

telmoleküle und machen das Polymer löslich und schmelzbar^[12]. 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**

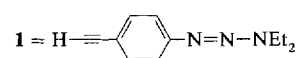
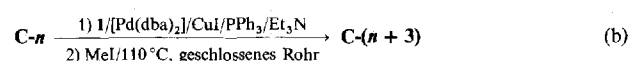
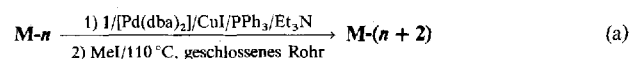
Von Zhifu Xu und Jeffrey S. Moore*

Die Synthese und Charakterisierung von Dendrimern oder Kaskadenmolekülen stößt auf breites Interesse^[1]. 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^[2]. 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^[3]. 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^[4]. Die Idee zu dieser Strategie wurde bereits vor zwei Jahren geboren^[5], 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^[6]; 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^[1] zur Erzeugung von Dendrimern^[7]. 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]^[8].



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

[*] Prof. J. S. Moore^[1], 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

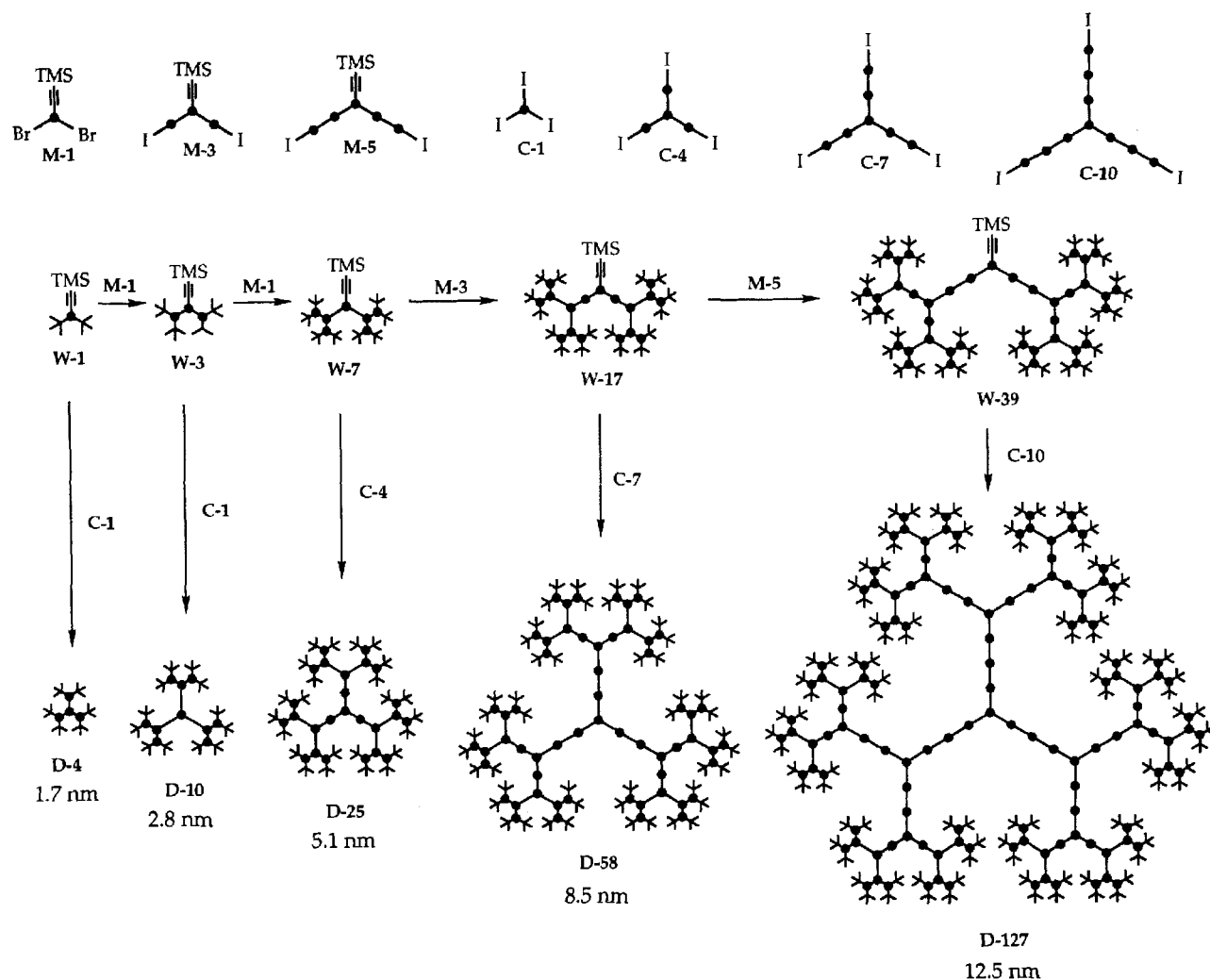
[†] Neue Adresse:
University of Illinois at Urbana-Champaign
Department of Chemistry
505 S. Mathews Ave., Urbana, IL 61801 (USA)

