

- [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. Tissink, A. W. Mees, *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 Lipert-Mataga-Gleichung (a) bestimmt [13,14], wobei  $\tilde{\nu}_{CT}$  das Fluoreszenzmaximum [ $\text{cm}^{-1}$ ] des CT-Zustands in einem bestimmten Lösungsmittel,  $\tilde{\nu}_{CT}(0)$  das Fluoreszenzmaximum in der Gasphase,  $\mu$  das Dipolmoment des CT-Zustands,  $h$  die Planck-Konstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $\rho$  der Radius des sphärischen Hohlraumes, in den ein Molekül hineinpaßt (Onsager-Modell) und  $\Delta f$  der Polaritätsparameter sind; dieser ist durch die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und den Brechungsindex  $n$  des Lösungsmittels definiert [Gl. (b)].
- $$\tilde{\nu}_{CT} = \tilde{\nu}_{CT}(0) - (2\mu^2/hc\rho^3)\Delta f \quad (\text{a})$$
- $$\Delta f = (e - 1)/(2c + 1) - (n^2 - 1)/(4n^2 + 2) \quad (\text{b})$$
- [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.

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

Unsere Gruppe untersucht formbeständige Dendrimere,<sup>[11]</sup> 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.<sup>[12]</sup> 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 Dendrimeren 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).<sup>[13]</sup> 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 Phenylacetylentridendronen, funktionalisiert mit Isophthalsäure-bis-(2-[2-(2-methoxy)-ethoxy]ethyl)estern an der Peripherie hergestellt: Tetramer **1**, Decamer **2** und 22mer **3**.<sup>[14]</sup> Alle Zwischen- und Endprodukte wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie [Fast Atom Bombardment (FAB) oder matrixassistierte Laserdesorptionsionisation (MALDI)]<sup>[15]</sup> sowie Elementaranalyse charakterisiert; signifikante Mengen an Verunreinigungen waren nicht nachzuweisen.<sup>[16]</sup> Im Gegensatz zu Dendrimeren, die *tert*-Butyl-Endgruppen haben und sich ohne vorangehenden Glasübergang zersetzen

