

Schema 2. a) CF₃COOH/CH₂Cl₂ (2/1), 30 min, RT; b) 30 Äquiv. CCl₃CN, DBU, CH₂Cl₂, 1 h, 0°C, 93% (zwei Stufen); c) CH₂Cl₂, 3 Äquiv. Azido-Sphingosin, 3 Äquiv. BF₃·Et₂O, 4-Å-Molekularsieb, 1 h, -40°C, 66%; d) 5 Äquiv. NEt₃, 5 Äquiv. PhSH, 5 Äquiv. (PhS)₂Sn, CH₂Cl₂, 4 h, RT; e) 5 Äquiv. Stearinsäure, 5 Äquiv. EDC, CH₂Cl₂, 2 h, RT, 73% (zwei Stufen); f) NaOMe, MeOH, 20 h, RT, 77%.

fluorid-Etherat oder Zinkchlorid zur Abspaltung der Schutzgruppe an C-1 führten zu einer fast vollständigen Epimerisierung, und mit Tetrabutylammoniumfluorid trat keine Reaktion ein. Zur weiteren Überführung in das Gangliosid **10** wurde die Hydroxygruppe an C-1 unter Bildung des Trichloracetimidats umgesetzt. Die nachfolgende Glycosylierung mit Azido-Sphingosin^[11] unter Bortrifluorid-Etherat-Katalyse bei -40°C in Dichlormethan lieferte in zwei Stunden das Sphingosin-Derivat **10**. Dabei wurde unter den Reaktionsbedingungen keine weitere Epimerisierung beobachtet. Die Reduktion der Azidgruppe in **10** zum entsprechenden Amin gelang in guten Ausbeuten mit NH₄Et₃⁺[(PhS)₂Sn]⁻.^[12] Auch hier waren zunächst zahlreiche andere Reagentien wie Triphenylphosphan, 1,3-Propandithiol und H₂S eingesetzt worden, die jedoch zu weit schlechteren Ergebnissen führten. Zum Abschluß der Synthese des freien GM₃-Lacton-Analogons **2** wurde das Amin mit Stearinsäure unter Zusatz von 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) zum Ceramid **11** umgesetzt, das durch Solvolysen mit Natriummethanolat in Methanol entschützt wurde.

Zur Zeit werden in Zusammenarbeit mit den Abteilungen für Hämatologie und Onkologie sowie Immunologie der Universität Göttingen die biologische Aktivität von **2** geprüft sowie Konjugate mit Rinderserumalbumin (BSA) und mit dem Häemocyanin der Schlüssellock-Napfschnecke (KLH) hergestellt und zur Immunisierung eingesetzt.

Eingegangen am 19. Dezember 1996 [Z9907]

Stichworte: Acetale · Ganglioside · Glycosylierungen · Neuraminsäuren · Tumorthherapie

- [1] Q. Zhou, S. Hakomori, K. Kitamura, Y. Igarashi, *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 1959.
 [2] a) W. B. Hamilton, F. Helling, K. O. Lloyd, P. O. Livingston, *Int. J. Cancer* **1993**, 53, 566; b) C.-C. Sung, D. K. Pearl, S. W. Coons, B. W. Scheithauer, P. C. Johnson, A. J. Yates, *Cancer* **1994**, 74, 3010.
 [3] G. Magnusson, K. Ding, U. Nilsson, A. K. Ray, A. Rosén, H.-O. Sjögren in *Complex Carbohydrates in Drug Research* (Hrsg.: K. Bock, H. Clausen), Kopenhagen, **1994** (Alfred Benzon Symp. **1994**, 36, 89).
 [4] G. A. Nores, T. Dohi, M. Taniguchi, S. I. Hakomori, *J. Immunol.* **1987**, 139, 3171.
 [5] M. Wilstermann, L. O. Kononov, O. Nilson, A. K. Ray, G. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4742.
 [6] A. Hasegawa, K. Adachi, M. Yoshida, M. Kiso, *J. Carbohydr. Chem.* **1992**, 11, 95.
 [7] R. K. Yu, T. A. W. Koerner, S. Ando, H. C. Yohe, J. H. Prestegard, *J. Biochem.* **1985**, 98, 1367.
 [8] R. Kanazawa, T. Tokoroyama, *Synthesis* **1976**, 526.
 [9] A. O. Stewart, R. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4289.

