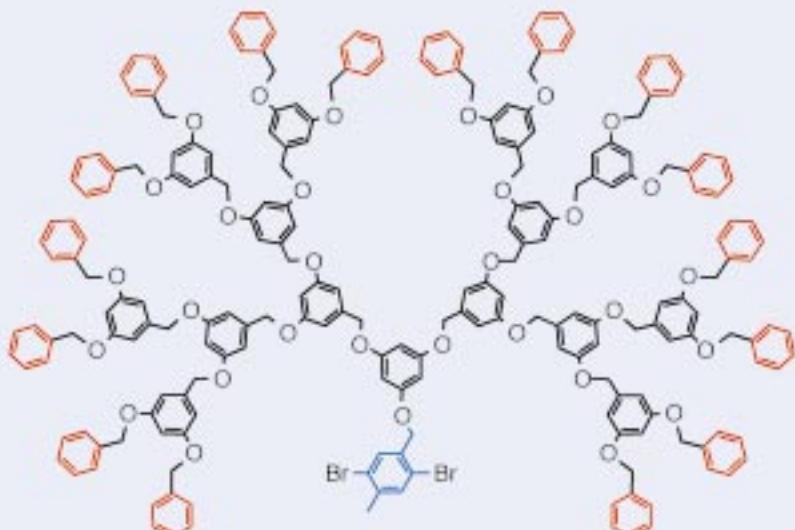


# SPC

Suzuki-Polykondensation

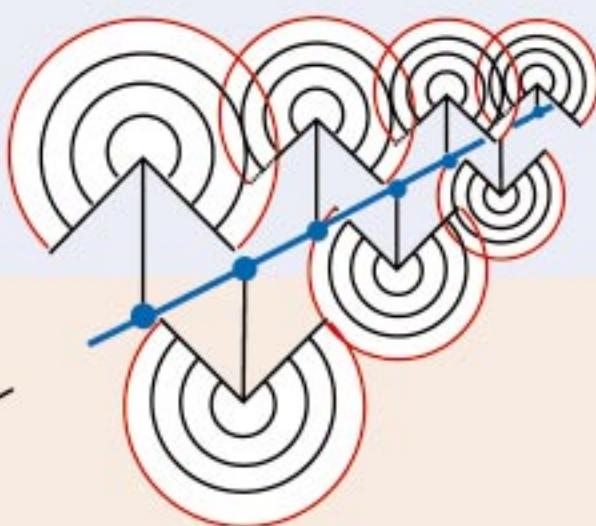


+



[Pd]

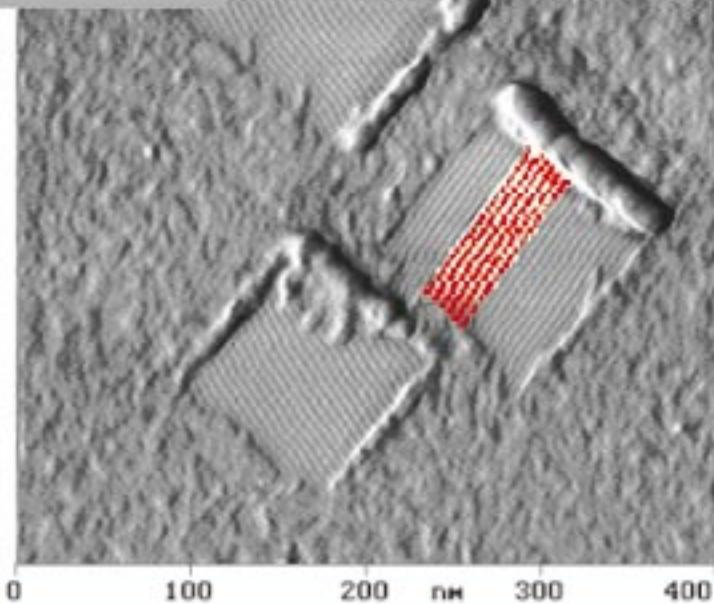
## Nanoobjekte



**ANGEWANDTE**  
CHEMIE © WILEY-VCH

# SFM

Rasterkraftmikroskopie



# Dendronisierte Polymere: Synthese, Charakterisierung, Grenzflächenverhalten und Manipulation

A. Dieter Schlüter\* und Jürgen P. Rabe\*

*Gerhard Wegner zum 60. Geburtstag gewidmet*

Dendrimere gehören zu den derzeit am intensivsten bearbeiteten Verbindungsklassen. Dies hängt mit ihrer außergewöhnlichen Struktur zusammen, die man als einen Urwald aus ineinander verschlungenem Astwerk beschreiben kann, in dem es gewundene Pfade zu süßen Früchten und leuchtenden Blüten gibt, auf denen man aber auch in das Dickicht hinein und wieder hinaus in die Freiheit gelangen kann. Weniger lyrisch ausgedrückt stehen das Dickicht für regelmäßig verzweigte, dicht gepackte Strukturen; die Pfade für Hohlräume, die nicht durch zurückgefaltete Astfragmente, sondern mit Solvens ausgefüllt sind; die Früchte und Blüten für photochemisch, elektrochemisch oder synthetisch-chemisch adressierbare Einheiten, katalytisch aktive Stellen etc. und das Hinein-und-heraus für Transportvorgänge. Im mathematischen Sinne sind Dendrimere von einer Grenzfläche umhüllt, die defi-

niert, was Innen und Außen ist. Diese Umhüllende hat bei prall gefüllten Pfaden Kugelgestalt, ansonsten sind Dendrimere eher amöbenähnlich abgeflacht, was insbesondere dann ausgeprägt ist, wenn sie in Wechselwirkung mit einer Oberfläche stehen. Die hohe Beladung mit funktionellen Gruppen, die Ausdehnung dieser Verbindungen bis in den Bereich mehrerer Nanometer, die Existenz einer nutzbaren „Oberfläche“ und die Transportmöglichkeiten in und mit ihnen machen Dendrimere interessant für vielfältige Anwendungen. Dieser Aufsatz beschreibt, wie das Bauprinzip der Dendrimere in Kombination mit der Polymersynthese genutzt werden kann, um von sphärischen oder abgeflacht-sphärischen Strukturen zu solchen mit zylindrischer Gestalt (Umhüllenden) zu gelangen. Der gestaltgebende Einfluss dendritischer Substituenten kann dabei soweit getrieben werden, dass Nanoobjekte mit zylin-

drischer Form entstehen. Hierdurch wird nicht nur das Anwendungsspektrum der Dendrimere erheblich erweitert, sondern es werden auch neue Perspektiven für die Supramolekulare Chemie und die Polymerchemie eröffnet. Bedingt durch die schiere Größe der beschriebenen Objekte und die Komplexität der mit ihrer Gestalt zusammenhängenden Eigenschaften muss die Forschung auf dem Gebiet der dendronisierten Polymere interdisziplinär angelegt sein. Der vorliegende Beitrag geht daher neben der Synthese auch intensiv auf die Charakterisierung dieser Stoffklasse und ihr Verhalten in Substanz sowie an Grenzflächen ein. Darüber hinaus werden potentielle Anwendungen aufgezeigt.

**Stichwörter:** Dendrimere • Grenzschichten • Kraftmikroskopie • Nanostrukturen • Polykondensationen

## 1. Einleitung

Beinahe alle heute bekannten Dendrimere<sup>[1]</sup> haben im Inneren Kerne mit wenigen funktionellen Gruppen, an die die

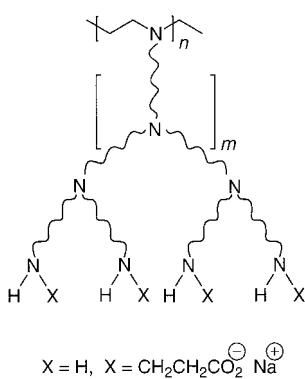
entsprechende Zahl von Dendronen (dendritische Äste) geknüpft sind. Da es sich bei diesen Kernen um kleine, fast punktförmige Moleküle handelt, kommt es zu einer beträchtlichen sterischen Überfrachtung rund um den Kern. Diese Überfrachtung ist ein herausragendes Strukturmerkmal und hat dazu geführt, Dendrimere – insbesondere solche höherer Generation – als molekulare Schachtern oder Container<sup>[2]</sup> zu betrachten sowie als Verbindungen mit sphärischer Gestalt, denen eine „Oberfläche“ zugeordnet werden kann. Dieser Begriff sollte jedoch eher mit Vorsicht verwendet werden. Die Entdeckung dendritischer Makromoleküle vor etwa 20 Jahren setzte nahezu explosionsartig Forschungsaktivitäten in Gang, und viele Fragestellungen bezüglich Synthese, Analyse und Anwendung wurden bearbeitet.<sup>[1]</sup> Sogar industriell anwendbare Synthesen wurden entwickelt.<sup>[3]</sup> Dieser stürmische Pro-

[\*] Prof. Dr. A. D. Schlüter  
Freie Universität Berlin  
Institut für Chemie/Organische Chemie  
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49)30-838-53357  
E-mail: adschlue@chemie.fu-berlin.de  
  
Prof. Dr. J. P. Rabe  
Humboldt-Universität zu Berlin  
Institut für Physik  
Invalidenstraße 110, 10115 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49)30-2093-7632  
E-mail: rabe@physik.hu-berlin.de

zess vollzog sich allerdings fast ausschließlich auf dem Gebiet von Dendrimeren mit kleinen Kernen, trotz eines US-Patents mit dem Titel „Rod-like Dendrimers“ (Stabförmige Dendrimeren) von Tomalia und Kirchhoff aus dem Jahr 1987.<sup>[4]</sup> Diese haben, wie Verbindung **1**, einen polymeren Kern und wurden für die Herstellung molekularer Verbundstoffe und die Modifizierung der Kristallinität polymerer Materialien entwickelt.<sup>[4]</sup> Erst einige Jahre später datieren die ersten (publizierten) Schritte zu solchen Dendrimeren.<sup>[5]</sup> Es ist einsichtig, dass diese Verbindungen Dendrimere mit punktförmigen Kernen nicht nur unter strukturellen Gesichtspunkten ergänzen, sondern gerade auf Grund der strukturellen Unterschiede einzigartige Eigenschaften aufweisen sollten (Abschnitte 4 und 5). Eine naheliegende Ursache für die verzögerte Entwicklung auf dem Gebiet dendritischer Polymere könnte sein, dass die Synthese sphärischer Dendrimere

Dieser Aufsatz soll zeigen, dass die mit dendronisierten Polymeren verbundenen Synthese- und Analyseprobleme nicht sehr viel komplexer sind als diejenigen bei Dendrimeren mit punktförmigem Kern und dass diese Schwierigkeiten überwindbar sind. Es wird der Versuch unternommen, ein umfassendes Bild dessen zu zeichnen, was auf dem Gebiet der Dendrimere mit polymerem Kern erreicht worden ist, wobei besonderes Gewicht auf Fragestellungen der Synthese, Probleme der exakten Molmassenbestimmung und schließlich das Aggregationsverhalten dieser faszinierenden Makromoleküle sowohl in Substanz als auch an festen und flüssigen Grenzflächen gelegt wird. Zunächst wird in einem kurzen Abschnitt der Frage nachgegangen, warum dendronisierte Polymere eine Herausforderung für den Forscher sind und wo die Naturwissenschaften aus diesen ungewöhnlichen Molekülen Nutzen ziehen könnten.

Die hier behandelten Makromoleküle können entweder als Dendrimere mit polymerem Kern betrachtet werden oder alternativ als dendronisierte Polymere (Polymere mit angehängten Dendronen), je nachdem, ob man sich auf den Standpunkt des Organikers oder des Polymerchemikers stellt (Abbildung 1). Die erste Beschreibung ist etwas missver-



zunächst als ein angemesseneres und vielleicht auch wichtigeres Ziel erachtet wurden. Ein weiterer Grund mag in der Zurückhaltung liegen, Arbeiten auf einem scheinbar komplexeren Gebiet als den sphärischen Dendrimeren zu beginnen, wo Chemiker bereits mit großen Schwierigkeiten bei Synthese und Analyse konfrontiert sind.<sup>[6]</sup> Der zunehmenden Zahl an Veröffentlichungen nach zu urteilen wandelt sich diese Ansicht jedoch zurzeit.

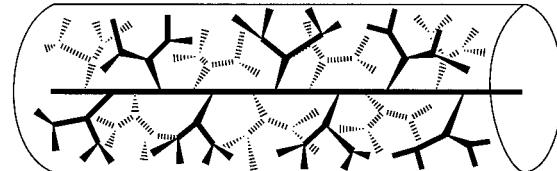


Abbildung 1. Modell eines dendronisierten Polymers, dessen dendritische Schicht um das Rückgrat so dicht gepackt ist, dass sich das Rückgrat ausstreckt und ein molekularer Zylinder mit einer „Oberfläche“ entsteht.

**A. Dieter Schläter**, geboren 1952, studierte Chemie an der LMU München und promovierte dort 1984 bei Prof. G. Szejmies mit einer Arbeit zur Benzvalenchemie. Nach Postdoktoranden-Aufenthalten bei Prof. K. P. C. Vollhardt (UC Berkeley) und Prof. W. J. Feast (University of Durham, England) übernahm er 1986 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, in der Abteilung von Prof. G. Wegner die Leitung der Forschungsgruppe „Polymersynthese“. 1991 wurde er an der Universität Mainz im Fach Organische Chemie habilitiert und für seine Habilitationsarbeit mit dem Dozentenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie ausgezeichnet. Kurz danach übernahm er eine C3-Professur für Polymerchemie am Polymerinstitut der Universität Karlsruhe, bevor er Anfang 1992 den Ruf auf einen Lehrstuhl für Organische Chemie an der FU Berlin annahm, wo er seitdem tätig ist. 1998 wurden seine Arbeiten mit dem „Steinhofer-Preis“ der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Freiburg ausgezeichnet.