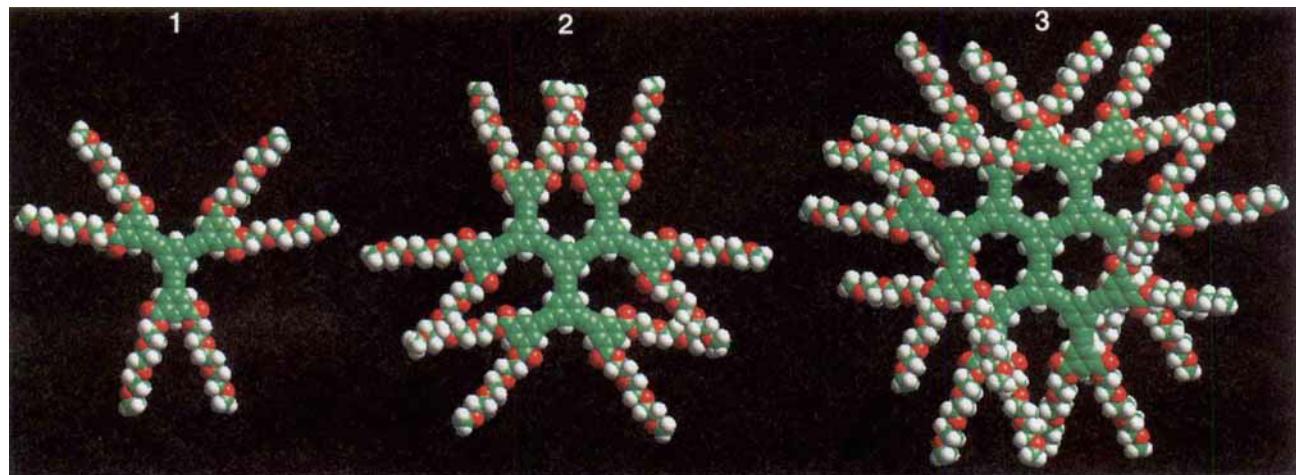
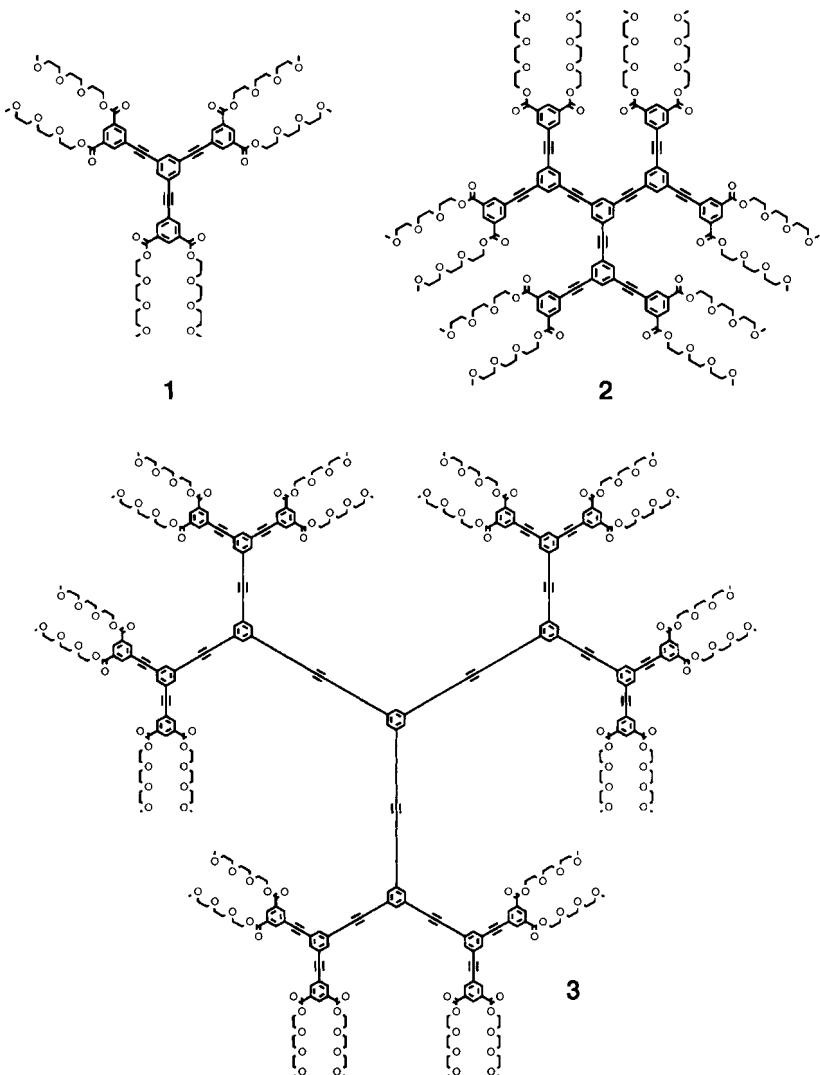
## Kolumnare Flüssigkristalle aus formbeständigen, dendritischen Molekülen\*\*

Douglas J. Pesak und Jeffrey S. Moore\*

Dendritische Moleküle wohldefinierter Struktur eröffnen der Materialchemie besondere Perspektiven.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup> Die Gestalt perfekt verzweigter Dendrimere wandelt sich mit zunehmender Generation von einer offenen, ausgedehnten Form zu einer globulären Form.<sup>[3]</sup> Aufgrund dieser globulären Gestalt kristallisieren die meisten Dendrimere höherer Genera-

[\*] 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.



zen,<sup>[11a]</sup> sind diese Materialien bei Raumtemperatur breig (pastose Konsistenz), wobei **2** und **3** viskoser sind als **1**. Alle drei Dendrimere zeigen Glasübergänge bei ca. – 55 °C (Abb. 1). Zwei weitere reversible Phasenübergänge werden für **1** und **2** beobachtet, während das Dendrimer **3** nur einen reversiblen Phasenübergang (zur isotropen Schmelze) aufweist. Die molaren Enthalpien der „Isotropisierung“ steigen wie erwartet mit zunehmender Generation (Tabelle 1).<sup>[17]</sup>

Mikroskopaufnahmen bei gekreuzten Polarisatoren zeigen für jedes Dendrimer eine doppelbrechende Textur bis hin zur Isotropisierungstemperatur. Die aus Mikroskopie und DSC-Messungen erhaltenen Klärpunkte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Beim langsamen Abkühlen der isotropen Phase auf einem unbehandelten Glasträger erscheinen Texturen, die auf eine kolumnare discotische LC-Phase hindeuten. Mikroskopaufnahmen der Dendrimere **1**, **2** und **3** sind in Abbildung 2 gezeigt. Das