[10] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.01 (s, 9 H; SiMe₃), 0.93 (m, 2 H; CH₂SiMe₃), 1.87 (dd, ³J(H,H) = 10.5, ²J(H,H) = 13.5 Hz, 1 H; 3''-H_{ax}), 1.90 (s, 3 H; CH₃CON), 2.03, 2.06, 2.08, 2.09, 2.13, 2.15 (s, 27 H; 9CH₃CO), 2.60 (dd, ³J(H,H) = 5.5, ²J(H,H) = 13.5 Hz, 1 H; 3''-H_{eq}), 3.44 (d, ²J(H,H) = 11.5 Hz, 1 H; 1''-H_{ax}), 3.59 (dd, ³J(H,H) = 7.5, 10.5 Hz, 1 H; 2'-H), 3.52–3.58 (m, 1 H; OCH₂CH₂Si), 3.64 (dt, ³J(H,H) = 3.5, 10.0 Hz, 1 H; 5-H), 3.71 (dd, ³J(H,H) = 3.0, 10.5 Hz, 1 H; 3'-H), 3.81 (t, ³J(H,H) = 9.5 Hz, 1 H; 4-H), 3.80–3.91 (m, 4 H; 5'-H, 5''-H, 6'-H_{ax}, 6''-H), 3.89 (d, ²J(H,H) = 11.5 Hz, 1 H; 1''-H_{eq}), 3.92–3.99 (m, 1 H; OCH₂CH₂Si), 4.02–4.13 (m, 2 H; 6-H_{ax}, 6''-H_{ax}), 4.10 (dd, ³J(H,H) = 6.0, ²J(H,H) = 12.0 Hz, 1 H; 9''-H_{ax}), 4.35 (d, ²J(H,H) = 7.5 Hz, 1 H; 1'-H), 4.38–4.43 (m, 2 H; 6-H_{eq}, 9''-H_{eq}), 4.49 (d, ²J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H; 1-H), 4.88 (dd, ³J(H,H) = 8.0, 9.5 Hz, 1 H; 2-H), 5.21 (t, ³J(H,H) = 9.5 Hz, 1 H; 3-H), 5.15–5.23 (m, 2 H; 4''-H, 8''-H), 5.25 (dd, ³J(H,H) = 2.0, 6.5 Hz, 1 H; 7''-H), 5.29 (dd, ³J(H,H) = 1.5, 3.0 Hz, 1 H; 4'-H), 5.32 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 1 H; NH); [α]_D²⁰ = -6.6 (c = 0.5 in CHCl₃); MS (DCI): m/z (%): 1098.3 (100) [M + NH₃ + H]⁺.

[11] R. R. Schmidt, P. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 725.

[12] M. Bartra, F. Urpi, J. Vilarraza, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5941.

Anomale Verschiebung in den Fluoreszenzspektren eines Dendrimers hoher Generation in unpolaren Lösungsmitteln**

Chelladurai Devadoss, P. Bharathi und Jeffrey S. Moore*

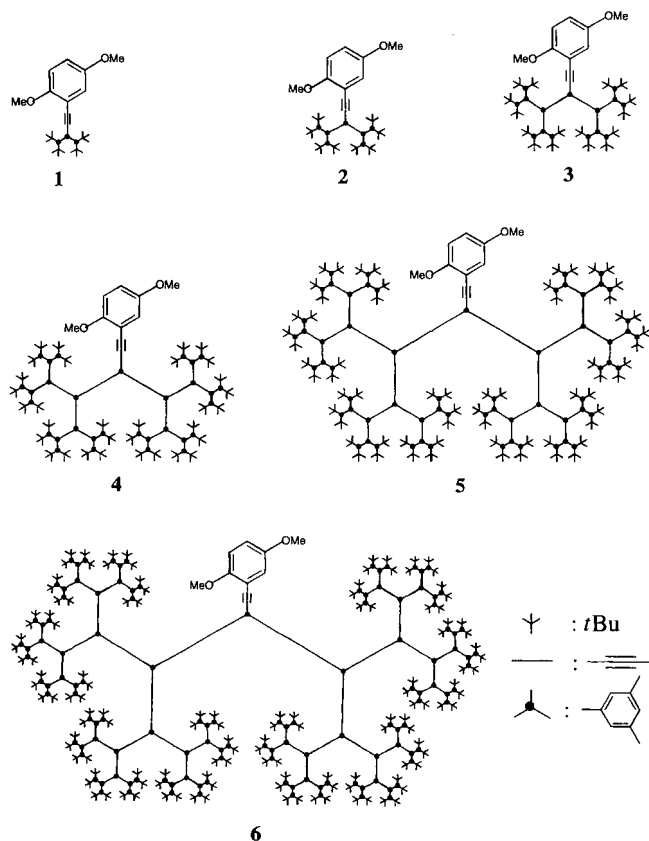
Charge-Transfer(CT)-Zustände sind durch Absorptions- und Emissionsspektren mit breiten, nichtstrukturierten Banden gekennzeichnet. Mit zunehmender Polarität des Mediums wird die Emissionsbande gewöhnlich rotverschoben (bathochrome Verschiebung).^[1] Dieses Phänomen der Solvatochromie, die Verschiebung des Emissionsmaximums bedingt durch Änderungen der Polarität des Mediums, wurde zur Untersuchung der Nahordnung in Micellen,^[2] des Härungsgrades in Epoxidharzen,^[3] der Beweglichkeit von Polymerketten,^[4] der Struktur von Poly(ethylenglycol)-Gerüsten^[5] sowie der Polarität und Viskosität einiger biologischer und anderer heterogener Systeme angewendet.^[6] Fréchet et al. verknüpften das solvatochrome Chromophor 4-(N-Benzyl-N-methylamino)-1-nitrobenzol mit der fokalen Gruppe dendritischer Polyether-Makromoleküle und studierten die Solvatochromie der Produkte in Abhängigkeit von der Generationenzahl.^[7] Beim Übergang von der dritten zur vierten Generation beobachteten sie eine deutliche Änderung des Absorptionsmaximums in Lösungsmitteln mit niedriger Polarität und ordneten dies dem Übergang von einer ausgedehnten zu einer kugelförmigen Struktur zu. Eine solche Änderung der Form entsprach den Ergebnissen ihrer Untersuchungen der intrinsischen und der Schmelzviskositäten dieser Materialien.^[8, 9] Diese Befunde sowie frühere Moleküldynamikrechnungen anderer^[10] sprechen dafür, daß die Dendrimere mit höheren Generationenzahlen kompakte, kugelförmige Strukturen aufweisen, die sich ab einer bestimmten Generation aus einer offenen, ausgedehnten Form bilden. Wir berichten hier über eine außergewöhnliche spektrale Verschiebung des Fluoreszenzmaximums eines CT-Zustands eines Phenylacety-