A. D. Schläter



J. P. Rabe

**Jürgen P. Rabe**, geboren 1955, studierte Physik und Mathematik an der RWTH Aachen und schrieb seine Diplomarbeit bei Prof. P. Grosse. 1984 promovierte er in Biophysik an der TU München bei Prof. E. Sackmann mit einer Arbeit zur Grenzflächenoptik von Lipidschichten. Als Postdoktorand am IBM Research Center in San Jose (USA) beschäftigte er sich mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) von ultradünnen organischen Schichten. 1986 ging er ans Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz zu Prof. G. Wegner. 1993 habilitierte er in Physikalischer Chemie und wurde Professor an der Universität Mainz, 1994 nahm er einen Lehrstuhl für die Physik von Makromolekülen am Institut für Physik der Humboldt-Universität Berlin an, wo er gegenwärtig Dekan der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät I ist. Seine Forschungsinteressen umfassen Struktur, Dynamik und Materialeigenschaften von makromolekularen Nanostrukturen, Einzelmolekülspektroskopie, molekulare Elektronik und Rastermikroskopie.

ständlich, weil Dendrimere normalerweise als monodispers betrachtet werden (was sie allerdings nicht wirklich sind<sup>[6]</sup>), während dendronisierte Polymere intrinsisch polydispers sind. Bestenfalls kann der polymere Kern eine enge Molmassenverteilung haben. Nicht berücksichtigt werden hier Polymere, die Dendronen nicht an jeder Wiederholungseinheit tragen, sondern z.B. nur an den beiden Enden,<sup>[7]</sup> ebenso wie Arbeiten zu Oberflächenbeschichtungen mit Dendronen oder hochverzweigten Molekülen.<sup>[8]</sup> Auf Dendrimere mit punktförmigem Kern wird nur knapp Bezug genommen. Der Leser sei auf entsprechende Übersichtsartikel und Monographien verwiesen.<sup>[1, 9]</sup> Dendronisierte Polymere wurden bereits in einer kurzen<sup>[10]</sup> und einer ausführlicheren Übersicht<sup>[11]</sup> behandelt. Der vorliegende Aufsatz behandelt alle wichtigen Entwicklungen, die bezüglich Synthese und Charakterisierung auf diesem sich schnell entwickelnden Gebiet unterdessen vonstatten gegangen sind. Versuche, Polymerketten durch Anbringen von flexiblen, linearen Oligomeren an jede Wiederholungseinheit zu versteifen, konnten aus Platzgründen nicht mit aufgenommen werden.<sup>[12]</sup>

## 2. Was sind dendronisierte Polymere, und wofür sind sie gut?

Dendronisierte Polymere zählen formal zu den Kammpolymeren,<sup>[13]</sup> wobei die Dendronen die Zähne des Kamms darstellen. Was macht sie nun so einzigartig, dass man sie in der Regel nicht als solche bezeichnet? Es ist vor allem das komplexe Zusammenspiel zwischen der Größe der Dendronen, ihrem Abstand voneinander, der Flexibilität oder Rigidität des Rückgrats und weiteren Wechselwirkungen (z.B. Dendron/Dendron, Dendron/Rückgrat oder Lösungsmittel/Dendron). Diese Faktoren führen dazu, dass es zu einer langsameren Erniedrigung der Dichte von innen nach außen kommt als in normalen Kammpolymeren, wo die Zähne aus linearen Ketten bestehen.<sup>[14]</sup> Dieses ungewöhnliche Dichteprofil kann zu neuen und faszinierenden Eigenschaften von ansonsten konventionellen Polymeren führen. Betrachten wir als ersten Aspekt die Abhängigkeit der Gestalt eines Polymers von seiner Substitution mit Dendronen. So kann ein konventionelles Polymerrückgrat wie das von Polyacrylat oder Polystyrol in Abhängigkeit von Struktur, Größe und Packungsdichte der Dendronen entlang des Rückgrats alle möglichen Konformationen von statistisch-geknäult bis gestreckt-linear annehmen: Ein flexibles, (gekochten!) Spaghetti ähnliches Polymer kann allein durch entsprechende Substitution mit großen Dendronen in ein steifes Stäbchen (d.h., es hat einen hohen Biegemodul) überführt werden. Diese Versteifung des Rückgrats wird durch die sterische Abstoßung der angeknüpften Dendronen hervorgerufen, was man als Gestaltkontrolle durch Implementierung sterischer Spannung bezeichnen kann. In diesem Sinne kann sterische Spannung mit Wasserstoffbrückenbindung und  $\pi,\pi$ -Wechselwirkung als den gestaltbestimmenden Faktoren in Proteinen oder DNA verglichen werden. Im Extremfall, der in Abschnitt 5 beschrieben wird, ist die Dendronenschicht um das polymere Rückgrat so dicht, dass das Makromolekül zu einem

molekularen Zylinder mit definierten Dimensionen wird. Seine Länge ist durch den Polymerisationsgrad vorgegeben, und sein Durchmesser entspricht etwa der doppelten Dendronausdehnung.

Bisher war der Aspekt der Minimierung sterischer Abstoßung durch gegenseitiges Ausweichen benachbarter Dendronen hervorgehoben worden. Dendronisierte Polymere können jedoch auch so entworfen werden, dass die Gestaltkontrolle durch anziehende Wechselwirkungen zwischen den Dendronen erfolgt. Das erfordert zwei Besonderheiten: a) Dendronen mit mesogenen Eigenschaften und b) ihre lockere Anknüpfung an das Rückgrat, so dass ihnen genug Platz bleibt, um sich optimal zu packen. Diese über die mesogenen Eigenschaften der Dendronen gesteuerte Gestaltkontrolle kann zu hochgeordneten Strukturen in der Festphase führen, wie in Abschnitt 4 beschrieben wird.

Kommen wir zurück zu den starren Polymeren mit dicht gepackter dendritischer Schicht rund um das Rückgrat. Welche Bedeutung haben solche zylindrischen Objekte? Zwei Aspekte, die einem hier sofort in den Sinn kommen, sind Steifheit und Oberfläche. Anders als bei konventionellen Polymeren liegen die Durchmesser hier im Nanometer- und nicht im Ångström-Bereich. Als Konsequenz dessen ist die Steifheit so groß, dass die Persistenzlänge einer einzelnen Kette nicht mehr bei etwa 10 nm liegt, sondern 50 nm überschreiten kann. Dementsprechend können hohe Biegemodulen erwartet werden, und das, obwohl die Polymere immer noch einzelsträngig sind. Damit sind dendritische Stäbchen potentiell als Bauteile im nm-Bereich nutzbar, ähnlich den Sperrholzteilen, aus denen der Architekt Betongießformen für Häuser oder Brücken baut. Erste Schritte in diese Richtung wären die Isolierung einzelner Stäbchen, die Bestimmung ihrer Größen und die Anwendung einer Methode, um sie zu bewegen. Entwicklungen in diesem Bereich werden in Abschnitt 5 diskutiert; sie beschränken sich bislang auf die Adsorption individueller Moleküle auf atomar glatten Oberflächen. Der erwartete hohe Biegemodul sollte zu einer beispiellosen Tendenz dieser Polymere führen, ausgedehnte, geordnete zweidimensionale Strukturen zu bilden, in denen sie parallel angeordnet sind wie die Baumstämme eines Floßes – mit dem einzigen Unterschied, dass die dendritischen „Stämme“ eine Längenverteilung haben. Große, parallel orientierte Oberflächenanordnungen im nm-Bereich sind für eine Reihe von Anwendungen von Bedeutung, z.B. als Polarisatoren, polarisierte Emitter oder für die Oberflächenorientierung in Flüssigkristall-Displays.

Apropos Baumstämme und Zylinderoberfläche: Diese Begriffe legen auch den Gedanken nahe, dendritische Stäbchen als Trägermaterialien mit definierter Krümmung zu verwenden, an die katalytisch aktive Spezies gehetet werden könnten. In gewisser Weise überbrücken Zylinder der hier diskutierten Größe die Lücke zwischen homogener und heterogener Katalyse. Sie könnten die jeweiligen Vorteile miteinander verbinden. Das Aufbringen von katalytisch aktiven Spezies auf die Oberfläche in mehr oder weniger konstanten Abständen könnte zu Katalysatoren führen, die sich z.B. für Anwendungen in Durchflussreaktoren eignen. Mit Übergangsmetallkomplexen ausgestattete sphärische Dendrimere wurden hier bereits erfolgreich eingesetzt.<sup>[15]</sup>

Dendritische Stäbchen und Biowissenschaften: Der Hinweis darauf, dass auch das Tabakmosaikvirus zylindrische Gestalt<sup>[16]</sup> aufweist, klingt zunächst wie ein etwas bemühter Versuch, hier eine Verbindung herzustellen. Nichtsdestoweniger mag diese auffallende Ähnlichkeit den Anstoß geben, über die biologische Bedeutung dendritischer Stäbchen und ihrer Derivate nachzudenken.

In Abschnitt 5.2. beschreiben wir erste Schritte auf dem Weg zu einer weiteren wichtigen Anwendung dendritischer Zylinder. Gängige Amphiphile wie Dodecylsulfonat können Micellen, Doppelschichten und weitere interessante und sogar kommerziell wichtige supramolekulare Aggregate bilden.<sup>[17]</sup> Diese Amphiphile sind normalerweise einige nm lang und haben Durchmesser von wenigen Å. Könnte man die Oberflächen der dendronisierten Polymere mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Block dekorieren, die quer zum Rückgrat segregieren, erhielte man sehr große Amphiphile, was zu einem Größensprung der entsprechenden Aggregate führen könnte. Wäre es alternativ möglich, die Bereiche nicht quer, sondern längs der Hauptachse anzutragen, so hätten die resultierenden Amphiphile die einzigartige Polaritätsverteilung einiger Ionenkanal-Membranproteine und könnten dazu dienen, als Beschichtung die Oberflächenpolaritäten umzukehren, oder auch für verschiedene Anwendungen in der Kolloidchemie geeignet sein.

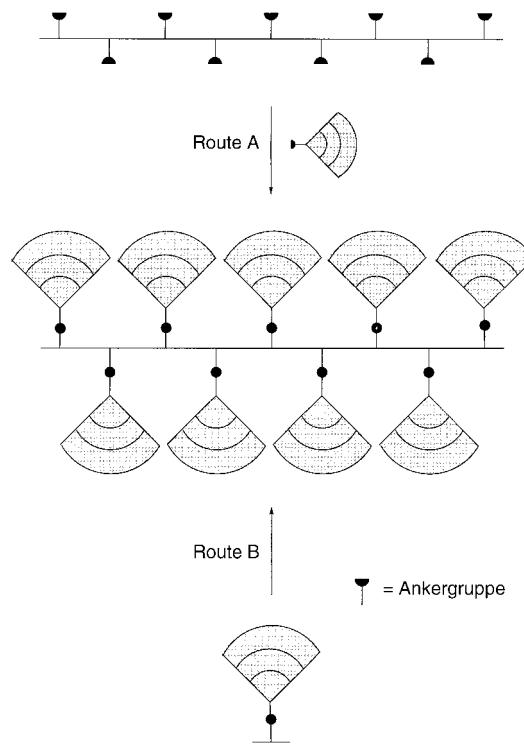
Schließlich sollten auch noch Aspekte der Synthese und Strukturanalyse erwähnt werden. Bevor man in die eingangs beschriebenen, aufregenden Gebiete vordringen kann, müssen die dendronisierten Polymere synthetisiert und ausreichend charakterisiert werden, und zwar sowohl unter Gesichtspunkten der Organischen als auch der Polymerchemie. Ohne ins Detail zu gehen bestehen die wichtigsten Syntheseprobleme in a) sterischer Hinderung und folglich unvollständigen Reaktionen; b) autokatalytischer Zersetzung empfindlicher Dendronen wegen ihrer außergewöhnlich hohen Dichte an funktionellen Gruppen; c) hohen Molmassen und manchmal auch großen Molmassenunterschieden der Reaktanden, was es erschwert, stöchiometrisch korrekt zu arbeiten; und d) der Reinigung hochmolekularer Reaktanden. Mögen diese Probleme auch eher trivial erscheinen, so kann ihr Zusammenspiel in der Realität eine kontrollierte Synthese zu einer echten Herausforderung werden lassen. Dazu kommt, dass die Größe der beteiligten Moleküle das zur Charakterisierung in der Organischen Chemie eingesetzte klassische Handwerkszeug stumpf werden lässt. Zusätzliche Methoden wie die Kleinwinkelneutronenstreuung (small-angle neutron scattering, SANS), Rasterkraftmikroskopie (scanning force microscopy, SFM), Röntgenbeugung oder die matrixunterstützte Laserdesorptions/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) müssen hier zusätzlich angewendet werden, um Strukturvorschläge sicher zu belegen.

### 3. Synthese

#### 3.1. Allgemeine Betrachtung

Es stehen zwei prinzipiell unterschiedliche Syntheserouten für dendronisierte Polymere zur Verfügung (Schema 1). Die erste geht von dem Polymer aus, das später den Kern des

Dendrimers bildet wird. An die Ankergruppen dieses Polymers wird – entweder divergent oder konvergent – eine dichte Sequenz von Dendronen geheftet (polymeranaloge Route, Route A). Der zweite Weg geht von Monomeren aus, die bereits Dendronen tragen; das Produkt erhält man durch Polymerisation oder Polykondensation (Makromonomeroute, Route B). Die intrinsischen Probleme beider Wege verschärfen sich umso mehr, je sterisch anspruchsvoller die Dendronen werden. Ein offensichtliches Problem der Route A ist, eine komplette Besetzung der Ankergruppen des



Schema 1. Die beiden Routen (A und B) zu dendronisierten Polymeren. Die dargestellten Dendronen sind dritter Generation (G3).

Rückgrats mit Dendronen zu erzielen. Auch wenn hoch effiziente Kupplungsreaktionen angewendet werden können, wird oft ein großer Überschuss an Dendron benötigt, damit die Reaktion vollständig abläuft. Dieser Überschuss wiederum erschwert die Reinigung des Produkts. Sollen große Dendronen angeheftet werden, kommen zusätzlich sterische Probleme ins Spiel: a) Das Abschirmen noch freier Ankergruppen des Rückgrats durch bereits in Nachbarschaft befestigte Dendronen und b) die Konformation der Dendronen, die quasi zu einer Selbstabschirmung von deren funktionellen Gruppen führen kann, mit denen sie angeheftet werden sollen. Beide Faktoren verlangsamen die Anknüpfung, wenn sie sie nicht sogar ganz verhindern. Diese Verlangsamung kann Nebenreaktionen begünstigen, die nicht nur die Ausgangsdendronen oder das Lösungsmittel betreffen, sondern auch bereits angeknüpfte Dendronen.

Auch die mit Route B verbundenen Probleme haben etwas mit sterischer Hinderung zu tun. Der kritische Punkt ist hier der Platzbedarf sowohl des Monomers als auch des Kettenendes. Nur wenn die sterische Hinderung nicht zu groß ist,

wird das Monomer mit dem Kettenende reagieren. Andernfalls läuft der Prozess verlangsamt ab oder wird ganz verhindert. Dies kann, abhängig vom verwendeten Typ der Polymerreaktion, zur Terminierung des reaktiven Kettenendes und/oder Nebenreaktionen des Monomers führen, z.B. zum Verlust der Kupplungsfunktionalität in manchen Polykondensationsen oder zur Selbstinitiierung speziell bei radikalischen Polymerisationen. Aus dieser Diskussion werden die Hauptprobleme beider Routen klar ersichtlich: unvollständige Belegung (Route A) und niedrige Molmassen (Route B).

Neben den Hürden bei der Synthese gibt es auch solche bei der Analyse. Die Wiederholungseinheiten (WHE) dendronisierter Polymere haben üblicherweise eine große Molmasse. WHEs von 1, 2 oder sogar 3 kDa sind keine Seltenheit. Molmassen dieser Größenordnung können die Strukturaufklärung erschweren. So kann das Verhältnis zwischen Rückgrat- und Dendronatomen so ungünstig werden, dass die NMR-Spektroskopie an ihre Grenzen stößt. Das Ausmaß der Kupplung (Belegungsgrad) lässt sich dann nicht mehr genau genug bestimmen, weil die Signalintensität der Ankergruppen, die nicht reagiert haben, zu gering wird, um mit Referenzsignalen im Spektrum verglichen zu werden. Große Differenzen der Relaxationszeiten von Rückgrat- und Dendronkernen können zudem die Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie komplizieren; die Integration der NMR-Signale wird unzuverlässig, wenn die Wartezeit zwischen den Pulsen nicht ausreicht.

Ein weiteres Problem mit dendronisierten Polymeren ist ihre Molmassenbestimmung (siehe Abschnitt 3.3). Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine schnelle und einfache Methode, um die Molmasse eines Polymers grob abzuschätzen.<sup>[18]</sup> Diese Abschätzung kann aber nur solange vernünftig verwendet werden, wie die hydrodynamischen Volumina des betrachteten Polymers und des Kalibrierungsstandards, typischerweise Polystyrol (PS), im selben Größenbereich liegen. Das hydrodynamische Volumen dendronisierter Polymere weicht jedoch stark von dem von Polystyrol ab, so dass GPC-Resultate hier mit Vorsicht zu betrachten sind. Hinzu kommt, dass diese Dendrimere oft leicht aggregieren, was zu weiteren Komplikationen führt. Andere Methoden der Molmassenbestimmung wie die Lichtstreuung wurden bereits angewendet und Maßnahmen ergriffen, um die Aggregation zu unterdrücken.