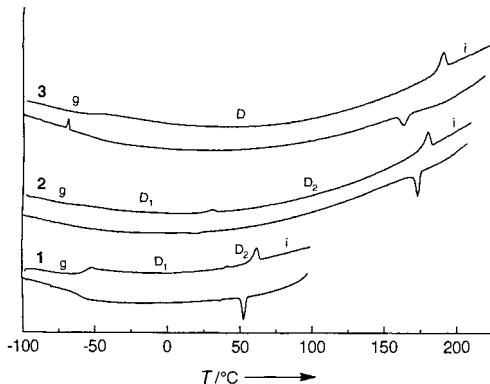


Abb. 1. DSC-Diagramme, aufgenommen während des ersten Kühlungs- und des zweiten Heizzyklus. Die Messungen wurden mit Kühl- und Heizraten von  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  durchgeführt. Ausschläge der Kurven nach oben sind endotherme, Ausschläge nach unten exotherme Vorgänge.

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [ $^\circ\text{C}$ ] der flüssigkristallinen Dendrimer 1–3. Phasenumwandlungsenthalpien [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] sind in Klammern angegeben.

Dendri-	$M$	Klär-	Phasenübergänge [a]	1. Kühlungscyclus
mer	[kDa]	punkt	2. Heizzyklus	
		[ $^\circ\text{C}$ ]		
1	1.520	68	g-58 $\text{D}_1$ 41 (0.35) $\text{D}_2$ 62 (6.02) i	i 52 $\text{D}_2$ 36 $\text{D}_1$ –60 g
2	3.262	199	g-58 $\text{D}_1$ 31 (5.52) $\text{D}_2$ 181 (28.5) i	i 173 $\text{D}_2$ 20 $\text{D}_1$ –65 g
3	6.745	209	g-52 $\text{D}$ 191 (69.9) i	i 164 $\text{D}$ –53 g

[a] g: Glas,  $\text{D}_1$ : discotische Mesophase bei tiefer Temperatur (**1** und **2**),  $\text{D}_2$ : discotische Mesophase bei höherer Temperatur (**1** und **2**),  $\text{D}$ : discotische Mesophase (**3**), i: isotrope Phase.

Dendrimer **1** bildet doppelbrechende Muster unregelmäßiger Struktur und homöotrop ausgerichtete Bereiche, die wie sechs-zackige Sterne aussehen. Eine scharfe konoskopische Abbildung eines homöotropen Bereichs (kleines Bild in Abb. 2 oben) zeigt, daß das Material uniaxial positiv ist. Diese Beobachtung steht in Einklang damit, daß die Normalen der Arenringe im Durchschnitt parallel zur optischen Achse orientiert sind. Es ist interessant, daß diese makroskopisch orientierten Domänen auf unbehandeltem Glas spontan ohne Anwendung von Scherkräften oder anderen äußeren Krafteinwirkungen erscheinen.<sup>[19]</sup>

Das Dendrimer zweiter Generation, **2**, zeigt doppelbrechende Texturen, die wie zerbrochene Fächer aussehen, und **3**, ein Dendrimer dritter Generation, weist zwei unterschiedliche Merkmale auf (Abb. 2 Mitte bzw. unten). Doppelbrechende, faserförmige Bündel machen den Hauptteil der beobachtbaren Fläche von **3** aus. In bestimmten Bereichen erscheinen außergewöhnliche, homöotrop orientierte, dendritische, hexagonale Muster, die wie Schneeflocken aussehen. Diese Domänen sind nicht kristalline Festkörper, da sie bei Scherung fließen. Hier sind rheologische Untersuchungen erforderlich, um die Fluideigenschaften der LC-Phasen vollständig zu charakterisieren. Erste Untersuchungen der nächsthöheren Generation (46mer) lassen erkennen, daß diese amorph ist.<sup>[18]</sup>