[**] 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].

folgt vom Austausch der Triazen-Einheit gegen Iod zugänglich. In gleicher Weise erhält man **C-4** durch Kupplung von **C-1** mit drei Äquivalenten **1** und anschließende Umwandlung in das Iodid. Diese expandierten Monomere werden nach der konvergenten Methode des Dendrimer-Wachstums gemäß Schema 1 zu den Monodendren **W-3**, **W-7**, **W-17** und **W-39** mit 3 bis 39 Monomereinheiten umgesetzt. Erreicht wird dies durch repetitive Trimethylsilyl-Abspaltung und anschließender Palladium-katalysierter Kupplung mit dem Monomer entsprechender Größe. Sämtliche Monodendren wurden vollständig durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Größenausschlußchromatographie (Size-Exclusion Chromatography, SEC) und Dünnschichtchromatographie (Thin Layer Chromatography, TLC) charakterisiert. Unter sorgfältig gewählten Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) aufgenommene ^1H -NMR-Spektren liefern auch für **W-39** eine für die vollständige Zuordnung ausreichende Auflösung der Signale. Die Tridendren schließlich sind über die Kupplung der ungeschützten Monodendren mit den entsprechenden Kernen zugänglich. Dies führt letztlich zum Tridendron-127mer **D-127**, dessen Gesamtdurchmesser nach Molekülmodellbetrachtungen 125 Å beträgt. Eine solche Größenordnung ließe sich allein durch herkömmliche, konvergente Synthese kaum erzielen.

Struktur und Reinheit (> 95%) von **D-4**, **D-10** und **D-25** konnten mit den zuvor erwähnten Analysemethoden bestä-

tigt werden. Die Charakterisierung der höheren Glieder der Serie war dagegen eine größere Herausforderung. Mit zweidimensionalen H,H-COSY - und J -aufgelösten NMR-Experimenten konnte die Signale des ^1H -NMR-Spektrums von **D-58** vollständig zugeordnet werden. Bei Aufnahme der Spektren in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ sind die Resonanzsignale der Protonen der *para*-verknüpften Phenylringe (stärker hochfeldverschoben, charakteristisches AA'BB'-Muster) vollständig von den Resonanzsignalen der Protonen der 1,3,5-verknüpften aromatischen Ringe getrennt. Das zweidimensionale, J -aufgelöste ^1H -NMR-Spektrum des aromatischen Bereichs von **D-58** zeigt bei tiefem Feld vier AB₂-Spinsysteme (nahezu AX₃), entsprechend vier Dublett-Triplett-Paaren sowie ein Singulett, entsprechend dem A₃-Spinsystem der zentralen Einheit. Bestätigt werden die erwarteten J -Kopplungen durch das zweidimensionale H,H-COSY-45 -NMR-Spektrum. Die Integration entspricht der erwarteten Zusammensetzung (Abweichung $\pm 5\%$). Die vollständige Charakterisierung von **D-127** ist noch schwieriger. Die Ergebnisse der Elementaranalyse des isolierten Produkts entsprechen der chemischen Struktur von **D-127** ($\text{C}_{1398}\text{H}_{1278}$; berechnet: C 92.87, H 7.13; gefunden: C 92.84, H 7.19). SEC-Daten spiegeln die hohe Reinheit wider ($M_n = 31\,000$ und $M_w/M_n = 1.04$, relativ zu Polystyrol-Standards). Die NMR-Spektren entsprechen zwar der erwarteten Struktur, jedoch war eine vollständige Signalzuordnung für dieses Molekül nicht möglich. Sowohl die dreifach verknüpften Ringe der



Schema 1. Methode zum Aufbau von Phenylacetylen-Dendrimeren, die eine lineare Zunahme der Monomer/Kern-Größe pro Generation mit der herkömmlichen, konvergenten Dendrimer-Synthese kombiniert. Strukturelemente: ▲: 1,3,5-verknüpfter Benzolring; ◆: 1,4-verknüpfte Phenyleneinheit; >C<: 1,3-Di-*tert*-butylphenyl-einheit; —: C≡C-Einheit. TMS = Trimethylsilyl.

beiden inneren Verzweigungen als auch sämtliche *para*-verknüpften Ringe ergeben Signale zweiter Ordnung mit komplexer Überlappung. Versuche durch Variation der Temperatur, des Lösungsmittels oder durch Zusatz von Silber-Lanthanid-Verschiebungsreagentien die Signale stärker zu spreizen, blieben erfolglos^[9]. Darüber hinaus tendiert Dendrimer **D-127** sehr stark zum „Tailing“ an Normal- und Umkehrphasen und liefert so bei der analytischen Chromatographie wenig brauchbare Ergebnisse. Aufgrund dieser Schwierigkeiten ließen sich Struktur und Reinheit von **D-127** nicht eindeutig belegen.