Der Rückblick auf die Entwicklung, die seit 1992 im Bereich der Synthese dendronisierter Polymere stattgefunden hat, als unabhängig voneinander einer von uns (A.D.S.)<sup>[5a]</sup> sowie Percec et al.<sup>[5b]</sup> anfingen, dieses Gebiet zu bearbeiten, führt zum Schluss, dass der polymeranaloge Weg (Route A) der Makromonomeroute (Route B) unterlegen ist. So wurde über keinen Fall berichtet, bei dem über Route A ein komplett mit Dendronen höherer Generation als G2 belegter polymerer Kern erhalten worden wäre. Darüber hinaus hatten die verwendeten polymeren Kerne (überwiegend vom Poly(*para*-phenylen)(PPP)-Typ) keine besonders hohen Molmassen. Nach Route B dagegen konnten viele hochmolekulare G2-Verbindungen und eine G3-Verbindung verwirklicht werden. Darüber hinaus wurde kürzlich ein hochmolekulares PPP-Derivat mit G4-Dendronen beschrieben (siehe Abschnitt 3.2). Dieser Aufsatz konzentriert sich daher auf die

zweite Route; eine umfassende Behandlung der Arbeiten zum Route-A-Typ findet sich in einem anderen Übersichtsartikel.<sup>[10]</sup>

### 3.2. Überblick über die Makromonomeroute

Die Synthese dendronisierter Polymere aus Makromonomeren (Route B) hat in den letzten Jahren breite Anwendung gefunden. Der Grund dafür liegt in dem Vorteil, dass die Polymere, sofern sie überhaupt nach dieser Methode erhalten werden, notwendigerweise die gewünschte Zahl von Dendronen am Rückgrat tragen. Die oben diskutierten Fragestellungen bezüglich Dendronenperfektion und Ausmaß der Anknüpfung in divergenten und konvergenten Synthesen spielen hier keine Rolle; natürlich gilt dies nur dann, wenn die Dendronen mit den Polymerisationsbedingungen kompatibel sind, was aber bei vielen der publizierten Synthesen der Fall ist. Die Polymerisationsprozesse können unterteilt werden in a) radikalisch initiierte und Übergangsmetall-katalysierte Kettenwachstumspolymerisationen und b) Stufenwachstums-polymerisationen (Polykondensationen). Abbildung 2 gibt einen Überblick über die bisher bekannten Makromonomerstrukturen und unterteilt sie in die beiden Unterklassen a und b in Abhängigkeit vom jeweiligen Polyreaktionstyp. Dendronen vom Fréchet-Typ<sup>[19]</sup> sind in einer abgekürzten Form dargestellt, die in Abbildung 3 erläutert wird. Die Monomere wurden polymerisiert durch radikalische Polymerisation (**2**,<sup>[5b, 20]</sup> **3**,<sup>[21]</sup> **4**,<sup>[22]</sup> **5**,<sup>[23]</sup> **6**,<sup>[24]</sup> **7**,<sup>[25, 26]</sup> **8**,<sup>[27]</sup> **9**,<sup>[28]</sup> **10**,<sup>[24]</sup> **11**,<sup>[29]</sup> und **12**,<sup>[30]</sup>), Insertionspolymerisation (**13**<sup>[31]</sup>), Ringöffnungsmethathese-Polymerisation (ROMP)<sup>[32]</sup> (**14**<sup>[33, 34]</sup>), Suzuki-Polykondensation (SPC)<sup>[35]</sup> mit **17** (**15**<sup>[36]</sup> und **16**<sup>[37]</sup>), **23** (**20**,<sup>[38]</sup> **21**,<sup>[39]</sup> sowie **22**<sup>[39]</sup>), Polyaddition mit **19** unter Polyurethanbildung (**18**<sup>[40]</sup>) und Heck-Kupplung von **24** mit **25**.<sup>[41]</sup> Dendronisierte Oligomere mit Endiin-WHEs wurden ebenfalls hergestellt.<sup>[42]</sup>

Einige Eigenschaften der aus den Makromonomeren in Abbildung 2 erhaltenen dendronisierten Polymere werden im Verlauf dieses Beitrags noch von Bedeutung sein; sie werden daher kurz zusammengefasst: a) Die meisten Makromonomere tragen G1- oder G2-Dendronen. Die einzigen Ausnahmen sind **12**(G3), **16**(G3) und **18**(G3, G4) (siehe auch Abschnitt 3.4). b) Viele Dendronen sind vom Benzylether-Typ mit terminalen Phenylringen, die entweder unsubstituiert sind oder zwischen einer und drei langen Alkyloxy- oder Fluoralkyloxyketten enthalten. Die entsprechenden Polymere sind aus einer Reihe von Gründen wichtig, aber natürlich nicht einsetzbar, wenn es um chemische Modifizierungen geht. c) Hier kommen die Dendronen **7**, **8**, **10**, **11** und **13** ins Spiel, die geschützte funktionelle Gruppen (Hydroxy-, Amino-, Trimethylsilyl (TMS)-Gruppen<sup>[43]</sup>) in der Peripherie tragen. Die entsprechenden Polymere sind unter dem wichtigen Aspekt der Oberflächenmodifikation von Bedeutung (Abschnitt 6). d) Schließlich weist das Dendron **8**(G2) eine unpolare und zwei polare Verzweigungseinheiten auf, und das Dendron **11**(G2) ist vollständig unpolär mit Ausnahme seiner terminalen, geschützten Aminogruppen. Diese Struktureigenschaften sind im Zusammenhang mit Überlegungen zu sehen, dendronisierte Polymere mit spezifischen Polaritäts-

a)

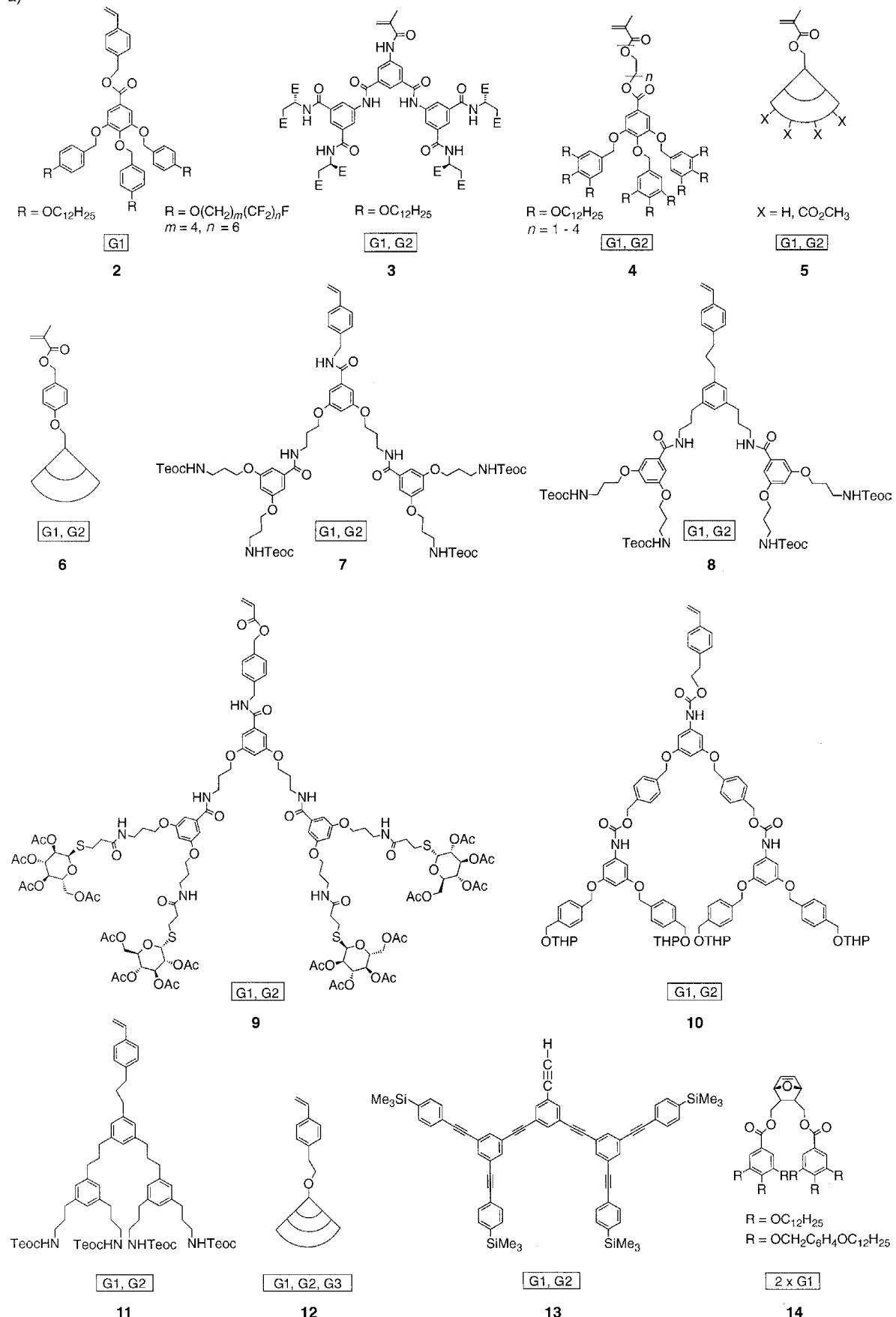


Abbildung 2. Strukturen von Makromonomeren, aus denen dendronisierte Polymere nach Kettenwachstums- (a) und Stufenwachstumsprozessen (b) gewonnen werden. THP = Tetrahydropyranyl.

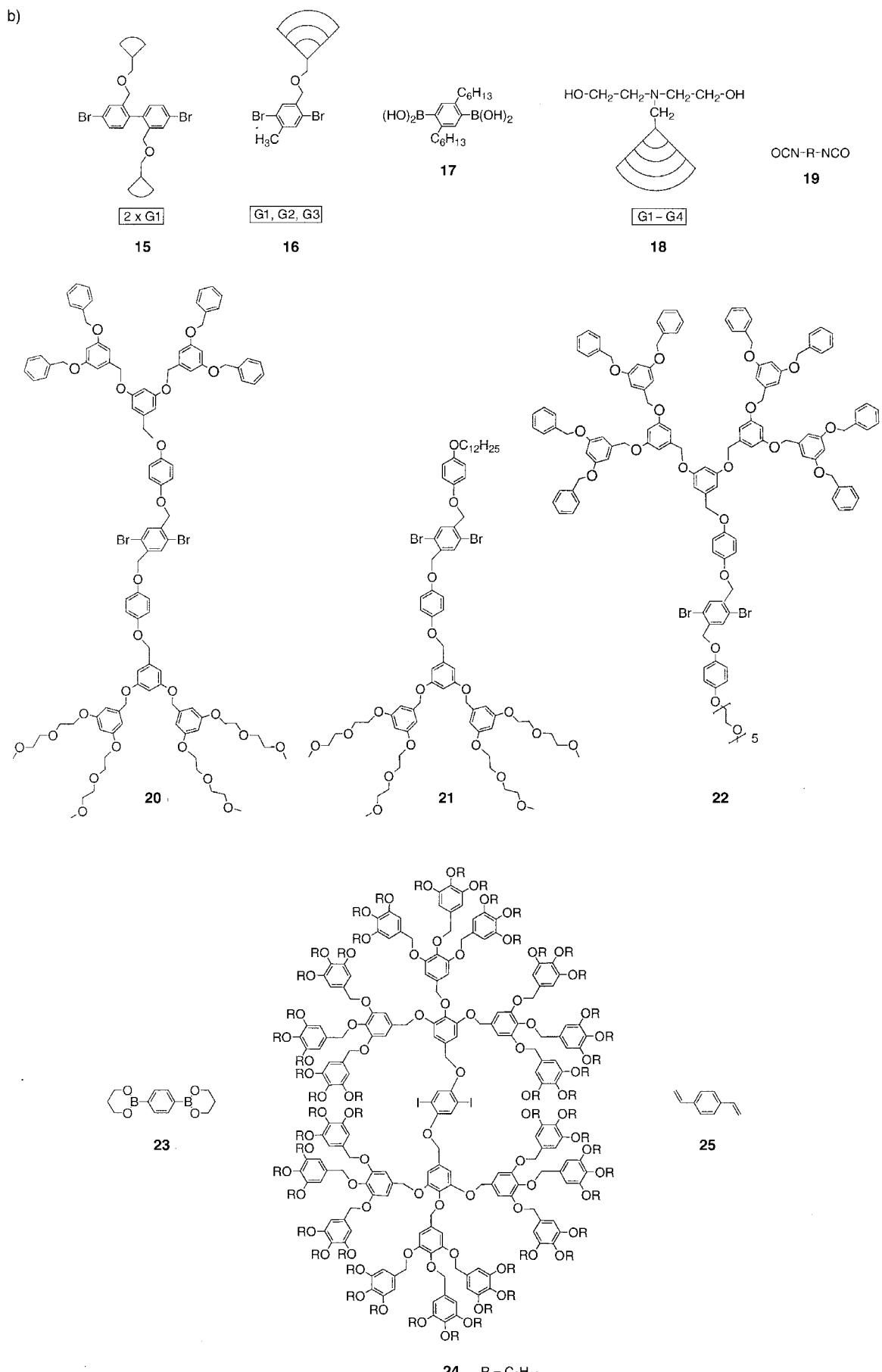


Abbildung 2. (Fortsetzung)

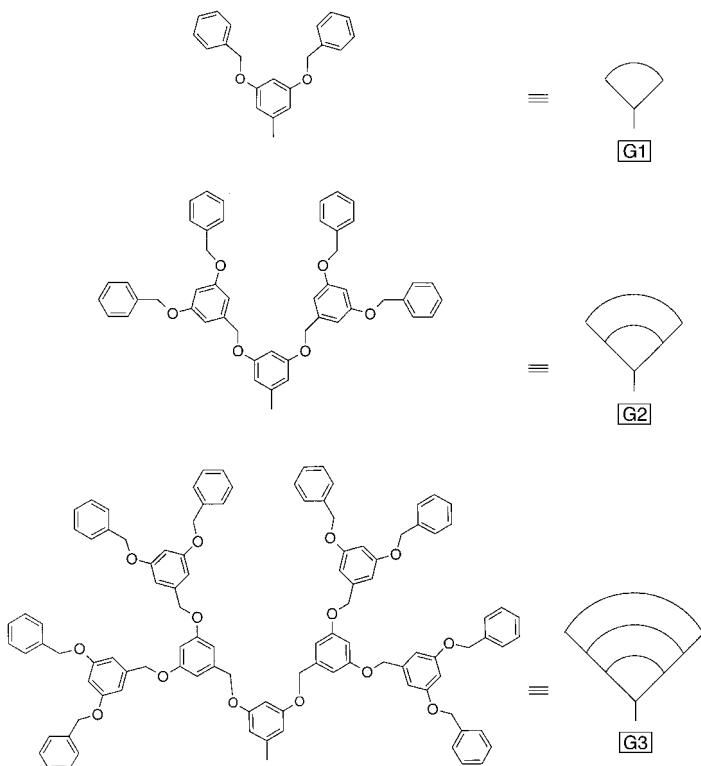


Abbildung 3. Dendronen vom Fréchet-Typ (G1 – G3).

mustern herzustellen; dies ist ein in Zukunft wichtiges Gebiet, das in diesem Aufsatz aber nicht weiter diskutiert wird.