Weitwinkel-Röntgenbeugungsdiagramme von den  $\text{D}_1$ -Phasen von **1** und **2**<sup>[19]</sup> sowie der  $\text{D}$ -Phase bei Raumtemperatur von **3** zeigt Abbildung 3. Die beobachteten Reflexe können anhand einer hexagonalen Elementarzelle indiziert werden ( $a = 26.95\text{ \AA}$ ,  $39.80\text{ \AA}$  bzw.  $41.65\text{ \AA}$  (Tabelle 2)). Diese Gitterkonstanten stimmen mit den Abmessungen von **1**–**3** überein, die mit Molecular Modeling berechnet wurden (siehe unten). Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Bragg-Reflexen ist sehr gut für **1** und **2**, aber gering für **3**, so daß hier

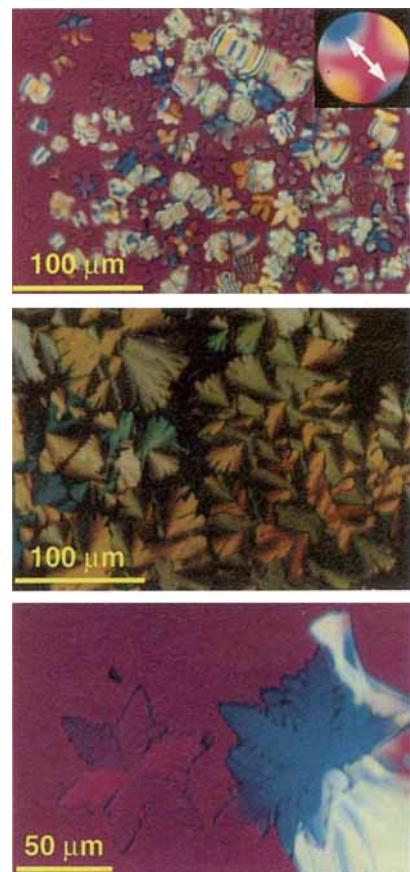


Abb. 2. Mikroskopaufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren von **1** bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$  (oben), **2** bei  $196\text{ }^\circ\text{C}$  (Mitte) und **3** bei  $197\text{ }^\circ\text{C}$  (unten). Alle Abbildungen stammen von Proben, die auf un behandelten Glasträgern (nur Probe 3 wurde zusätzlich mit Glas abgedeckt) langsam aus der isotropen Schmelze abgekühlt wurden. Das kleine Bild oben rechts zeigt eine konoskopische Aufnahme einer homöotrop orientierten Domäne mit einer  $\lambda/4$ -Platte. Der Pfeil deutet die Richtung der Platte an.

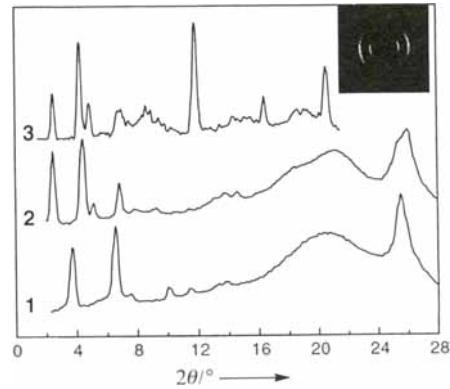


Abb. 3. Weitwinkel-Röntgenbeugungsaufnahmen der Dendrimer **1**–**3** bei Raumtemperatur mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Das eingesetzte Bild zeigt die Laue-Aufnahme einer Faser von **1**, die aus der Schmelze gezogen wurde, wobei die Längsachse der Faser senkrecht steht.

zusätzliche Daten erforderlich sind, um das Vorliegen einer niedrigeren Symmetrie auszuschließen.<sup>[20]</sup>

Die Schärfe des Diffraktogramms von **3** weist auf einen bemerkenswert hohen Ordnungsgrad hin. Die Diffraktogramme von **1** und **2** enthalten dagegen breite Reflexe mit  $d$ -Werten von fast  $3.5\text{ \AA}$ . Diese Werte entsprechen den typischen van-der-Waals-Abständen aromatischer Moleküle, die senkrecht zum

Tabelle 2. Bragg-Reflexe sowie die entsprechenden berechneten und beobachteten *d*-Werte [Å].

<i>hkl</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
	beob. [a] ber. [b] <i>a</i> = 26.95 Å	beob. [a] ber. [b] <i>a</i> = 39.80 Å	beob. [a] ber. [b] <i>a</i> = 41.65 Å
100	23.70	23.34	35.26
110	13.50	13.48	36.07
200	11.67	11.67	20.82
210	8.73	8.82	18.17
300	7.68	7.78	18.04
220	6.70	6.74	12.74 br
310	6.38	6.47	13.63
		11.22	12.02
			10.13 br
			10.41
			10.00

[a] Alle Daten wurden bei Raumtemperatur mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung aufgenommen.