[*] Prof. J. S. Moore, Dr. C. Devadoss, Dr. P. Bharathi
 Department of Chemistry, Materials Science and Engineering
 and the Beckman Institute for Advanced Science and Technology
 University of Illinois at Urbana-Champaign
 Urbana, IL 61801 (USA)
 Telefax: Int. + 217/244-8068
 E-mail: moore@aries.scs.uiuc.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR 95-20402) gefördert.

len-Dendrimern höherer Generation. Insbesondere treten große spektrale Verschiebungen, wie sie mit anderen dendritischen Systemen festgestellt wurden, bei Monodendronen höherer Generation sogar in unpolaren Kohlenwasserstoffen auf. Wir zeigen auch, daß dieses Verhalten stark von der Zahl der Dendrimergenerationen abhängt. Diese Befunde legen nahe, daß oberhalb der fünften Generation dieser Dendrimere bedeutende Änderungen in Größe und Form auftreten, und diese Beobachtungen könnten für die Entwicklung dendritischer Moleküle von Bedeutung sein, die zu langreichweitigen intermolekularen Elektronentransferreaktionen befähigt sind.

Wir haben den photoinduzierten Elektronentransfer einer Reihe von Dendrimern (Schema 1) mit Gleichgewichts- und



Schema 1. Strukturen der mit Dimethoxybenzol an der fokalen Gruppe substituierten Monodendronen.

zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In diesen Dendrimern wirkt die fokal gebundene *p*-Dimethoxybenzoleinheit als Elektronendonator, und die Tolanssegmente fungieren als Elektronenacceptoren. Bei den niederen Generationen (z. B. bei 2) wird mit steigender Lösungsmittelpolarität die gewöhnliche bathochrome Verschiebung beobachtet (Abb. 1 a). Bei den Dendrimern höherer Generation tritt dagegen eine anomale spektrale Verschiebung in unpolaren Kohlenwasserstoffen auf. Dieses Verhalten ist in besonderem Maße abhängig von geringen Änderungen in Größe und Form der Kohlenwasserstoffmoleküle des Lösungsmittels. So liegt das Fluoreszenzmaximum des Dendrimers der fünften Generation (63mer, 5) in Cyclohexan bei 380, in Pentan aber bei 421 nm (Abb. 1 b). Dies ist unseres Wissens der erste Fall einer derart ausgeprägten spektralen Verschiebung (41 nm) infolge des Wechsels des unpolaren Lösungsmittels. Die spektroskopischen Parameter in anderen Lösungsmitteln sind in Tabelle 1 aufgeführt. In Kontrollexperi-