Anders als bei organischen Standardreaktionen spielt die Konzentration des Reaktionsmediums eine überaus wichtige Rolle bei der Polymerisation von Makromonomeren. Das kann so weit gehen, dass die Polymerisation unterhalb einer bestimmten Konzentration nicht nur verlangsamt, sondern ganz verhindert wird. Im Folgenden soll daher auf diesen Aspekt detaillierter eingegangen werden, wobei das Monomer **8(G2)** als typisches Beispiel dient.<sup>[27]</sup> Für dieses Monomer wurde die Abhängigkeit der Molmasse von der Konzentration für  $c_m = 34\text{--}64\%$  systematisch untersucht, wobei  $c_m$  die Monomerkonzentration in Gewichtsprozent ist. Wie aus Abbildung 4 deutlich wird, verläuft die Polymerisation nur in einem kleinen Konzentrationsbereich befriedigend. Unter  $c_m = 45\%$  polymerisiert das Monomer praktisch nicht; die Molmassen liegen im Oligomerenbereich, und die Ausbeuten sind gering. Zwischen  $c_m = 45\%$  und  $c_m = 53\%$  steigen Molmasse und Ausbeute stark an, wobei die Molmasse ein Maximum durchläuft. Die Ausbeute bleibt für höhere Konzentrationen als  $c_m = 53\%$  einigermaßen konstant, während die Molmasse schnell abfällt, bis ein Plateau erreicht wird. Ähnliche Resultate wurden von Tsukahara et al. erhalten, die Makromonomere mit Oligostyrolseitenketten verwendeten.<sup>[44]</sup> Weiterhin beobachteten sie Schwellenwerte der Molarität [M], an denen ein steiler Anstieg einsetzt, sowie Verschiebungen zu höheren Werten mit abnehmender Molmasse der Makromonomere. Für Monomere mit ca. 12 500 und 4 500 g mol<sup>-1</sup> erhielten sie die Schwellenwerte [M] = 0.04 bzw. 0.1. Für höhere Konzentrationen als 59 Gewichts-% konnten die Molaritäten der Lösungen des Monomers **8(G2)**

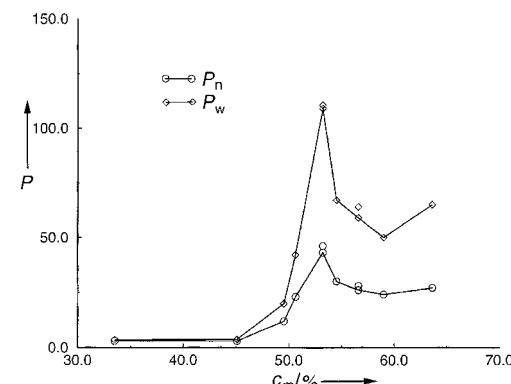


Abbildung 4. Abhängigkeit des Polymerisationsgrades ( $P_n$ ,  $P_w$ ) von der Monomerkonzentration  $c_m$  (in Gewichts-%) für die Polymerisation von **8(G2)**.

leider nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, so dass ein fundierter Vergleich der beschriebenen Experimente mit denen von Tsukahara et al. nicht möglich ist. Qualitativ jedenfalls folgt Monomer **8(G2)** dem beobachteten Verhalten.

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten eines Maximums könnte sein, dass das Oligomer nach wenigen Wachstumsschritten eine kugelförmige Gestalt annimmt, wobei sich das radikalische Kettenende irgendwo in seinem Inneren befindet. Daraus resultiert bei niedriger Molarität ein hoher Konzentrationsgradient vom Inneren der Kugel zur umgebenden Lösung, gegen den das Monomer diffundieren muss, um den nächsten Wachstumsschritt einzuleiten; der Konzentrationsgradient schützt sozusagen das radikalische Kettenende. Wenn die Monomerkonzentrationen in Lösung und im Inneren der Kugel (hier: Monomer = angeheftetes Dendron) ähnlich werden, gibt es keinen Gradienten mehr, und weiteres Wachstum kann stattfinden. Bei noch höheren Konzentrationen steigt die Viskosität des Mediums an, was die Mobilität großer Monomere verringert und die Terminierung begünstigt.<sup>[45]</sup> Eine kinetische Analyse der Polymerisation von G1-Makromonomeren, aus der die Autoren eine der Polymerisation vorgeschaltete Selbstaggregation ihrer Monomere zu molekularen „Reaktoren“ folgerten, ist von Percec et al. beschrieben worden.<sup>[46]</sup> Eine neuere Übersichtsarbeit über Poly(makromonomere) liegt ebenfalls vor.<sup>[47]</sup>

Dieses Beispiel macht eindrücklich klar, wie wichtig es ist, außergewöhnlich hohe Konzentrationen zu verwenden und den optimalen Konzentrationsbereich sorgfältig zu untersuchen. Andernfalls erhält man schlichtweg kein polymeres Material, führt dies vielleicht auf die sterische Hinderung bei der Annäherung des Monomers an das reaktive Kettenende zurück und meint fälschlicherweise, die Polymerisation des betreffenden Makromonomers sei aus intrinsischen Gründen nicht möglich.

### 3.3. Molmassenbestimmung

Tabelle 1 enthält die Molmassen fast aller bekannten dendronisierten Polymere. Meistens sind dies aus GPC-Messungen bestimmte Werte, die gegen einen Polystyrol-

Tabelle 1. Dendronisierte Monomere, Polymerisationsbedingungen und durch GPC bestimmte Molmassen (nicht vergleichbar, siehe Text) der erhaltenen Polymere.

Monomer	Bedingungen	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$P_n$	Ausb. [%]
<b>2</b> ( $R = OC_{12}H_{25}$ )	AIBN, 60 °C, Benzol	25–69 <sup>[a]</sup>	1.7–2.5	23–58	44–72
<b>2</b> [ $R = O(CH_2)_m(CF_2)_nF$ ]	AIBN, 60 °C, Benzol	23	1.2	12	65
<b>3(G1)</b>	AIBN, 60 °C, DMF	23	3.9	43	90
<b>3(G2)</b>	AIBN, 60 °C, DMF	—	—	≤ 6 <sup>[b]</sup>	53
<b>4<sup>[e]</sup></b>	AIBN, 60 °C	187	2.4	84	—
<b>5(G1)</b>	AIBN, 60 °C	9	2.6	24	70–80
<b>5(G2)</b>	AIBN, 60 °C	6	2.3	7	60
<b>6(G1)</b>	AIBN, 40 °C	270	2.2	544	75
<b>6(G2)</b>	DBPO, 60 °C	83	2.2	90	90
<b>7(G1)</b>	AIBN, 50 °C	110	2.9	166	97
<b>7(G2)</b>	DBPO, 60 °C	48	2.2	40	79
<b>8(G2)</b>	<i>t</i> BPB, 90 °C, Toluol	65	2.4	46	93
<b>9(G1)</b>	AIBN, 55 °C, Benzol	71	2.2	55	92
<b>9(G2)</b>	<i>t</i> BPB, 90 °C, Toluol	12	1.03	5	46
<b>10(G2)</b>	<i>t</i> BPB, <sup>[d]</sup> 90 °C	85	3.3	51	90
<b>11(G1)</b>	AIBN, 55 °C, Toluol	38	2.0	60	85
<b>11(G2)</b>	<i>t</i> BPB, 90 °C, Toluol	50	1.9	39	86
<b>12(G1)</b>	DBPO, 60 °C, Toluol	25	1.9	56	60
<b>12(G2)</b>	DBPO, 70 °C, Toluol	33	3.9	38	93
<b>12(G3)</b>	<i>t</i> BPB, <sup>[d]</sup> 90 °C	62	6.7	36	70
<b>13(G2)</b>	[[Rh(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )Cl] <sub>2</sub> ], NEt <sub>3</sub>	960	1.4	975	36
<b>14</b> ( $R = OCH_2C_6H_4OC_{12}H_{25}$ )	[RuCl <sub>2</sub> (CHPh)](PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 22 °C, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	87	1.3	120	84
<b>15 + 17</b>	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], 2N NaOH, Toluol	18	3.8	18	80–85
<b>16(G1) + 17</b>	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], 2N NaOH, Toluol	19	3.6	29	90
<b>16(G2) + 17</b>	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], 2N NaOH, Toluol	21	2.8	19	89
<b>16(G3) + 17</b>	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], 2N NaOH, Toluol	52	5.3	27	96
<b>18(G2) + 19<sup>[e]</sup></b>	— <sup>[d]</sup>	17	3.0	17	98
<b>18(G3) + 19<sup>[e]</sup></b>	— <sup>[d]</sup>	21	4.2	12	97
<b>18(G4) + 19<sup>[e]</sup></b>	— <sup>[d]</sup>	24	3.0	7	92
<b>20 + 23</b>	[Pd{P( <i>p</i> -Tolyl) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> ], 2N NaHCO <sub>3</sub> , THF	38	2.3	20	98
<b>21 + 23</b>	[Pd{P( <i>p</i> -Tolyl) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> ], 2N NaHCO <sub>3</sub> , THF	28	2.0	20	96
<b>22 + 23</b>	[Pd{P( <i>p</i> -Tolyl) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> ], 2N NaHCO <sub>3</sub> , THF	21	1.9	10	94
<b>24 + 25</b>	[Pd{P( <i>p</i> -Tolyl) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> ], 2N NaHCO <sub>3</sub> , THF	35	1.6	12	—

[a] In Abhängigkeit von der Länge des Ethylenoxy-Spacers. [b] Mit MALDI-TOF bestimmt. [c] Ein verwandtes Monomer auf Acrylatbasis ergibt Produkte mit höheren Molmassen. [d] Ohne Solvens. [e]  $R = (CH_2)_6$ . – AIBN = Azobisisobutyronitril, DBPO = Dibenzoylperoxid, *t*BPB = *tert*-Butylperbenzoat.

standard ermittelt wurden. Die GPC ist allerdings, wie in Abschnitt 3.1 erwähnt, keine geeignete Methode, um die Molmassen von dendronisierten Polymeren zu bestimmen. Die Werte sollten daher eher als grobe Schätzung verstanden werden (siehe weiter unten in diesem Abschnitt), und ein direkter Vergleich der verschiedenen Polymere ist nicht möglich. Das gilt auch für Polymere mit gleichem Rückgrat, aber Dendronen unterschiedlicher Generationen. Einige Aussagen lassen sich trotzdem treffen:

- Monomere mit komplexeren Strukturen, wie **3**, oder solche mit zu dicht an die polymerisierbare Gruppe gehafteten Dendronen, wie **5**, führen nicht zu hochmolekularen Produkten.<sup>[46]</sup>
- Rh-katalysierte Acetylenpolymerisation von **13** und Ru-katalysierte ROMP von **14** ergeben, neben einigen radikalischen Polymerisationen (**6(G1)**, **4**), die besten Resultate.
- Mit steigender Größe (Generation) fallen die Molmassen tendenziell ab.
- Die Ausbeuten sind nicht immer hoch, d.h., entweder verlaufen die entsprechenden Polymerisationen nicht vollständig, oder es treten oligomere Produkte auf, die bei der Aufarbeitung entfernt werden. Letzterer Aspekt relativiert einige der angegebenen Molmassen.

Obwohl eine exakte Molmassenbestimmung der dendronisierten Polymere so wichtig wäre, gibt es hierzu noch keine systematische Untersuchung. In der bisher ausführlichsten werden die durch GPC ermittelten Molmassen von fünf aus den Monomeren **7(G1)**, **7(G2)**, **12(G1)**, **12(G2)** und **12(G3)** hergestellten Polymeren mit den aus SANS-Messungen<sup>[48]</sup> ermittelten Molmassen verglichen. Sowohl Fraktionen als auch repräsentative Proben dieser Polymere wurden dabei verwendet. Tabelle 2 fasst die Resultate zusammen. In allen Fällen sind die SANS-Werte höher als die aus der GPC erhaltenen, und der Faktor, um den die GPC die tatsächlichen Molmassen unterschätzt, liegt zwischen 1.6 und 3.9. Eine qualitative Erklärung hierfür kann in der viel höheren Masse

Tabelle 2. Durch GPC und SANS bestimmte Molmassen dendronisierter Polymere.

Polymer	$M_w \times 10^{-3}$ (GPC) <sup>[a]</sup>	$M_w \times 10^{-3}$ (SANS)	$M_w(\text{SANS})/M_w(\text{GPC})$	Länge [nm]
<b>P7(G1)</b>	277	437 <sup>[b]</sup>	1.6	3.8
<b>P7(G2)</b>	84	275 <sup>[b]</sup>	3.3	5.0
<b>P12(G1)</b>	178	276 <sup>[c]</sup>	1.6	3.1
<b>P12(G3)</b>	710	2530 <sup>[c]</sup>	3.6	4.6
<b>P12(G3)</b>	59	233 <sup>[c]</sup>	3.9	5.1

[a] In THF. [b] In CD<sub>3</sub>OD. [c] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

pro Längeneinheit des dendronisierten Polymers im Vergleich zum Polystyrolstandard gesehen werden. Die tatsächliche Molmasse sollte daher größer sein als die mit GPC ermittelte. Zu einem gegenteiligen Effekt führt allerdings die Versteifung der Polymerkette durch den Raumanspruch der Substituenten. Das hydrodynamische Volumen steigt, und die mit GPC ermittelte Masse sollte höher sein als die tatsächliche. Für die in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen kompensiert dieser Effekt allerdings den zuerst genannten offenbar nicht. Ob das auch noch für Polymere mit G4-Substituenten gilt, bleibt abzuwarten. Die SANS-Messungen zeigten weiterhin, dass das Polymer **12(G3)** ein steifes Stäbchen mit einer Persistenzlänge ist, die im Bereich der Konturlänge liegt.

Der Polymerisationsgrad ( $P_n$ ) des aus den Monomeren **16(G3)** und **17** gewonnenen Polymers **P16/17(G3)**, eines Stufenwachstumspolymers (Abbildung 2b), wurde sorgfältig untersucht, um Erkenntnisse über die Effektivität des Stufenwachstumsprozesses (hier SPC<sup>[35]</sup>) bei sterisch anspruchsvollen Monomeren zu gewinnen. Wegen unüberwindlicher Schwierigkeiten mit Aggregationen konnte  $P_n$  nicht direkt bestimmt werden. Durch chemische Modifizierungen gelang es jedoch schließlich, einen durchschnittlichen Wert von  $P_n = 110$  zu ermitteln. Dieser Wert für  $P_n$  resultiert nach der Carothers-Gleichung<sup>[49]</sup> dann, wenn jeder Kupplungsschritt mit einem Umsatz von 99.1% abläuft. Im Hinblick auf die Synthese ist dieses Ergebnis wirklich bemerkenswert. Es zeigt das enorme Potential der SPC auch für Anwendungen bei Monomeren mit beträchtlicher sterischer Beladung und hat weitere Entwicklungen angestoßen, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

### 3.4. Einige Aspekte der Molekülstruktur und neuere Entwicklungen bei der Suzuki-Polykondensation (SPC)

Das Polymerrückgrat durch Anheften von Dendronen so weit zu versteifen, bis es vollkommen gestreckt, also linear ist, war – wie bereits in Abschnitt 2 diskutiert – ein Ziel der Forschungen zu dendronisierten Polymeren. Erreicht werden sollte dies dadurch, dass die einzelnen Dendronen gleichmäßig um das Rückgrat verteilt und im Van-der-Waals-Abstand dicht gepackt sind. Eine solche vollkommen gestreckte Konformation wird natürlich auch für weniger dichte Packungen erreicht, sofern Lösungsmittelmoleküle durch osmotische Effekte in die dendritische Schicht diffundieren. Beide Fälle führen zu einem steifen Stäbchen mit einer zylindrischen Umhüllenden, doch nur im ersten Fall wäre diese Gestalt praktisch unabhängig vom umgebenden Medium. Im zweiten Fall würde die dendritische Schicht beim Herausdiffundieren des Lösungsmittels (z.B. im Vakuum) kollabieren. Die Frage der Packungsdichte ist essentiell für die Synthese. Generell sollte diese nämlich umso schwieriger werden, je weniger räumliche Freiheit die Reaktionspartner haben, um die mechanistisch erforderliche Konformation im Übergangszustand der Reaktion (hier: Wachstumsschritt) einzunehmen. Um die Durchführbarkeit einer bestimmten Polyreaktion unter sterischen Gesichtspunkten abschätzen zu können, wäre es wertvoll, ein detailliertes Bild der räumlichen

Abläufe um das Reaktionszentrum entlang der Reaktionskoordinate zu besitzen. Dieses ist aber ohne erheblichen rechentechnischen Aufwand nicht zu erlangen. Bisher wurden nur einige Moleküldynamik(MD)-Rechnungen an den Endprodukten durchgeführt. Darüber hinaus wurden einige Polymere über computerberechnete 3D-Bilder visualisiert, um dem Synthesechemiker Hilfen bei der Abschätzung zu geben, ob ein bestimmtes Makromonomer polymerisiert oder nicht.