[b] Den Berechnungen wurde eine hexagonale Elementarzelle zugrundegelegt.

π-System gestapelt sind. Nach Molecular Modeling können **1** und **2** völlig planar sein, ohne ungünstige, nichtbindende Kontakte zu erfahren, die die Moleküle in eine globuläre Form zwingen würden.<sup>[21]</sup> Sowohl für **1** als auch für **2** beträgt der Anteil der hexagonalen Elementarzelle (*c*-Achse 3.5 Å), der vom Molekül eingenommen wird, etwa 0.6, ein für Flüssigkeiten typischer Wert. Im Falle von **3** ergibt Molecular Modeling, daß eine vollständig planare Konformation nicht möglich ist. Man sollte deshalb erwarten, daß die *c*-Achse verlängert ist, damit das Mesogen mit erhöhter Dicke Platz findet. Im Diffraktogramm werden breite Reflexe mit *d*-Werten von 4.3 (schwach) und 7.5 Å (stark) beobachtet. Eine Elementarzelle mit einer *c*-Achse von 4.3 Å wäre viel zu klein, um auch nur ein einziges Molekül unterzubringen; das van-der-Waals-Volumen eines Moleküls **3** entspräche 93% einer solchen Zelle, aber nur 53% der Elementarzelle mit einer *c*-Achse von 7.45 Å. Diese Berechnung läßt den Schluß zu, daß sich die *c*-Achse verlängert, um die nichtplanare Struktur in der Elementarzelle unterzubringen. Obwohl die Röntgenbeugungsdaten eine Indizierung mit einer hexagonalen Zelle zulassen, können wir derzeit die Möglichkeit einer Elementarzelle mit niedrigerer Symmetrie, wie einer orthorhomatischen oder monoklinen, nicht ausschließen. Hochaufgelöste Röntgenbeugungsdaten von orientierten Fasern sollten helfen, dieses Problem aufzuklären. Erste Beugungsdaten einer Faser von **1**, die aus der Schmelze gezogen wurde, deuten darauf hin, daß sich die kolumnare Achse entlang der Faserrichtung ausrichtet (Laue-Aufnahme, kleines Bild in Abb. 3).

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß drei Generationen von Phenylacetylen-Tridendronen, die an ihrer Peripherie mit Isophthalsäure-bis-(2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethyl)-estern functionalisiert sind, flüssigkristalline Phasen bilden. Der Existenzbereich der Mesophasen ist sehr groß (ca. 250 K für **2** und **3**). Optische Mikroskopie sowie Röntgendiffraktometrie lieferten Befunde, die die Annahme einer hexagonalen, kolumnaren discotischen Phase stützen. Diese Verbindungen zeigen einen faszinierenden Zusammenhang zwischen der Morphologie der Moleküle und der makroskopischen Organisation. Weitere Untersuchungen, die die Ursache der Phasenübergänge mit niedriger Enthalpie für **1** und **2** erforschen, werden zur Zeit durchgeführt. Ferner studieren wir den Effekt, den eine unsymmetrische Substitution an der Peripherie auf das Verhalten der Mesophase hat, um zu verstehen, welche Faktoren die Organisation der Phenylacetylendendrimere bestimmen. In diesem Zusammenhang interessieren wir uns für die Präparation von kolumnaren flüssigkristallinen Phasen niedriger Symmetrie.

Eingegangen am 31. Januar 1997 [Z 10062]