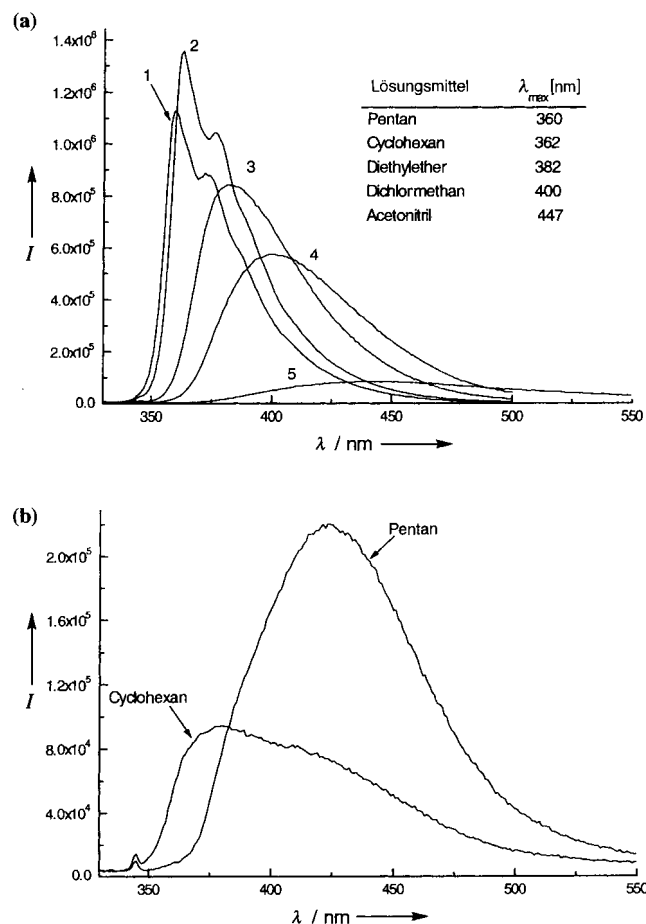


Abb. 1. a) Fluoreszenzspektren von 2 in Pentan (1), Cyclohexan (2), Diethylether (3), Dichlormethan (4) und Acetonitril (5). b) Fluoreszenzspektren des Dendrimers 5 (63mer) in Cyclohexan und in Pentan. Alle Spektren wurden unter Anregung bei 310 nm aufgenommen. Die Konzentrationen wurden so gewählt, daß die Lösungen die gleiche Absorption bei der Anregungswellenlänge hatten.

Tabelle 1. Fluoreszenzmaximum $\lambda_{\text{max}}^{\text{f}}$ und Quantenausbeute Φ_{f} von 5 in unterschiedlichen unpolaren Lösungsmitteln (Dielektrizitätskonstante ϵ , Viskosität η).

| Lösungsmittel | ϵ [a] | η [a] [10^{-3} Pa s] | $\lambda_{\text{max}}^{\text{f}}$ [nm] | Φ_{f} |
|-------------------|----------------|---------------------------------|---|-------------------|
| <i>n</i> -Pentan | 1.84 | 0.235 | 421 | 0.22 |
| <i>n</i> -Hexan | 1.89 | 0.313 | 418 | 0.17 |
| <i>n</i> -Heptan | 1.93 | 0.418 | 386 | 0.12 |
| <i>n</i> -Octan | 1.95 | 0.545 | 373 | 0.12 |
| Cyclohexan | 2.02 | 0.975 | 380 | 0.10 |
| Methylcyclohexan | 2.02 | 0.734 | 373 | 0.10 |
| Methylcyclopentan | 1.97 [b] | 0.473 [b] | 377 | 0.09 |
| 3-Methylpentan | 1.90 | 1.895 | 403 | 0.20 |
| 2,2-Dimethylbutan | 1.86 [c] | 0.33 [c] | 402 | 0.23 |

[a] Lit.[16]. [b] Lit.[17]. [c] Lit.[18].

menten mit reinem Pentan und Cyclohexan wurde bei Anregung bei 310 nm keine erkennbare Emission festgestellt. Eine mögliche Emission infolge von Verunreinigungen wurde durch die Übereinstimmung von Anregungs- und Absorptionsspektrum des Dendrimers ausgeschlossen. Die Lösungsmittel wurden mit der Karl-Fischer-Methode auf Feuchtigkeitsspuren untersucht und erwiesen sich alle als wasserfrei (< 35 ppm). Beachtung verdient die Tatsache, daß die Absorptionsspektren dieses Dendrimers in allen unpolaren Lösungsmitteln nahezu nur die beiden Absorptionsmaxima (293 und 310 nm) der Tolangruppen zeigen. Außerdem wird dieses ungewöhnliche Verhalten nur

dann beobachtet, wenn die elektronenspendende Dimethoxybenzolgruppe an die fokale Einheit gebunden ist. Befindet sich hier ein unsubstituierter Phenylring, so liegt das Fluoreszenzmaximum des Dendrimers **5** in Pentan bei 386 nm.