MD-Simulationen im Vakuum wurden mit den Polymeren **P12(G3)**<sup>[50]</sup> und **P16/17(G3)**<sup>[51]</sup> durchgeführt, die beide dieselben G3-Dendronen tragen, sich aber im mittleren Abstand der dendritischen Ankergruppen ebenso voneinander unterscheiden (**P12(G3)**: 2.50 Å, **P16/17(G3)**: 8.25 Å) wie in der Flexibilität des Rückgrats (Abbildung 5). Wegen der sehr

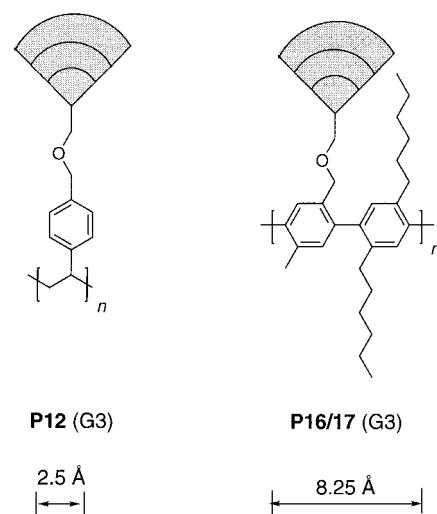


Abbildung 5. Die Polymere **P12(G3)** und **P16/17(G3)** mit den Längen ihrer Wiederholungseinheiten (2.5 bzw. 8.25 Å), die für die qualitative Abschätzung des Abstandes zwischen den angeknüpften Dendronen erforderlich sind.

großen Zahl von Atomen im Polymer konnten Lösungsmittelmoleküle nicht berücksichtigt werden. Die berechneten Minimumkonformationen sind in Abbildung 6 gezeigt. Während die dendritische Schicht von **P12(G3)** recht kompakt ist, ist die von **P16/17(G3)** wesentlich offener und lockerer. Die mittleren Durchmesser von **P12(G3)** und **P16/17(G3)** betragen 4.4 bzw. 2–4 nm. Diese unterschiedliche Kompaktheit ist sicher vor allem auf die unterschiedlichen mittleren Abstände der dendritischen Ankergruppen am Rückgrat zurückzuführen, aber auch die unterschiedlichen Steifheiten des Rückgrats spielen hier eine Rolle. Während die Konturlänge von **P16/17(G3)** zwischen der Ausgangskonformation und der Minimumkonformation nahezu konstant bleibt, wird die von **P12(G3)** im Laufe der Simulation um etwa 30% reduziert. Die dichte Packung dieses Polymers ist also teilweise auf die Faltung des Rückgrats zurückzuführen. Es ist sinnvoll anzunehmen, dass es genau dieser wenige noch zur Verfügung stehende Raum ist, der die Polymerisation ermöglicht. Überlegungen bezüglich der Selbstaggregation polymerisierbarer Dendronen in geordnete zylindrische Strukturen und nachfolgender Polymerisation durch das Aggregat<sup>[46]</sup> scheinen hier nicht anwendbar.

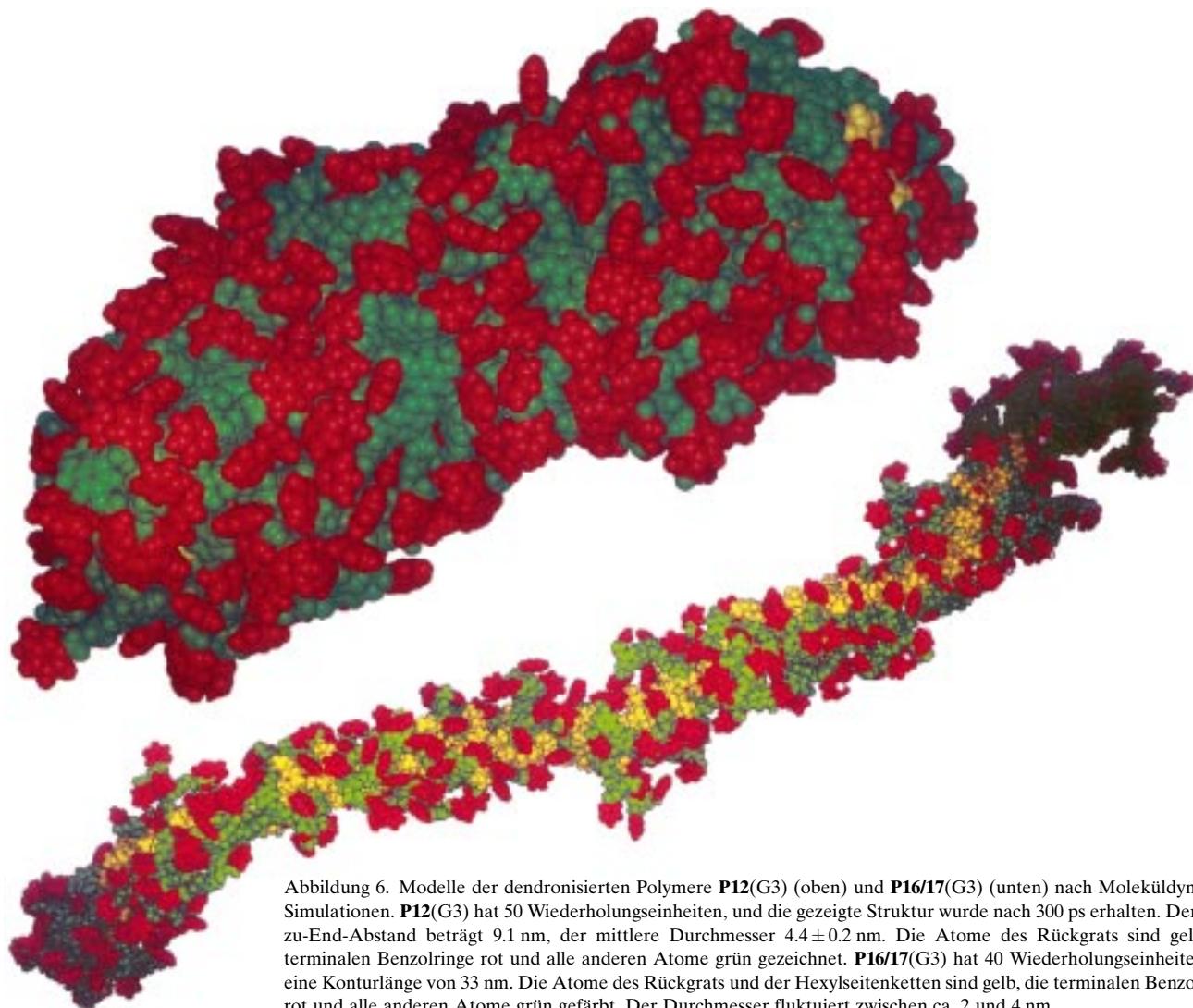


Abbildung 6. Modelle der dendronisierten Polymere **P12(G3)** (oben) und **P16/17(G3)** (unten) nach Moleküldynamik-Simulationen. **P12(G3)** hat 50 Wiederholungseinheiten, und die gezeigte Struktur wurde nach 300 ps erhalten. Der End-zu-End-Abstand beträgt 9.1 nm, der mittlere Durchmesser  $4.4 \pm 0.2$  nm. Die Atome des Rückgrats sind gelb, die terminalen Benzolringe rot und alle anderen Atome grün gezeichnet. **P16/17(G3)** hat 40 Wiederholungseinheiten und eine Konturlänge von 33 nm. Die Atome des Rückgrats und der Hexylseitenketten sind gelb, die terminalen Benzolringe rot und alle anderen Atome grün gefärbt. Der Durchmesser fluktuiert zwischen ca. 2 und 4 nm.

Abbildung 7 zeigt computererzeugte Strukturen von **P16/17(G1)** bis **P16/17(G4)**. Obwohl sie nicht vollständig energieminiert sind, wird deutlich, dass sogar noch im G4-Fall Raum zwischen benachbarten Dendronen bleibt. Dieser Befund führte zusammen mit der überraschend erfolgreichen Polymerisation des Monomers **16(G3)** zu der Idee, auch mit Monomer **26(G4)** eine SPC zu versuchen.

Der Versuch, mit diesem G4-Monomer eine SPC durchzuführen, stieß auf eine triviale, nichtsdestoweniger aber ernsthafte Synthesehürde, und es war für längere Zeit nicht klar, ob eine solche Polykondensation überhaupt bewerkstelligt werden könnte. Der letztlich erfolgreich verlaufene Versuch ist in Schema 2 gezeigt.<sup>[52]</sup> Die Molmassendifferenz zwischen den beiden Komponenten **23** und **26** ist so erheblich (**23**: 246 g mol<sup>-1</sup>; **26**: 3540 g mol<sup>-1</sup>), dass eine Schwierigkeit darin bestand, die für Polykondensationen äußerst wichtige 1:1-Stöchiometrie in der Praxis genau einzustellen. Daher wurde das Monomer **26** im 20-g-Maßstab hergestellt. Dies ermöglichte es, die SPC in größeren Ansätzen durchzuführen, wodurch eine ausreichende Kontrolle der Stöchiometrie gewährleistet war. In einer Serie von Optimierungsexperimenten wurden Bedingungen gefunden, die das entsprechen-

de Polymer **P23/26(G4)**<sup>[53]</sup> mit  $P_n = 25$  und  $P_w = 125$  (durch GPC bestimmt) in Gramm-Mengen verfügbar machen. Zurzeit werden Fraktionen dieses Materials mit  $P_n = 10, 75, 150$  und 300 (GPC) mit SANS untersucht, um ihre tatsächlichen Molmassen zu bestimmen.<sup>[54]</sup> Obwohl diese noch nicht bekannt sind, zeigen schon die GPC-Daten klar, dass die SPC auch für sterisch enorm anspruchsvolle G4-Monomere funktioniert.

#### 4. Verhalten in Substanz

Die Eigenschaften in Substanz wurden für die Polymere **P2(G1 und G2),<sup>[22]</sup> P4(G2),<sup>[22]</sup> (P2, P4: R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)** und ansatzweise auch für **P18/19(G4)**<sup>[41]</sup> und **P24/25**<sup>[42]</sup> untersucht. Alle vier Strukturen haben ein flexibles Rückgrat mit einer nicht kompakten Dendronensequenz. In den ersten beiden Fällen und im letzten Fall haben die Dendronen flüssigkristalline Eigenschaften, im dritten Fall dagegen nicht. Das Polymer **P2(G1)** nimmt durch Selbstaggregation eine röhrenförmige supramolekulare Struktur ein, die enantiotrope

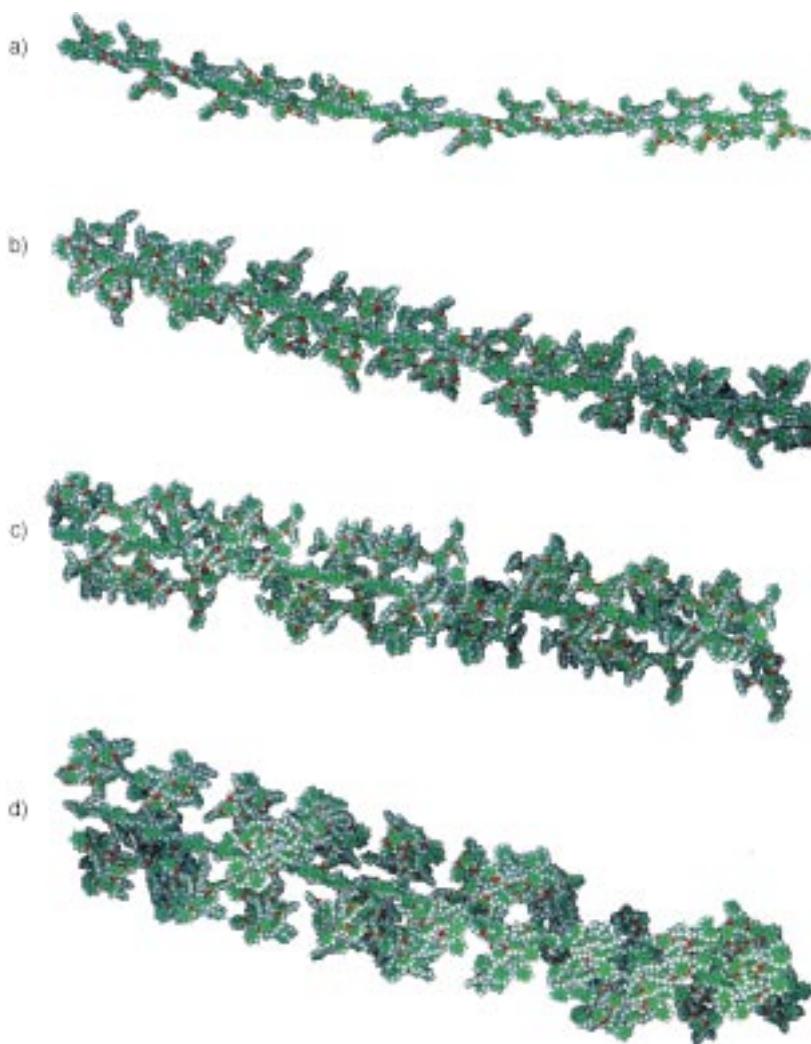


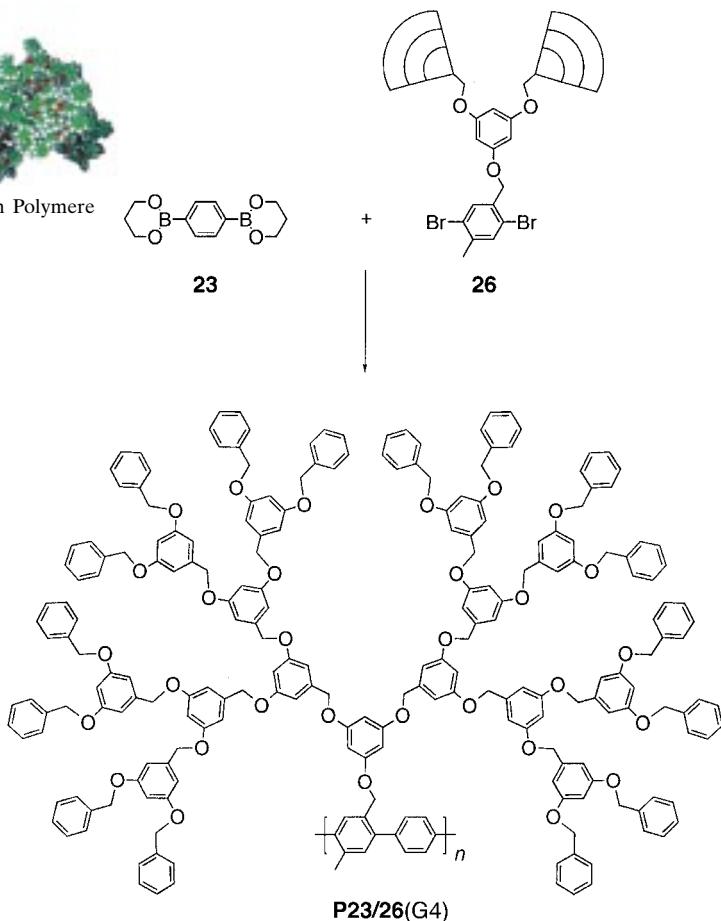
Abbildung 7. Mit dem Computer berechnete Modelle der dendronisierten Polymere **P16/17(G1)** bis **P16/17(G4)** (a–d).

kolumnar-hexagonale ( $\Theta_h$ ) Phasen bildet. Diese wurden mit Dynamischer Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC), Weit- und Kleinwinkelröntgenstreuung, thermooptischer Polarisationsmikroskopie und Molecular Modeling charakterisiert.<sup>[5b]</sup> Nach dem Strukturmodell ist die säulenartige Struktur phasensegregiert, mit dem Rückgrat und den geschmolzenen Linkern im Innern der Säule und den geschmolzenen Dendronen in der Peripherie (Abbildungen 8 und 9). Werden Dendronen der zweiten Generation wie in **P2(G2)** und **P4(G2)** eingesetzt, beobachtet man eine zusätzliche interessante Eigenschaft:<sup>[22]</sup> Mit steigendem Polymerisationsgrad ändert sich die Gestalt des Dendrimers von sphärisch zu zylindrisch. Gleichzeitig ändert sich die Gestalt des Rückgrats von statistisch-geknäult zu gestreckt. Dieses Phänomen bietet eine einzigartige Möglichkeit für die Beeinflussung von Polymergestalt, Rückgratkonformation und Eigenschaften durch „Molecular Engineering“ und zeigt eindrucksvoll das Zusammenspiel der oben erwähnten Faktoren. Sowohl die sphärischen als auch die gestreckten Strukturen dieser Dendrimere sind im wesentlichen durch Röntgenbeugungsuntersuchungen belegt und können durch

Rasterkraftmikroskopie (scanning force microscopy, SFM) visualisiert werden; hierfür wurden Doppelschichten auf Glimmer untersucht.