**Stichworte:** Dendrimere · Flüssigkristalle · Selbstorganisation · Überstruktur

- [1] Aktuelle Übersichten: a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, 1996;
- b) J. M. Fréchet, C. J. Hawker, I. Gitsov, J. W. Leon, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1996**, A33, 1399–1425; c) D. A. Tomalia, P. R. Dvornic, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 221–235.
- [2] J. S. Moore, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 798–805.
- [3] a) C. J. Hawker, K. L. Wooly, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4375–4376; b) A. M. Naylor, W. A. Goddard III, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, *ibid.* **1989**, 111, 2339–2341; c) D. Farin, D. Avnir, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1409–1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1379–1380.
- [4] Ein hyperverzweigtes Polymer ist ein dendritisches Makromolekül, das durch einstufige Polymerisation eines Monomers AB<sub>x</sub> (x ≥ 2) synthetisiert wurde.
- [5] Y. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4947–4948.
- [6] a) V. Percec, M. Kawasumi, *Macromolecules* **1992**, 25, 3843–3850; b) V. Percec, P. Chu, *ibid.* **1994**, 27, 4441–4453.
- [7] V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11441–11454.
- [8] a) S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, A. M. Muzaferov, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 1–12; b) K. Lorenz, D. Holter, B. Stuhn, R. Mühlaupt, H. Frey, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 414–416; c) U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1941–1943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1858–1861.
- [9] V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9855–9866, zit. Lit.
- [10] T. Plesniy, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, U. Nütz, S. Diele, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 185–190.
- [11] a) Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4537–4550; b) T. Kawaguchi, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *ibid.* **1995**, 117, 2159–2165.
- [12] Unter „intrinsisch mesogen“ verstehen wir, daß flüssigkristallines Verhalten die Eigenschaft eines Moleküls ist und nicht die Folge der Aggregation mesogener Monomere.
- [13] C. F. van Nostrum, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 1027–1030.
- [14] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010–1013; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638–7647; c) K. L. Wooly, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 1059–1076; d) T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 346–349; e) E. W. Kwock, T. M. Miller, T. X. Neenan, *ibid.* **1991**, 3, 775–777; f) T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1018–1025; g) J. S. Moore, Z. Xu, *Macromolecules* **1991**, 24, 5893–5894.
- [15] K. L. Walker, M. S. Kahr, C. L. Wilkins, Z. Xu, J. S. Moore, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994**, 5, 731–739.
- [16] Eine ausführliche Beschreibung der Synthese ist in Vorbereitung.
- [17] Die Enthalpie des Übergangs zur isotropen Schmelze beträgt bei anderen discotischen Mesogenen 0.8 bis 20.1 kJ mol<sup>-1</sup>: a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadasiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471–480; b) C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthete, *J. Phys. (Paris), Colloq. C3* **1979**, 40, 17–21; c) J. Billard, J. C. Dubois, H. H. Tihn, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 2, 535–540.
- [18] Erste Mikroskopaufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren von Proben der vierter Generation (46mer) zeigen anfangs eine doppelbrechende Textur und beim Erhitzen einen Klärpunkt; beim Abkühlen ist bis hin zu Raumtemperatur keine doppelbrechende Textur sichtbar. Die anfängliche Doppelbrechung könnte durch mechanischen Streß in der Probe verursacht werden. DSC-Experimente zeigen keine beobachtbaren Phasenumwandlungen. Röntgendiffraktometrie lediglich Merkmale einer amorphen Probe. Dieses Verhalten sollte als vorläufig angesehen werden, da MALDI-Massenspektrometrie auf erhebliche Anteile einer defekten dendritischen Spezies hinweist, die das Entstehen einer Mesophase möglicherweise beeinflußt.
- [19] Während Verbindung **2** einen Phasenübergang bei etwa 30 °C aufweist, ist es unwahrscheinlich, daß das Röntgendiffraktogramm von zwei Phasen erzeugt wird. Das DSC-Experiment zeigt, daß eine Probe von **2** beim Erhitzen auf Temperaturen über Raumtemperatur diesen Phasenübergang erleidet, obwohl das Röntgendiffraktogramm von der D<sub>1</sub>-Phase stammt.
- [20] Ursprünglich haben wir D<sub>1</sub> (**1** und **2**) und D (**3**) den geordneten hexagonalen discotischen Phasen zugeordnet (D<sub>ho</sub>) und D<sub>2</sub> der ungeordneten hexagonalen discotischen Phase (D<sub>hd</sub>). Röntgendiffraktogramme der D<sub>2</sub>-Phase sind erforderlich, um diese Zuordnung zu überprüfen. C. Destrade, H. H. Tihn, H. Gasparoux, J. Malthete, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 71, 111–135.
- [21] Das Molecular Modeling wurde auf einer Silicon-Graphics-Indigo-Workstation mit den Software-Paketen Quanta und Cerius<sup>2</sup> von MSI durchgeführt.