Das Fluoreszenzmaximum wird mit steigender Kettenlänge des *n*-Alkan-Lösungsmittels blauverschoben (Tabelle 1). Im Vergleich zu Lösungsmitteln mit linearen Molekülen liegt das Emissionssignal bei cyclischen Kohlenwasserstoffen kurzwelliger. Auch die Einführung von Verzweigungen verschiebt das Fluoreszenzmaximum zu kürzeren Wellenlängen. Diese Ergebnisse legen nahe, daß Größe und Form der Lösungsmittelmoleküle einen wichtigen Einfluß auf die Größe der spektralen Verschiebung haben. Die Verschiebungen korrelieren, so scheint es, nicht mit anderen physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels wie der Dielektrizitätskonstante, der Viskosität oder der Löslichkeit.

Die anomale spektrale Verschiebung hängt stark von der Dendrimergeneration ab. Abbildung 2 zeigt, daß sich zunächst

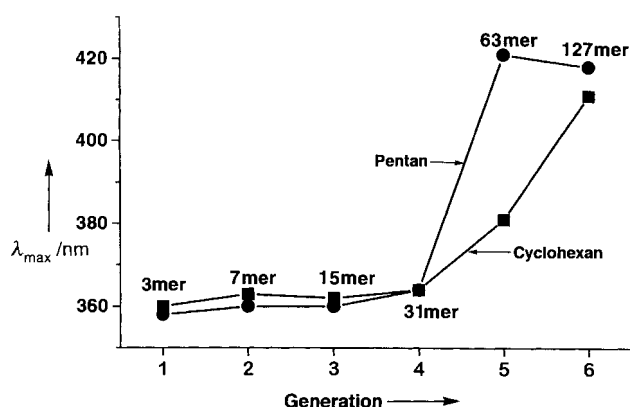


Abb. 2. Auftragung der Lage des Fluoreszenzmaximums als Funktion der Dendrimergeneration in Cyclohexan und in Pentan.

bis zum 31mer die Lage des CT-Emissionssignals in unpolaren Lösungsmitteln kaum ändert; beim Übergang zum 63mer tritt dann eine Veränderung sowohl in Cyclohexan als auch in Pentan auf. Dieser Befund ähnelt den von Fréchet et al.^[7] sowie von Tomalia et al.^[11] beschriebenen mit Polyether- bzw. Poly(amidoamin)-Dendrimern. Diese Verschiebung des Fluoreszenzmaximums könnte, wie von Fréchet und Tomalia vorgeschlagen, durch Größen- und Formänderung des Dendrimers in den höheren Generationen bedingt sein, dessen Moleküle kompakt und kugelförmig vorliegen könnten.

Nach der Lippert-Mataga-Beziehung^[12] wird das Fluoreszenzmaximum durch drei Faktoren beeinflusst: von der Lösungsmittelpolarität, vom Dipolmoment des CT-Zustands und vom Radius der Onsager-Cavität. Es ist offensichtlich, daß die Polarität des Lösungsmittels keinen wesentlichen Einfluß auf diese spektrale Verschiebung hat.^[15] Wahrscheinlich ist das Dipolmoment des CT-Zustands wegen des größeren Abstandes der getrennten Ladungen in Pentan größer als in Cyclohexan. Diese Vorstellung wird durch die Messung der Fluoreszenzlebensdauern gestützt. Der Abfall der Fluoreszenz des 63mers in Cyclohexan und Pentan kann mit einer mehrfach exponentiellen Funktion und die geschätzten Lebensdauern τ sowie die prozentualen Anteile x mit einer dreifach exponentiellen Ausgleichsfunktion beschreiben werden (in Cyclohexan: τ [ns] (x [%]) = 11.0 (13.4), 3.1 (48.1), 0.75 (38.5); in Pentan: τ [ns] (x [%]) = 15.0 (61.5), 6.6 (29.7), 1.8 (8.8)). In Pentan ist die Lebensdauer des CT-Zustands größer als in Cyclohexan (15 bzw. 11 ns), und

der Beitrag der langlebigen Komponente ist größer. In Cyclohexan stammen die größten Beiträge von kurzlebigen Komponenten. Eine weitere mögliche Erklärung der spektralen Verschiebungen ist, daß der Radius der Onsager-Cavität des Dendrimers in Cyclohexan größer ist als in Pentan. Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuexperimente (small angle X-ray scattering, SAXS, und small angle neutron scattering, SANS) zur Untersuchung lösungsmittelabhängiger Größen- und Formänderungen des Dendrimers sind Gegenstand laufender Untersuchungen. Vorläufige SANS-Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Kreisradius von **5** in Cyclohexan kleiner ist als in Pentan.^[19]