Das Polymer **P18/19(G4)** weist keine flüssigkristallinen Eigenschaften auf, bildet aber dennoch supramolekulare Strukturen in Substanz.<sup>[40]</sup> Dies wurde aus Röntgenbeugungsmustern gefolgert, die an mit diesem Polymer und Monomer **18** beschichteten Si-Platten gewonnen wurden. Eine Serie von Bragg-Reflexen für das Polymer zeigt eine geordnete Struktur an. Aus MD-Rechnungen und zusätzlichen Kleinwinkelröntgenstreuungsexperimenten wurde eine kubisch-raumzentrierte Struktur postuliert.

Das Polymer **P24/25** weist in Filmen, die aus Lösung erhalten wurden, Selbstorganisation mit den Rückgraten parallel zum Substrat sowie eine starke Lösungsmittelabhängigkeit des Grades der Selbstordnung auf.<sup>[41]</sup> Röntgendiffraktometrisch bestimmte Abstände von 22–26 Å weisen auf Verzahnung der dendritischen Seitenketten hin. **P24/25** bildet auch thermotrope nematische flüssigkristalline Phasen. Schlierentexturen wurden durch Lichtmikroskopie für dünne, aus Lösung gewonnene Filme beobachtet.



Schema 2. Synthese von **P23/26(G4)** aus den Monomeren **23** und **26** nach der Suzuki-Polykondensationsmethode.

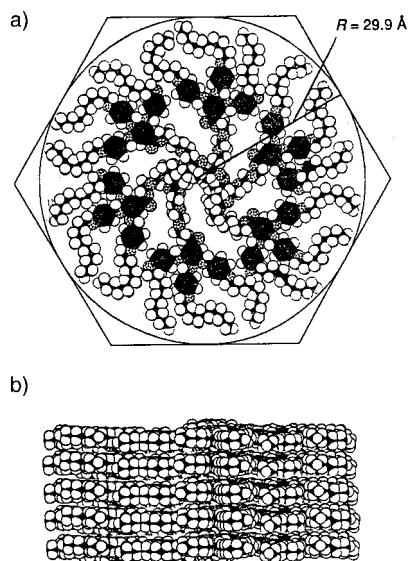


Abbildung 8. Schematische Darstellung eines supramolekularen Zylinders des dendronisierten Polymers **P2(G1)** ( $R = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $n = 3$ ) in der  $\Theta_h$ -Mesophase: a) Aufsicht auf einen Zylinder mit sechs Wiederholungseinheiten in einer Schicht; die Alkylketten sind als geschmolzen angenommen, um dem durch Röntgenbeugungsexperimente bestimmten mittleren Säulenradius zu entsprechen; b) Seitenansicht eines Zylinders mit 30 Wiederholungseinheiten des aggregierten Polymers mit geschmolzenen Alkylketten. (Mit Genehmigung aus Lit. [5b] übernommen.)

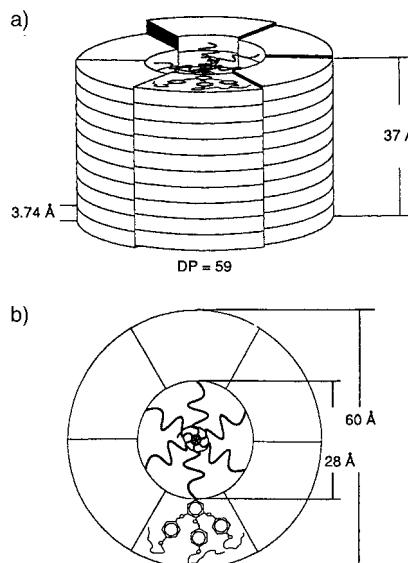


Abbildung 9. Idealisierte Darstellung eines supramolekularen Zylinders, entstanden durch Selbstaggregation aus einem einzelnen Strang des dendronisierten Polymers **P2(G1)** ( $R = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $n = 3$ ), in der hexagonal-kolumnaren Phase unter Annahme eines einzigen Rückgrats pro Zylinder und unter Berücksichtigung experimenteller Daten: a) Seitenansicht; b) Aufsicht. DP = Polymerisationsgrad. (Mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [5b] übernommen.)

## 5. Verhalten an flüssigen und festen Grenzflächen

Das Verhalten dendronisierter Polymere auf festen Substraten und an Wasser/Luft-Grenzflächen ist aus verschiedenen Gründen von Interesse (siehe Abschnitt 2). Ein praktischer Grund ist, dass das Aufbringen einzelner dendroni-

sierter Polymere oder Molekülschichten auf feste Substrate die Aufnahme von Bildern molekularer Auflösung mit SFM ermöglicht.

Das Verhalten dendronisierter Polymere an Grenzflächen wird nicht nur durch intra- und intermolekulare, sondern auch durch Grenzflächenkräfte bestimmt.<sup>[55]</sup> Letztere führen zu Van-der-Waals-Kräften kurzer Reichweite im nm-Bereich, die auf unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften zweier benachbarter Phasen basieren. Diese stets anziehend wirkenden Kräfte begünstigen eine hohe molekulare Segmentdichte an der Oberfläche. Dies wiederum fördert die 2D-Kristallisation, weil Kristalle ungleich höhere Dichten aufweisen als weniger geordnete Strukturen. Dagegen stehen entropische Einflüsse: Das Immobilisieren flexibler Moleküle in 2D-Kristallen erniedrigt die Entropie. Sowohl Translations- als auch Konformationsentropie geht verloren. Für einen Adsorptionsvorgang aus einer flüssigen Mischung führt dies zu bevorzugter Adsorption der größten Moleküle, weil der Verlust an Translationsentropie von der Teilchenzahl abhängt, während der Zugewinn an Van-der-Waals-Energie proportional zur Masse ist. Entropische Effekte führen darüber hinaus zur Adsorption der steifsten Moleküle. Diese verlieren am wenigsten Konformationsentropie. Als Konsequenz werden große und steife Stäbchen bevorzugt aus einer flüssigen Molekülmischung adsorbiert. Weiterhin wirken noch anziehende oder abstoßende chemische Kräfte kurzer Reichweite, die spezifisch von den an der Grenzfläche beteiligten Substanzen abhängen. Die epitaktische Schichtung kristalliner Substrate und die Ordnung amphiphiler Moleküle an der Wasser/Luft-Grenzfläche werden durch solche Faktoren hervorgerufen.

Im Folgenden wird das Verhalten zweier Klassen dendronisierter Polymere an Grenzflächen diskutiert: Solcher mit einem einzigen Typ von Dendronen („homophile Systeme“) und solcher mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Dendron an jeder Wiederholungseinheit („amphiphile Systeme“).

### 5.1. Homophile Systeme

Dendronisierte Polymere können mit der Rasterkraftmikroskopie entweder in geordneten ultradünnen Filmen oder als individuelle Moleküle auf festen Trägern sichtbar gemacht werden. SFM<sup>[56, 57]</sup> ist die Methode der Wahl für die Untersuchung von Morphologie, molekularer Packung und Moleküldynamik an Oberflächen mit einer Auflösung im molekularen Bereich. Beispiele beinhalten synthetische und biologische Polymere,<sup>[58–60]</sup> aber auch sphärische Dendrimere.<sup>[61, 62]</sup> Von besonderem Interesse für eher weiche organische Materialien ist der Betrieb im „intermittierenden“ Kontaktverfahren („tapping“ mode),<sup>[57]</sup> der den Abrieb während der Aufnahme vermindert.

Ultradünnen Schichten homophiler Dendrimere können durch langsame Filmbildung (solution casting) oder schnelle Filmbildung (spin-coating) aus organischen Lösemitteln präpariert werden. SFM-Bilder von **P12(G3)** wurden für dünne (im Bereich von 20–30 nm), durch langsame Filmbildung gewonnene Schichten auf hochorientiertem pyrolytischem

Graphit (HOPG) gewonnen (Abbildung 10).<sup>[50]</sup> Sie weisen einen bemerkenswert hohen Ordnungsgrad auf: Man kann Domänen erkennen, die aus periodisch angeordneten Reihen mit einer Periodizität von  $D = 5.0 \pm 0.5$  nm bestehen. MD-Simulationen (Abbildung 6, oben) und SANS-Messungen ergeben zum Vergleich Stäbchendurchmesser von  $D = 4.4 \pm 0.2$  nm bzw.  $D = 5.1 \pm 0.5$  nm. Diese Zahlen ähneln sehr den Distanzen zwischen den Reihen, was eine Interpretation dieser Reihen als hauptsächlich parallel zur Oberfläche angeordnete Moleküle suggeriert. Sie gruppieren sich in anisotropen Domänen, deren Größen zwischen 20 und 200 nm (parallel zur Hauptachse) und 20 und 100 nm (senkrecht zur Hauptachse) variieren. Eine zuverlässige Korrelation der individuellen Kettenlängen mit der Domänengröße ist nicht möglich, da trotz der hohen Auflösung des Bildes die Kettenden nur an den Domänengrenzen klar identifiziert werden können; solche im Innern könnten verdeckt sein, wenn zwei Dendrimere mit der gleichen Achsenrichtung in engem Kontakt sind und längs dieser Achse oszillieren.<sup>[50]</sup> SFM-Bilder mit großem Maßstab zeigen das Auftreten von

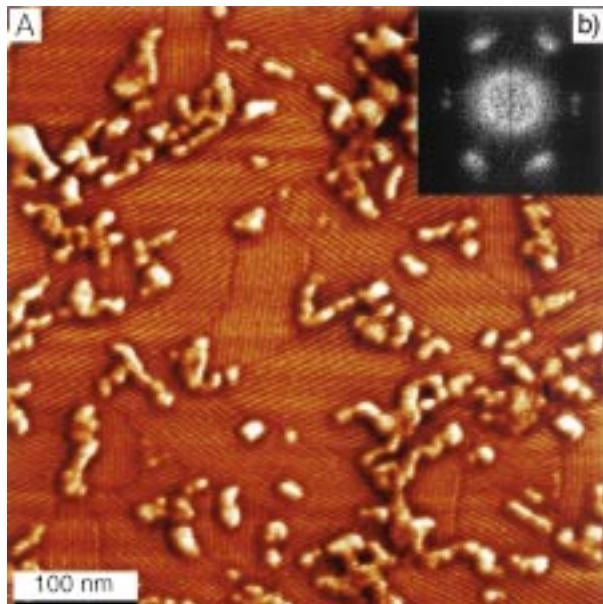


Abbildung 10. a) Phasenkontrast-SFM-Bild („Tapping“-Modus) einer ultradünnen Schicht von **P12(G3)** auf hochorientiertem Pyrographit (HOPG).<sup>[50]</sup> Die Reihen werden Molekülen zugeordnet, die überwiegend parallel sowohl zur Oberfläche als auch zueinander angeordnet sind. Ihre Orientierung in der Oberflächenebene spiegelt auch die dreizählige Symmetrie des Substrats wider, wie die Fourier-Transformierte im eingelagerten Bild andeutet (b).

Plateaus auf den Filmen, mit Höhenunterschieden  $\Delta h$  von  $4.2 \pm 0.2$  nm zwischen den Plateaus. Das ist vergleichbar mit  $5.0 \text{ nm} \cos 30^\circ = 4.3$  nm, dem erwarteten Wert für ein Modell dicht gepackter Zylinder mit einem Durchmesser von 5 nm (Abbildung 11).

Interessanterweise zeigen die verschiedenen Domänen in Abbildung 10 drei molekulare Orientierungen mit einem Winkel von  $60 \pm 8^\circ$  relativ zueinander. Dies deutet darauf hin, dass sogar in einem Film mit einer Dicke von etwa fünf Monoschichten die obere Schicht die dreizählige Symmetrie des Graphitsubstrats widerspiegelt. Während diese Symme-

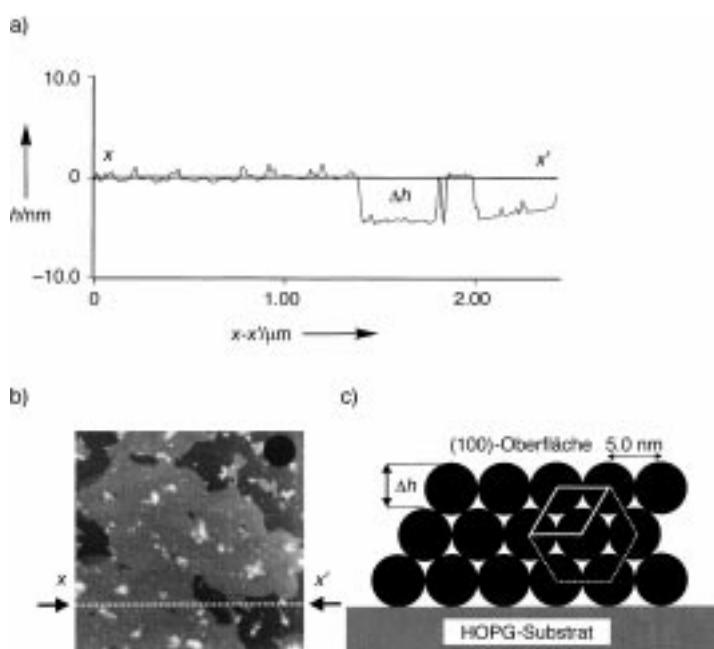


Abbildung 11. SFM-Untersuchungen ultradünner Schichten von **P12(G3)** auf HOPG und ein Packungsmodell.<sup>[50]</sup> a) Profil der Schnittebene entlang  $x-x'$  wie in b) markiert. Die Höhendifferenzen benachbarter Plateaus liegen im Bereich einer Monoschicht ( $\Delta h = 4.2 \pm 0.2$  nm). b) Großbereichs-SFM-Bild ( $2.4 \times 2.4 \mu\text{m}^2$ ) molekularer Plateaus. c) Schematisches Modell dicht gepackter molekular definierter Zylinder in ultradünnen Filmen von **P12(G3)** auf HOPG.<sup>[50]</sup> Weitere Einzelheiten siehe Text.

trie zeitlich stabil ist, treten Reorientierungen um  $120^\circ$  auf. Für den Fall des ähnlichen Polymers **P16/17(G3)** ist das in Abbildung 12 demonstriert.<sup>[51]</sup>