Molekülmodelle und SEC-Daten bestätigen, daß die nach der hier beschriebenen Methode dargestellten Tridendren erheblich größere molekulare Dimensionen aufweisen als die mit der herkömmlichen, konvergenten Methode hergestellten Dendrimere. Die hydrodynamischen Radien von **D-58** und **D-127** betragen nach SEC-Messungen relativ zu Polystyrol-Standards 40 bzw. 59 Å^[10]. Der Vorteil der Dendrimer-synthese nach Schema 1 besteht also darin, daß man durch repetitive Synthesesequenzen in nur wenigen Cyclen zu Makromolekülen mit großen Dimensionen gelangt. Das mit dieser Methode erreichbare rasche Größenwachstum wird veranschaulicht durch die Tatsache, daß das Tridendron **D-58** der dritten Generation mit 58 aromatischen Einheiten mit einem hydrodynamischen Radius (relativ zu Polystyrol-Standards) eluiert wird, der beinahe das 1.5fache des Radius eines kompakten Tridendrons der vierten Generation (mit 94 aromatischen Einheiten) beträgt, das nach der herkömmlichen, konvergenten Synthesemethode dargestellt wurde^[6]. Der hydrodynamische Radius (relativ zu Polystyrol-Standards) des Tridendron-94mers wurde zu 29 Å bestimmt. Das rasche Größenwachstum der hier beschriebenen Dendrimere kann wegen der Starrheit des Phenylacetylen-Monomers voll zum Tragen kommen.

Es wird deutlich, daß durch die Kombination der nicht-linearen Dendrimer-synthese mit dem linearen Anstieg der Monomergröße als Funktion der Generation eine drastische Beschleunigung des Dendrimerwachstums erreicht werden kann. Die beschriebene Methode führt darüber hinaus zu signifikanten Änderungen der Molekülarchitektur und somit zu deutlich expandierten Strukturen. Wir sind der Ansicht, daß weitere nichtlineare Aufbauschemata existieren sollten, die jeweils zu unterschiedlichen und bemerkenswerten makromolekularen Architekturen führen könnten. Solche Strukturveränderungen beeinflussen vermutlich auch signifikant die Eigenschaften derartiger Makromoleküle.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Tridendren (**D-4**, **D-10**, **D-25**, **D-58**, **D-127**): In einem Einhalskolben mit seitlichem Ansatz werden W-x (3.3 Äquiv.), C-y (1.0 Äquiv.), [Pd(dba)₂] (0.02 Äquiv.), Triphenylphosphan (0.1 Äquiv.), Kupfer(I)-jodid (0.02 Äquiv.) und trockenes Triethylamin vorgelegt. Je nach Molekulargewicht der Reaktanten wird eine Konzentration von 0.3 bis 0.01 M gewählt. Der Kolben wird je dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet, dann verschlossen und der Kolbeninhalt bei 40 °C gerührt. Die Abnahme terminaler Acetyleneinheiten wird dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Dichlormethan verdünnt und zunächst dreimal mit Wasser, dann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird abfiltriert und eingeeengt. Das Produkt wird durch Flash-Chromatographie weiter gereinigt (Laufmittel Petrol-ether/Dichlormethan).

D-4: Ausbeute 77%, Schmp. 229–231 °C. ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Benzol, 295 K): δ = 7.81 (s, 3H), 7.663 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 6H), 7.518 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 3H), 1.25 (s, 54H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 150.94, 133.87, 125.97, 124.26, 123.06, 121.91, 91.61, 86.80, 34.83, 31.35. Korrekte C,H-Analyse (C₅₄H₆₆).

D-10: Ausbeute 73%. ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Benzol, 295 K): δ = 7.845 (t, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 3H), 7.812 (d, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 6H), 7.698 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 12H), 7.665 (s, 3H), 7.53 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 6H), 1.25 (s, 108H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 151.00, 134.52, 134.47, 133.98, 126.02, 124.45, 123.90, 123.42, 123.17, 121.81, 91.88, 89.38, 88.59, 86.62, 34.85, 31.35. Korrekte C,H-Analyse (C₁₂₆H₁₃₈).