Experimentelles

Falls nicht anders erwähnt, wurden alle Ausgangsverbindungen kommerziell erworben (Aldrich, Lancaster, Fisher, Mallinckrodt, J. T. Baker, EM Science) und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Hexan, Dichlormethan und Ethylacetat wurden vor ihrer Verwendung destilliert. Alle luftempfindlichen Reaktionen wurden unter Stickstoff in einer Vakuumapparatur oder Handschuhbox durchgeführt. Alle Monodendronen wurden nach bekannten Methoden hergestellt^[20, 21]. Alle Verbindungen wurden säulenchromatographisch gereinigt und durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie (GPC), HPLC und MS (EI oder MALDI) charakterisiert.

1: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.82 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 7.77 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 1.9 Hz, 4H), 7.50 (t, J = 1.7 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 6.75 (dd, J = 8.9, 3.1 Hz, 1H), 6.42 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 1.24 (s, 36H); MS (FAB): m/z ber. für C₄₈H₅₄O₂: 662.9; gef.: 663.3.

2: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.83 (t, J = 1.5 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 1.7 Hz, 4H), 7.70 (d, J = 1.7 Hz, 8H), 7.62 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 7.53 (t, J = 1.7 Hz, 4H), 7.25 (d, J = 3.1 Hz, 1H), 6.77 (dd, J = 9.0, 3.2 Hz, 1H), 6.42 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 1.24 (s, 72H); MS (FAB): m/z ber. für C₉₆H₁₀₂O₂: 1287.8; gef.: 1314.

3: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.88 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 7.84 (t, J = 1.4 Hz, 4H), 7.81 (d, J = 1.5 Hz, 8H), 7.74 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 7.71–7.66 (m, 22H), 7.52 (t, J = 1.9 Hz, 8H), 7.24 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.77 (dd, J = 9.0, 3.2 Hz, 1H), 6.42 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 1.24 (s, 144H); MS (MALDI): m/z ber. für C₁₉₂H₁₉₈O₂: 2537.7; gef.: 2535.

4: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.88 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 7.83 (t, J = 1.4 Hz, 8H), 7.81 (d, J = 1.5 Hz, 18H), 7.77 (d, J = 1.5 Hz, 4H), 7.74–7.71 (m, 9H), 7.71–7.66 (m, 36H), 7.52 (t, J = 2 Hz, 16H), 7.22 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.73 (dd, J = 9.0, 3.1 Hz, 1H), 6.41 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.28 (s, 3H), 1.24 (s, 288H); MS (MALDI): m/z ber. für C₃₈₄H₃₉₀O₂: 5037.3; gef.: 5246.5.

5: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.95–7.65 (m, 157H), 7.52 (t, J = 1.5 Hz, 32H), 7.21 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.75 (dd, J = 9.0, 3.1 Hz, 1H), 6.73 (dd, J = 9.0, 3.1 Hz, 1H), 6.44 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.28 (s, 3H), 1.24 (s, 576H); MS (MALDI): m/z ber. für C₇₆₈H₇₆₄O₂: 10036; gef.: 10213.

6: MS (MALDI): m/z ber. für C₁₅₃₄H₁₅₄₁O₂: 20010; gef.: 20190.

Fluoreszenzspektroskopie: Die Gleichgewichts-Fluoreszenzspektren wurden auf einem Photon-Technology-International (PTI)-QM-1-Fluorometer gemessen. Die Absorption der für die Fluoreszenzmessungen eingesetzten Lösungen betrug bei der Anregungswellenlänge 310 nm etwa 0.1. Die Fluoreszenz- und Anregungsspektren wurden bezüglich der Wellenlängenabhängigkeit der Detektorempfindlichkeit und des Ausgangssignals der Anregungslichtquelle korrigiert. Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f wurden mit Chininsulfat als Referenz in 0.1 N H₂SO₄ bestimmt (Φ_f = 0.55). Die Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einer Quarzküvette mit 1 cm optischer Weglänge mit orthogonaler Geometrie aufgenommen. Die Fluoreszenzlebensdauern wurden mit einem zeitkorrelierten photonenzählenden Fluorimeter (Edinburgh Instruments, Modell OB9000) bestimmt. Die Anregungslichtquelle war eine Wasserstoffblitzlichtlampe (40 kHz). Die Emission wurde im rechten Winkel zum anregenden Licht mit einer Hamamatsu-R955-Photomultiplier-Röhre detektiert, die auf –22 °C gekühlt war. Die Ansprechzeit des Photomultipliers betrug 2.2 ns. Maximal konnten 10000 Ereignisse erfaßt werden. Die Proben wurden bei 310 nm angeregt und der Signalabfall bei der Wellenlänge des Emissionsmaximums der jeweiligen Probe verfolgt.