Diese Resultate zeigen, dass ultradüne Schichten des beschriebenen dendronisierten Polymers die Möglichkeit bieten, ein polymeres Rückgrat entlang von Substratachsen zu orientieren und molekulare Dimensionen über SFM-Abbildungen zugänglich zu machen. Um Eigenschaften einzelner Moleküle wie Persistenzlängen, Young-Modulen oder Biegemodulen zu bestimmen, ist es hilfreich, Submonoschichten mit isolierten Einzelmolekülen auf der Oberfläche herzustellen. Eine gängige Methode dafür ist die schnelle Filmbildung aus einer verdünnten Lösung. SFM-Bilder von **P2(G1)** (Abbildung 13)<sup>[63]</sup> zeigen einzelne, auf der Oberfläche ausgestreckte Moleküle mit scharfen Knicken von typischerweise  $120^\circ$ , was wiederum die Symmetrie des Substrats widerspiegelt. Die Schärfe der Knickzeige, dass dieses Polymer recht flexibel ist. SFM-Bilder können auch genutzt werden, um die Verteilung von Konturlängen zu bestimmen. So scheint z.B. **P2(G1)**, ein Polymer mit nicht besonders raumerfüllenden Seitengruppen, mindestens zweimal kürzer zu sein als die Konturlänge, die aus Messungen mit GPC und statischer Lichtstreuung abgeschätzt wurde. Dieser Effekt wurde auf eine ungeordnete helixähnliche Konformation des Rückgrats zurückgeführt und kann dem Fall von **P4(G1)** mit Seitengruppen höheren Raumanspruchs gegenübergestellt werden, wo die SFM-Konturlängen recht gut mit der Erwartung übereinstimmen.<sup>[63]</sup> Dies zeigt, dass einerseits voluminöse Dendronen Rückgrate in die Streckung zwingen und andererseits für weniger voluminöse Dendronen Freiheits-

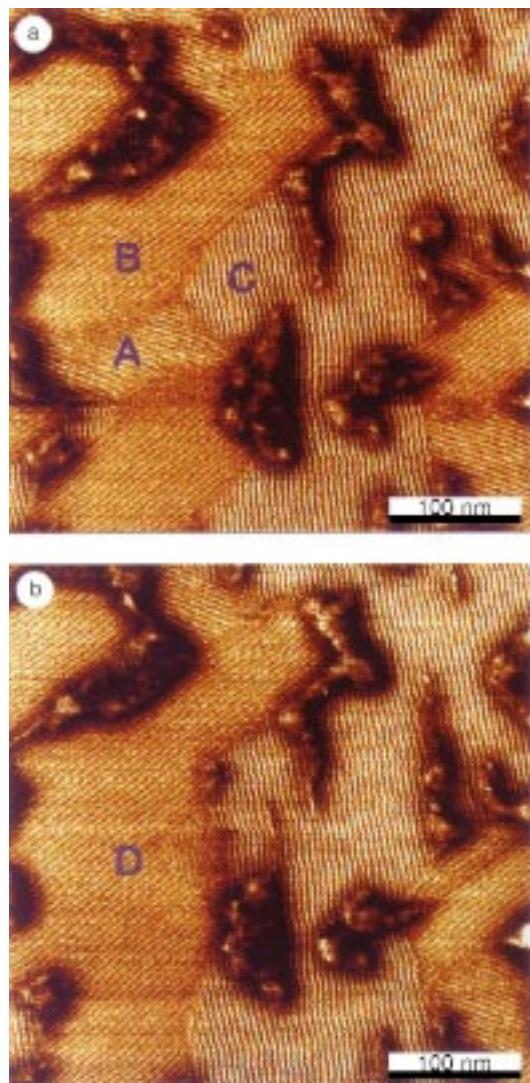


Abbildung 12. Phasenkontrast-SFM-Bild („Tapping“-Modus) eines ultradünnen Films von **P16/17(G3)** auf HOPG.<sup>[51]</sup> Die Reihen werden wiederum Molekülen zugeordnet, die überwiegend parallel sowohl zur Oberfläche als auch zueinander angeordnet sind. Ihre Orientierung in der Oberflächenebene spiegelt ebenfalls die dreizählige Symmetrie des Substrats wider (drei Molekülorientierungen, in Teilbild a) mit A, B und C gekennzeichnet). Die Bilder a) und b) wurden in einem Abstand von 10 min in derselben Position aufgenommen. Domäne A reorientiert sich in dieselbe Richtung wie Domäne B, was zu einer neuen Domäne D führt.

grade vor allem für die Konformation des Rückgrats existieren. Die Konturlänge dendronisierter Polymere kann somit kontrolliert werden (z.B. durch Kontraktion bei Helixbildung).

Eine weitere Möglichkeit, Polymere zu verstauen, besteht im Anbringen von Coulomb-Ladungen entlang des Rückgrats. Während das ungeladene **P11(G1)** relativ flexibel ist (Abbildung 14a), ist das entsprechende positiv geladene Derivat ohne die Trimethylsilylenthoxycarbonyl(Teoc)-Schutzgruppe eher steif (Abbildung 14b).<sup>[65]</sup> Solche Polymere sind daher – ähnlich wie **P12(G3)** und **P16/17(G4)** mit voluminösen Dendronen – geeignete Kandidaten, um einzeln mit der SFM-Spitze manipuliert zu werden, so wie man Baumstämme über den Boden rollt.

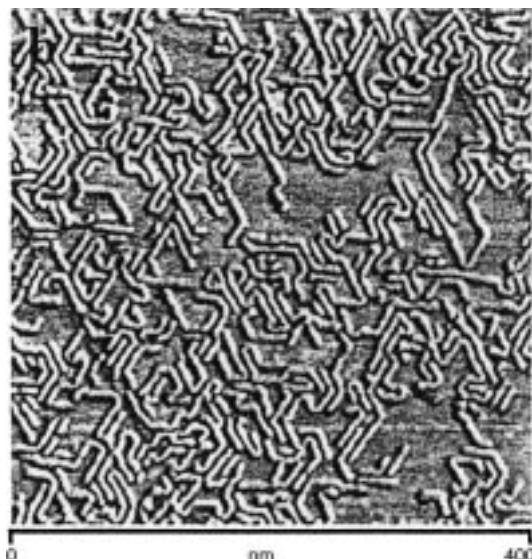


Abbildung 13. Höhen-SFM-Bild („Tapping“-Modus) von **P2(G1)** auf HOPG.<sup>[63]</sup> Man sieht, dass die Molekülorientierungen wiederum die Symmetrie des Substrats widerspiegeln und dass die Moleküle flexibel genug sind, häufig um 120° geknickt zu sein. Die starke Tendenz der einzelnen Moleküle, sich entlang der kristallographischen Achsen des Substrats auszurichten, wurde auf die Orientierung der angehefteten Alkylketten zurückgeführt.<sup>[63, 64]</sup>

Ein weiteres Beispiel für die Manipulation dendronisierter Polymere durch SFM ist in Abbildung 15 gezeigt, die wie folgt erhalten wurde: Zunächst wurde eine Monoschicht einer hauptsächlich niedermolekularen Substanzfraktion (im Bereich von durchschnittlich zehn WHEs; bestimmt durch GPC mit PS-Standard) von **P16/17(G4)** durch schnelle Filmbildung auf HOPG aufgebracht. Das Resultat ist eine offensichtlich ungeordnete Oberfläche. Das Abrastern mit der SFM-Spitze jedoch orientiert die Moleküle fast einheitlich im gesamten Rasterfenster, das 1 µm<sup>2</sup> oder größer sein kann und das anscheinend nur durch die Domänengröße des HOPG-Substrats limitiert ist, die in der Regel im Bereich von 10 µm liegt, aber auch variieren kann.

## 5.2. Amphiphile Systeme

Aus amphiphilen dendronisierten Polymeren können amphiphile Zylinder resultieren, die in Abhängigkeit vom umgebenden Medium entlang der Hauptachse in zwei Hälften segregieren können (Abbildung 16). Dieses Strukturmotiv ist nahezu einzigartig. In der Natur tritt es bei einigen Ionenkanal-Membranproteinen auf, was amphiphil dendronisierte Polymere als Modell für solche Proteine interessant macht.<sup>[66–68]</sup> Sie könnten auch als neue und extrem große Bausteine von selbstaggregierten Strukturen dienen und ein interessantes Verhalten an Grenzflächen aufweisen. Ein guter Kandidat für solche Zwecke ist ein dendronisiertes Polymer, dessen WHEs mit zwei sterisch anspruchsvollen Substituenten ausgestattet sind, von denen der eine hydrophob und der andere hydrophil ist.<sup>[69]</sup> Dieses Neuland wurde mit den drei unterschiedlich ausgestatteten Poly(*para*-phenylenen) **P20/23**, **P21/23** und **P22/23** betreten, die sich im jeweiligen

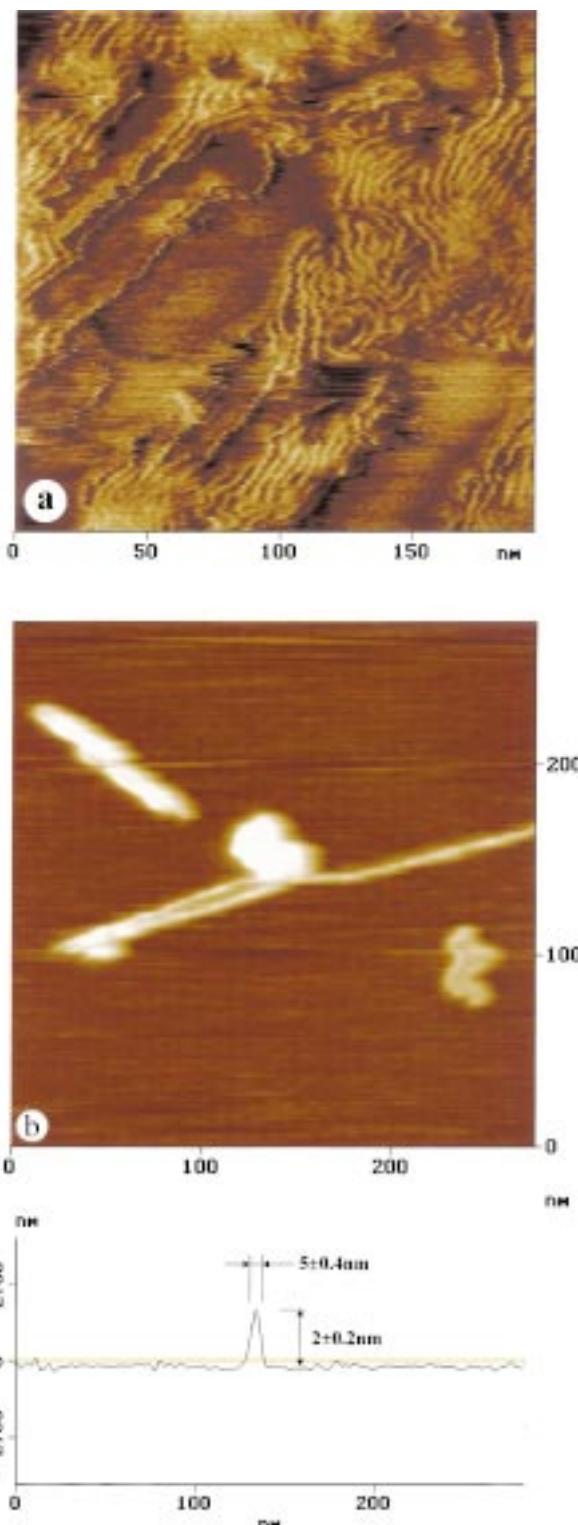


Abbildung 14. SFM-Aufnahme („Tapping“-Modus) zweier dendronisierter Polymere niedriger Generation: a) P11(G1) (Phasenbild: 0 bis 30°) und b) sein ungeschütztes und quaternisiertes (geladenes) Analogon auf HOPG (Höhenbild: 0–8 nm).<sup>[65]</sup> Während das neutrale P11(G1) eher flexibel ist – was auch dadurch bestätigt wird, dass sich die exakte Konformation auf der Zeitskala der Aufnahme ändert – erscheinen die geladenen Spezies dagegen sehr steif, wie aus der Gestrecktheit der Struktur geschlossen wird, wenn von links nach rechts über mehr als 200 nm gerastert wird. Die zwei Knicke in dieser Struktur könnten das Aufeinandertreffen zweier einzelner gestreckter Stäbchen von etwa 100 nm Länge bedeuten. Das Höhenprofil wurde senkrecht zur x-Achse bei 200 nm aufgenommen.

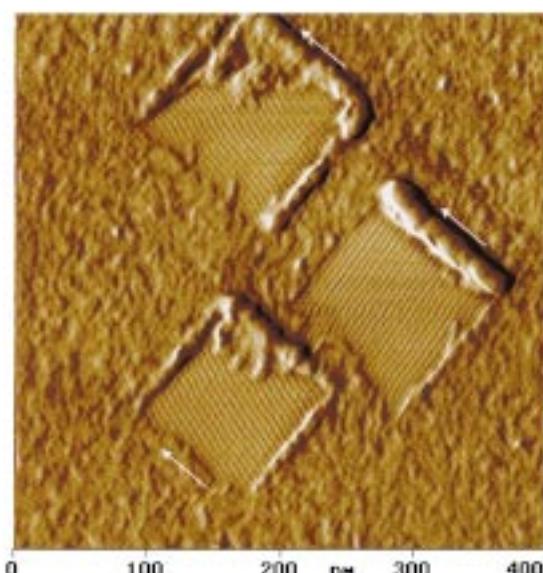


Abbildung 15. Phasenkontrast-SFM-Bild („Tapping“-Modus) einer Monoschicht von P16/17(G4) nach dem Abrastern dreier Bereiche.<sup>[65]</sup> Es zeigt, dass sich die Moleküle durch das Abrastern perfekt entlang einer der drei Symmetrieachsen des Substrats orientieren.

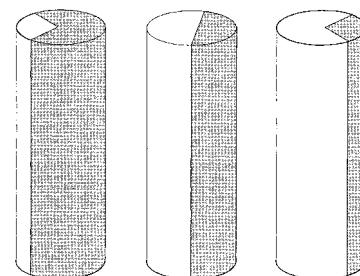


Abbildung 16. Modell eines (noch nicht vollständig realisierten) amphiphilen ausgestatteten dendritischen Zylinders mit unterschiedlichem Raumbedarf der polaren und unpolaren Domänen. Die Segregation dieser Domänen entlang der Hauptachse ist von Interesse für Oberflächenmodifikationen und zur Herstellung neuartiger Aggregate in Lösung.

Raumanspruch ihrer polaren und nicht-polaren Substituenten unterscheiden (Abbildung 16).

Ultradünne Schichten aus amphiphilen Polymeren lassen sich auf zwei Wegen herstellen: Zum einen durch Bildung von Langmuir-Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche und ihre Übertragung auf ein festes Substrat mit der Langmuir-Blodgett-Technik, und zum anderen durch schnelle Filmbildung, wie es schon für die homophilen Systeme angesprochen wurde (siehe Abschnitt 5.1).

### 5.2.1. Langmuir- und Langmuir-Blodgett(LB)-Schichten

Amphiphile, dendronisierte Moleküle wurden an der Wasser/Luft-Grenzfläche untersucht und stabile Monolayer für einige dieser Systeme gefunden.<sup>[70]</sup> In einer kürzlich erschienenen, eleganten Arbeit von Frank und Hawker et al.<sup>[71]</sup> wurde das Verhalten hydrophober Dendronen vom Fréchet-Typ, die hydrophile Ethylenoxy(EO)-Ketten an ihren Ankerpunkten tragen, an dieser Grenzfläche studiert. Dabei wurden die Dendronengröße (G3 bis G5) und die Kettenlänge systematisch variiert. Längere hydrophile Ketten erhö-

hen die Stabilität der Langmuir-Filme für G3 und G4 um etwa 3.1 bzw.  $4.1 \text{ mNm}^{-1}$  pro zusätzliche EO-Einheit. Von den niedrigeren zu den höheren Generationen ändert sich die Gestalt der Dendronen von vertikal elongiert zu flach. Die Kollapsdrücke bewegen sich im Bereich von etwa  $6 \text{ mNm}^{-1}$  für G3 mit einer EO-Gruppe bis  $25 \text{ mNm}^{-1}$  für G3 mit sechs EO-Gruppen.