D-25: Ausbeute 87%, ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Benzol, 295 K): δ = 7.85 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 6H), 7.802 (d, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 12H), 7.75 (s, 3H), 7.711 (d, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 6H), 7.702 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 24H), 7.672 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 3H), 7.53 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 12H), 7.39–7.45 (m, 12H, Protonen der *para*-verknüpften Phenylringe), 1.25 (s, 216H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 150.94, 134.46, 134.35, 133.90, 131.71, 125.97, 124.44, 123.98, 123.91, 123.83, 123.40, 123.12, 123.00, 122.95, 121.81, 91.91, 90.43, 90.37, 89.81, 89.74, 89.36, 88.62, 86.62, 34.81, 31.33. Korrekte C,H-Analyse (C₂₉₄H₂₉₄).

D-58: Ausbeute 88%. ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Benzol, 295 K): δ = 7.853 (t, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 12H), 7.806 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 24H), 7.75 (t, ⁴J(H,H) = 1.5, 3H), 7.733 (d, ⁴J(H,H) = 1.5, 6H), 7.72 (s, 3H), 7.71–7.70 (m, 60H), 7.675 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 6H), 7.53 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 24H), 7.37–7.45 (m, 48H, Protonen der *para*-verknüpften Phenylringe), 1.25 (s, 432H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 150.98, 134.50, 134.38, 133.93, 131.76, 131.73, 131.66, 125.99, 124.44, 123.97, 123.88, 123.39, 123.16, 121.79, 91.87, 90.35, 89.74, 89.37, 88.57, 86.60, 34.85, 31.34. Korrekte C,H-Analyse (C₆₅₄H₆₁₈).

D-127: Ausbeute 61%. ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Benzol, 336 K): δ = 7.82 (t, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 24H), 7.775 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 48H), 7.708–7.765 (m, 30H), 7.70 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 24H), 7.676 (t, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 12H), 7.649 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 96H), 7.519 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 48H), 7.367–7.455 (m, 132H, Protonen der *para*-verknüpften Phenylringe), 1.26 (s, 864H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 150.97, 134.49, 134.37, 133.92, 131.74, 131.72, 131.65, 125.98, 124.42, 123.95, 123.86, 123.38, 123.15, 123.01, 121.76, 91.87, 90.35, 89.75, 89.36, 88.58, 86.60, 34.85, 31.33. Korrekte C,H-Analyse (C₁₃₉₈H₁₂₇₈).

Eingegangen am 17. April 1993 [Z 6018]

- [1] H.-B. Meckelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571–1576.
- [2] J. S. Moore, *Polym. News* **1993**, *18*, 5–10.
- [3] P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, L351.
- [4] Die rekursive Folge, die das Wachstum dieser Dendrimere in bezug auf die Gesamtzahl T_n der Benzolringe in Abhängigkeit von der Generationszahl n beschreibt, ergibt sich aus $T_0 = 4$, $T_1 = 10$, $T_{n+1} = 3T_n - 2T_{n-1} + 3$.
- [5] J. S. Moore, Z. Xu, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5893–5894.
- [6] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 261–263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 246–248.
- [7] Wir bezeichnen diese Vorgehensweise als SYNDROME-Methode („SYNthesis of Dendrimers by Repetition Of Monomer Enlargement“).
- [8] J. S. Moore, E. D. Weinstein, Z. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2465–2467; J. Zhang, J. S. Moore, Z. Xu, R. A. Aquirre, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2273–2274.
- [9] T. J. Wenzel, *NMR Shift Reagents*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1987**; K. A. Kime, R. E. Sievers, *Aldrichimica Acta* **1977**, *10*, 54; T. J. Wenzel, R. E. Sievers, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 393.
- [10] W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, Wiley, New York, **1979**, S. 35 und S. 43–46.

Zirconiumphosphit-(3,3',5,5'-tetramethyl-biphenyl)diphosphonat: ein mikroporöses anorganisch-organisches Polymer mit Säulen-Schichtstruktur**

Von Giulio Alberti*, Umberto Costantino, Fabio Marmottini, Riccardo Vivani und Piergiorgio Zappelli

Die Beobachtung, daß Organophosphonate von vierwertigen Metall-Ionen als kristalline Verbindungen mit Schichtstrukturen erhalten werden können, die der des α -Zirconiumphosphats ähneln^[1], belebte die Chemie von Schichtverbindungen sehr. Mittlerweile sind viele reine und gemischte Metall(IV)-phosphonate hergestellt worden. Einige

[*] Prof. Dr. G. Alberti, Prof. Dr. U. Costantino, Dr. F. Marmottini, Dr. R. Vivani
Dipartimento di Chimica, Università di Perugia
Via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia (Italien)
Dr. P. Zappelli
Eniricerche Spa
Via Ramarini 32, I-00016 Monterotondo (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Eniricerche Spa, Mailand, Italien, gefördert.