Eingegangen am 16. Dezember 1996, veränderte Fassung am 3. März 1997 [Z9897]

Stichworte: Dendrimere • Elektronentransfer • Photochemie • Solvatochromie

- [1] a) R. M. Hermant, N. A. C. Bakker, T. Scherrer, B. Krijnen, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1214; b) L. Xiu-Jin, G. S. Beddard, G. Porter, R. S. Davidson, T. D. Whelan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* **1982**, *78*, 3467.
- [2] J. K. Thomas, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 283.

- [3] C. S. P. Sung, R. Mathiesen, *Polymer* **1987**, 28, 941.
 [4] H. J. van Ramesdonk, M. Vos, J. W. Verhoeven, G. R. Möhlmann, N. A. Tisink, A. W. Meesen, *Polymer* **1987**, 28, 951.
 [5] L. W. Jenneskens, H. J. Verhey, H. J. van Ramesdonk, A. J. Witteveen, J. W. Verhoeven, *Macromolecules* **1991**, 24, 4038.
 [6] B. Valeur in *Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods and Applications, Part III* (Hrsg.: S. G. Schulman), Wiley, New York, **1993**.
 [7] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4375.
 [8] T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1992**, 25, 2401.
 [9] C. J. Hawker, P. J. Farrington, M. E. Mackay, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4409.
 [10] A. M. Naylor, W. A. Goddard III, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2339.
 [11] G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8515.
 [12] Allgemein wird das Fluoreszenzmaximum eines CT-Zustandes mit der Lippert-Mataga-Gleichung (a) bestimmt [13,14], wobei $\tilde{\nu}_{CT}$ das Fluoreszenz- $\tilde{\nu}_{CT} = \tilde{\nu}_{CT}(0) - (2\mu^2/hc\rho^3)\Delta f$ (a)
 maximum [cm^{-1}] des CT-Zustands in einem bestimmten Lösungsmittel, $\tilde{\nu}_{CT}(0)$ das Fluoreszenzmaximum in der Gasphase, μ das Dipolmoment des CT-Zustands, h die Planck-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, ρ der Radius des sphärischen Hohlraumes, in den ein Molekül hineinpaßt (Onsager-Modell) und Δf der Polaritätsparameter sind; dieser ist durch die Dielektrizitätskonstante ϵ und den Brechungsindex n des Lösungsmittels definiert [Gl. (b)].

$$\Delta f = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$$
 (b)
 [13] E. Lippert, *Z. Naturforsch. A* **1955**, 10, 541.
 [14] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29, 465.
 [15] $\Delta f(\text{Pentan}) = 0.09$, $\Delta f(\text{Cyclohexan}) = 0.10$.
 [16] S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2. Aufl., Marcel Dekker, New York, **1993**.
 [17] N. Anno, R. De Lisi, M. Goffredi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1982**, 78, 3101.
 [18] D. W. Brazier, G. R. Freeman, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 893.
 [19] Die Autoren danken Dr. P. Thiagarajan, Argonne National Laboratory, Argonne, IL (USA), für die SANS-Untersuchungen (noch unveröffentlichte Ergebnisse).
 [20] P. Bharathi, U. Patel, T. Kawaguchi, D. J. Pesak, J. S. Moore, *Macromolecules* **1995**, 28, 5955.
 [21] C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9635.

Kolumnare Flüssigkristalle aus formbeständigen, dendritischen Molekülen**

Douglas J. Pesak und Jeffrey S. Moore*

Dendritische Moleküle wohldefinierter Struktur eröffnen der Materialchemie besondere Perspektiven.^[1] Obwohl die Zusammenhänge zwischen Molekülgestalt und makroskopischer Symmetrie bei sich selbst organisierenden Materialien sowohl von akademischem Interesse als auch von praktischer Bedeutung sind, werden sie noch immer nicht ausreichend verstanden.^[2] Die Gestalt perfekt verzweigter Dendrimere wandelt sich mit zunehmender Generation von einer offenen, ausgedehnten Form zu einer globulären Form.^[3] Aufgrund dieser globulären Gestalt kristallisieren die meisten Dendrimere höherer Genera-

