformativen Einflüssen weitgehend unabhängig sind. Die Bestimmung der Molekülgröße wird daher von den experimentellen Bedingungen nur unwesentlich beeinflusst; es sind dazu auch keine Annahmen zur Konformation des Makromoleküls erforderlich. Das Konzept „dimensionsstabiler“ oder „formstabiler“ Makromoleküle ist von großer Bedeutung für die Entwicklung molekularer Gerüste mit kontrollierter Anordnung funktioneller Gruppen im Größenbereich von 1–10 nm.

Wie Schema 1 verdeutlicht, benötigt die Methode je einen Satz von Monomeren (M-1, M-3, M-5) sowie von Kernen zunehmender Größe (C-1, C-4, C-7, C-10). Die Größenabstufung der Monomere und Kerne läßt sich durch Kettenverlängerung mit *para*-verknüpften Phenylacetylen-Einheiten erzielen. Die Kerne C-1, C-4, C-7, C-10 haben nach Molekülmodellbetrachtungen Radien von 2.8, 9.7, 16.6 sowie 23.4 Å. Die geringe Löslichkeit von C-10 in organischen Lösungsmitteln reicht, wie sich zeigte, für die nachfolgenden Umsetzungen aus. Die Synthese der verschiedenen Bausteine läßt sich mit der von uns für lineare Phenylacetylen-Oligomere beschriebenen, repetitiven Blockierung/Deblockierungs-Sequenz leicht durchführen [Gl. (a) und (b), dba = Dibenzylidenaceton]<sup>[8]</sup>.



M-3 ist beispielsweise durch Kupplung von M-1 mit zwei Äquivalenten des *para*-geschützten Phenylacetylen 1, ge-

[\*] Prof. J. S. Moore<sup>[1]</sup>, Dr. Z. Xu  
The Willard H. Dow Laboratories  
Department of Chemistry  
The University of Michigan  
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)  
Telefax: Int. + 313/747-4865

[†] Neue Adresse:  
University of Illinois at Urbana-Champaign  
Department of Chemistry  
505 S. Mathews Ave., Urbana, IL 61801 (USA)

[\*\*] Stiff Dendritic Macromolecules, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9212054), dem NSF Young Investigator Program und der 3M Company (Awards Program for Untenured Faculty) gefördert. – 2. Mitteilung: [6].