tion nicht; allerdings wurde über lyotrope und thermotrope flüssigkristalline Ordnung von Dendrimern berichtet. Dieses faszinierende Verhalten wurde zuerst von Kim bei lyotropen Phasen hyperververzweigter^[4] Polyamide in *N*-Methylpyrrolidon(NMP)-Lösung beobachtet.^[5] Seitdem haben einige Gruppen thermotrope Flüssigkristall(LC)-Phasen in dendritischen Materialien entdeckt. So synthetisierten Percec et al. eine Reihe hyperververzweigter Polymere auf der Basis flexibler, verzweigter Mesogene, die anisotrope Formen annehmen und daher nematische LC-Phasen bilden können.^[6] Die entsprechenden regelmäßigen Dendrimere sind ebenfalls flüssigkristallin.^[7] Ein anderer Weg zu Dendrimern mit flüssigkristallinem Verhalten besteht in der Funktionalisierung der Molekülperipherie mit mesogenen Gruppen.^[8] In diesen Dendrimern erlaubt die Flexibilität des dendritischen Kerns den äußeren Mesogenen die Bildung einer nematischen Ordnung. Kürzlich haben Percec et al. Benzylether-Monodendrone verwendet, um keilförmige Mesogene herzustellen, die mit Endorezeptoren oder polymerisierbaren Gruppen an ihrem spitzen Ende funktionalisiert sind.^[9] Diese Moleküle organisieren sich in hexagonal gepackten Säulen, wobei eine Scheibe der Säule aus mehreren keilförmigen Monodendronen gebildet wird. Die Monodendrone sind wie die Proteinkette im Tabakmosaikvirus aufeinander gestapelt. Sehr interessant ist auch ein sternförmiges, heptameres Triphenylenderivat (ein Triphenylen-Mesogen, das durch sechs weitere Triphenylen-Mesogene substituiert ist), das eine discotische kolumnare Phase bildet.^[10] In diesen Materialien entspricht der Rand der hexagonalen Zelle eher einzelnen Triphenylen-Mesogenen als einem kompletten Sternmolekül (d. h. das ganze Molekül konnte nicht abgebildet werden).

Unsere Gruppe untersucht formbeständige Dendrimere,^[11] die sich in frühen Generationen wie scheibenförmige Objekte verhalten können. Solche Moleküle sind anders als die bisher beschriebenen flüssigkristallinen Dendrimere – sie können intrinsisch mesogen sein.^[12] Von Interesse ist nun, wie dieses Verhalten von Dendrimerparametern wie der Generation und der Art der peripheren Gruppen abhängt. Formbeständige Dendrimere könnten sich zur Herstellung neuer Mesogenarchitekturen eignen, z. B. solcher mit asymmetrisch separierten Säulen und Mesophasen niedriger Symmetrie. Eine derartige Architektur könnte beispielsweise mit einem Tridendron verwirklicht werden, in dem jedes Monodendron in einer anderen funktionellen Gruppe endet und alle unverträglich sind (z. B. Kohlenwasserstoff-, Oligo(ethylenoxid)- und Fluorkohlenwasserstoffketten). Entmischung innerhalb der hexagonalen Säulen könnte zu einer spontanen Symmetrierniedrigung von *P6mm* zu *P3* führen. Eine andere einzigartige Möglichkeit von Dendrimern liegt in der Organisation von Donor- und Acceptorgruppen in konzentrischen Schalen in einer kolumnaren Struktur. Derartige Dendrimere könnten ungewöhnliche Photoleitungseigenschaften aufweisen (ein molekulares, koaxiales Kabel).^[13] Mit diesen Ideen im Gedächtnis entwickelten wir eine Reihe neuer kolumnarer, flüssigkristalliner Dendrimere auf der Grundlage steifer, dreifach verbundener Phenylacetylenmonomere.

Durch konvergente Synthese wurden drei Generationen von Phenylacetyltridendronen, funktionalisiert mit Isophthalsäure-bis-(2-[2-(2-methoxy)-ethoxy]ethyl)estern an der Peripherie hergestellt: Tetramer **1**, Decamer **2** und 22mer **3**.^[14] Alle Zwischen- und Endprodukte wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie [Fast Atom Bombardment (FAB) oder matrixassistierte Lasersorption/ionisation (MALDI)]^[15] sowie Elementaranalyse charakterisiert; signifikante Mengen an Verunreinigungen waren nicht nachzuweisen.^[16] Im Gegensatz zu Dendrimern, die *tert*-Butyl-Endgruppen haben und sich ohne vorangehenden Glasübergang zerset-

[*] Prof. J. S. Moore, D. J. Pesak
 Department of Chemistry, Materials Science & Engineering
 und
 Beckman Institute for Advanced Science and Technology
 University of Illinois at Urbana-Champaign
 Urbana, IL 61801 (USA)
 Telefax: Int. + 217/244-8068
 E-mail: moore@aries.scs.uiuc.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR 95-20402), dem Office of Naval Research (Grant N00014-94-1-0639) und der Firma DuPont unterstützt.