Langmuir-Monoschichten von Monomer **20** und Polymer **P20/23** wurden an der Wasser/Luft-Grenzfläche hergestellt.<sup>[38]</sup> Die Druck-Flächen-Isothermen bei Raumtemperatur deuten auf stabile Monoschichten hin. Die Monoschicht von **20** weist eine sehr gute Reversibilität bei Kompression, Dekompression und in wiederholten Zyklen auf, mit einer Fläche von ca.  $0.73 \text{ nm}^2$  pro Molekül bei  $20 \text{ mNm}^{-1}$ . Diese Daten sind in Übereinstimmung mit einer Monoschichtstruktur, bei der die vier EO-Ketten pro hydrophiles Dendron dichtest gepackt und senkrecht zur Monoschicht angeordnet sind, wodurch eine minimale Fläche pro Molekül definiert wird. Polymer **P20/23** dagegen weist bei der ersten Kompression eine um 10% größere Fläche pro WHE auf ( $0.82 \text{ nm}^2 \text{ WHE}^{-1}$ ), wobei im zweiten Durchlauf eine Hysterese in der ersten Dekompression und eine Verschiebung zu einer stärker reversiblen Isotherme und einer kleineren Fläche pro WHE ( $0.77 \text{ nm}^2 \text{ WHE}^{-1}$ ) festgestellt wurden. Die gute Übereinstimmung zwischen der Fläche pro Molekül für Monomer **20** und derjenigen pro WHE für Polymer **P20/23** deutet auf eine Struktur der Monoschicht des Polymers hin, in der die stäbchenförmigen Polymermoleküle entlang ihrer Längsachse in der Ebene der Monoschicht dicht gepackt sind. Darüber hinaus weisen die hydrophilen EO-Ketten auf diejenige Seite des Polymers, die der wässrigen Phase zugewandt ist, während die eher hydrophoben Dendronen zur Luftseite des Polymers zeigen. Diese Vorstellung wird durch ein Kontrollexperiment mit einem nahe verwandten Polymer gestützt, in dem das hydrophile Dendron in **P20/23** durch ein weiteres G2-Dendron vom Fréchet-Typ (Struktur nicht gezeigt) ersetzt ist. Unter den gleichen Bedingungen bildet dieses Polymer keine stabilen Monoschichten an der Wasser/Luft-Grenzfläche.

Auch die Polymere **P21/23** und **P22/23** und ihre entsprechenden Monomere **21** bzw. **22** wurden an der Wasser/Luft-Grenzfläche untersucht.<sup>[39]</sup> Außer **P22/23** bilden alle stabile Monoschichten auf dem Langmuir-Trog, die mit der Langmuir-Blodgett-Technik auf Glimmer überführt werden können. Während die so gebildeten Filme von **21** und **22** instabil sind, bildet **P21/23** stabile, eher weiche Monoschichten, deren Morphologie mindestens eine Woche unverändert bleibt. Dass beide Monomere auf Wasser, aber nicht auf Glimmer stabil sind, verdeutlicht den unterschiedlichen Raumbedarf der hydrophilen und der hydrophoben Teile. Die Stabilität des Films von Polymer **P21/23** auf Glimmer zeigt, dass die kovalente Abfolge der amphiphilen WHEs eine LB-Schicht stabilisieren kann. Dass auf der anderen Seite **P22/23** nicht einmal auf Wasser eine stabile Monoschicht bildet, deutet darauf hin, dass sich dieses Polymer mit seinem Ungleichgewicht der amphiphilen Eigenschaften unter diesen Bedingungen nicht wie ein Amphiphil verhält.

Ein quantitativer Vergleich der Kollapsdrücke der Curtis-Hawker-Amphiphile<sup>[71]</sup> mit den hier beschriebenen ist nicht

möglich. Selbst wenn man den Vergleich auf die Monomere **20–22** beschränkt, sind die Strukturunterschiede zu groß. Dazu kommt, dass die Curtis-Hawker-Amphiphile EO-Ketten mit terminalen (polaren) Hydroxyfunktionen haben, die Monomere **20–22** dagegen (unpolare) Methoxygruppen. Die Kollapsdrücke liegen jedoch im selben Bereich.

Im Gegensatz zu den durch schnelle Filmbildung hergestellten homophilen Systemen wurden für die LB-Schichten in der Regel keine SFM-Bilder in molekularer Auflösung erhalten. Die schnelle Filmbildung wurde daher als alternative Methode auch für die amphiphilen Systeme verwendet.<sup>[65]</sup> Ein SFM-Bild einer so hergestellten Monoschicht von **P20/23** auf HOPG ist in Abbildung 17 zu sehen; es zeigt weitgehend

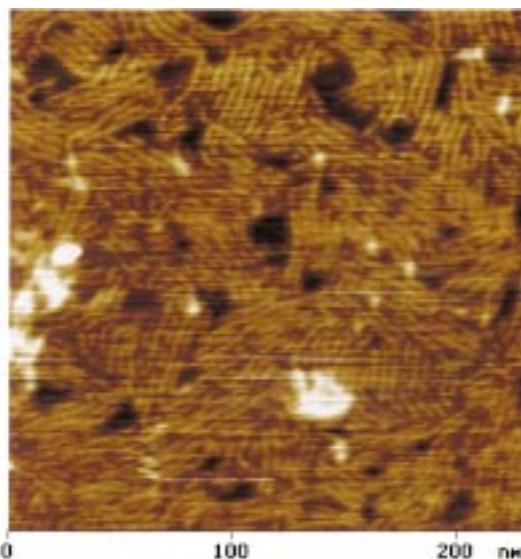


Abbildung 17. SFM-Höhenbild (bei molekularer Auflösung) von durch schnelle Filmbildung präparierten Amphiphilen **P20/23** auf HOPG.<sup>[65]</sup>

gestreckte Stäbchen. Auch hier ist deren Orientierung in der Ebene nicht zufällig, sondern spiegelt die dreizählige Symmetrie des Substrats wider. Die Längenverteilung der Stäbchen entspricht im Rahmen der experimentellen Genauigkeit dem durch GPC ermitteltem Wert. Der Abstand zwischen den Stäbchen jedoch beträgt  $4.4 \pm 0.5 \text{ nm}$ , was über dem für dicht gepackte Moleküle erwarteten Wert liegt. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die amphiphilen Stäbchen definiert aggregieren, z.B. zu Dimeren mit hydrophoben Oberflächen, die sowohl in Kontakt mit dem eher hydrophoben Substrat als auch mit der sonstigen Umgebung sind.

## 6. Modifikation der Zylinder,,oberfläche“

Die kontrollierte Oberflächenmodifikation dendritischer Nanostäbchen ist eine Herausforderung bei der Synthese und für viele Anwendungsbereiche. Einige erste Experimente wurden hier bereits unternommen, wobei folgende Schritte wichtig sind:

- a) Synthese von Monomeren mit geschützten funktionellen Gruppen in der Peripherie. Das Schützen dient der Kompatibilität mit den Polymerisationsbedingungen.

b) Polymerisation dieser Monomere und vollständiges Entschützen der funktionellen Gruppen in der Peripherie des resultierenden Polymers. Dieses darf durch das Entschützen nicht unlöslich werden.

c) Derivatisierung des entschützten Polymers mit den gewünschten Gruppen oder Funktionseinheiten.

Stufe a) ist mindestens bis zur Generation 2 verwirklicht worden. Gute Beispiele dafür sind die Monomere **7**, **8**, **10** und **11** in Abbildung 2a. Sie alle wurden zu den entsprechenden hochmolekularen Produkten **P7**, **P8**, **P10** bzw. **P11** polymerisiert (Schritt b)) und deren funktionelle Gruppen entschützt. Zum Gebrauch der eher unüblichen Teoc-Schutzgruppe sei auf Lit.<sup>[25]</sup> verwiesen. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Monomers **7(G2)**, des entsprechenden Polymers **P7(G2)** und von dessen entschütztem Analogon sind in Abbildung 18 gezeigt. Offensichtlich verläuft das Entschützen vollständig. Das ist deswegen so wichtig, weil nicht entschützte Funktionalitäten Bestandteil des Polymers bleiben und nicht, wie in der Organischen Chemie üblich, durch Reinigung entfernt werden können. Schritt c) ist bisher am wenigsten entwickelt. Eine Synthesesequenz, in der das entschützte G1-Polymer **P11(G1)** an den Aminogruppen mit dem Aktivester des geschützten G1-Dendrons **27** zum Polymer **P8(G2)** umgesetzt wird, ist in Schema 3 gezeigt. Die Struktur dieses Polymers wurde mit allen gängigen Methoden nachgewiesen sowie

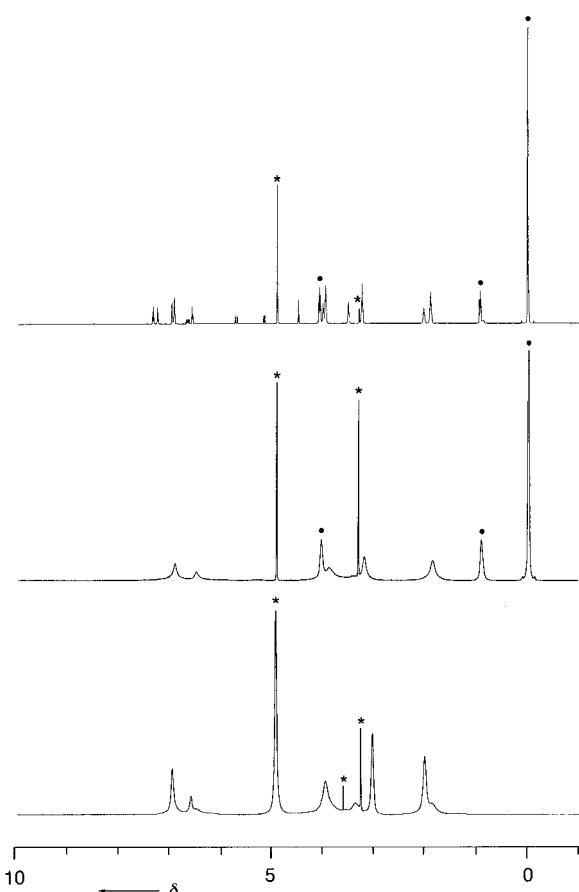
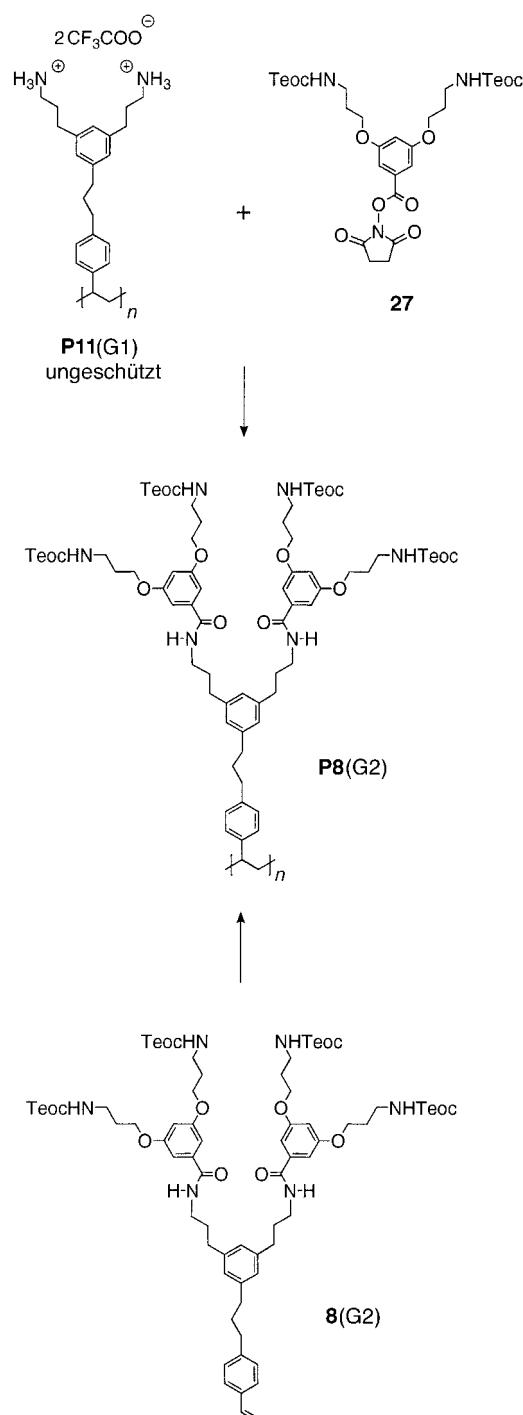


Abbildung 18. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Monomers **7(G2)**, des entsprechenden Polymers **P7(G2)** und von dessen entschütztem Analogon (von oben nach unten) zeigen die Strukturkontrolle während der Polymerisation und bis zu welchem Grad ein Entschützen des Polymers erreicht werden kann. Signale der Teoc-Schutzgruppe (●) und des Solvens (\*) sind markiert.



Schema 3. Zwei unterschiedliche synthetische Routen zu Polymer **P8(G2)**: ausgehend von **P11(G1)** mit nachfolgender Dendronisierung oder ausgehend vom Makromonomer **8(G2)**.

zusätzlich durch unabhängige Herstellung aus dem Monomer **8(G2)**.<sup>[29]</sup> Der Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (500 MHz) von Proben beider Syntheserouten zeigt, dass die Bedeckung mit **27** nahezu vollständig ist. Das ist zwar ein hübsches Resultat, trotzdem ist die Chemie noch nicht da, wo sie sein sollte. Ausgangsmaterial war lediglich ein G1-Polymer, das selbst dann alles andere als ein zylindrisches Nanoobjekt ist, wenn man den verstifenden Effekt in Betracht zieht, den die beiden positiven Ladungen der Ammoniumgruppen ausüben.

Trotzdem ist es bemerkenswert, dass ein Polymer mit ca.  $P_n = 80 - 100$ , was 160–200 Aminogruppen bedeutet, komplett mit G1-Dendronen bedeckt werden kann. Dieses Resultat hat eine Serie von Untersuchungen an komplexeren Systemen ausgelöst, über die noch zu berichten sein wird.

Die Verknüpfung unter Amidbildung wurde deswegen gewählt, weil sie eine leichte Kupplung mit nahezu allen anderen interessanten Komponenten wie Aminosäuren, Zuckern, kurzen DNAs etc. an Stelle der Dendronen ermöglicht.

Eine alternative Route zu modifizierten dendronisierten Polymeren besteht darin, modifizierte dendronisierte Monomere zu polymerisieren. So wurden die Monomere **9**(G1 und G2) zu den entsprechenden zuckertragenden Polymeren **P9** umgesetzt.<sup>[28]</sup>

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Dendronisierte Polymere mit hohen Molmassen sind synthetisch zugänglich. Unter bestimmten Voraussetzungen können sogar die sterisch anspruchsvollen Makromonomere **12**(G3), **16**(G3) und **26**(G4) verwendet werden, was den Anwendungsbereich sowohl der radikalisch initiierten Polymerisation als auch der Suzuki-Polykondensation erweitert. Die erfolgreiche Synthese von Polymeren wie **P12**(G3) und **P23/26**(G4) ermöglicht Untersuchungen darüber, welchen Einfluss die dendritische Dekoration auf das Knäuelverhalten des Rückgrats ausübt, und wirft die wichtige Frage auf, ob sterische Überfrachtung als ein Hilfsmittel dafür verwendet werden kann, Moleküle in eine bestimmte Gestalt zu zwingen, die mehr oder weniger unabhängig vom umgebenden Medium ist (in Lösung, adsorbiert auf Oberflächen, auf Fest/Flüssig-Grenzflächen gespreitet oder in fester Phase). SFM- und SANS-Messungen haben neben MD-Simulationen gezeigt, dass z.B. das Polymer **P12**(G3) in der Tat bemerkenswert steif ist und als ein zylindrisch geformtes molekulares Objekt mit einem definierten Durchmesser von ca. 5 nm und einer Persistenzlänge im Bereich der Konturlänge (50 nm) angesehen werden kann. Man könnte sogar geneigt sein, diesem Polymer eine „Oberfläche“ zuzuordnen. Inspiriert durch die Idee, molekulare Nanoobjekte mit verwendbaren Oberflächen nur durch Polymerisation geeignet ausgestatteter Monomere herzustellen, wurden erste Schritte unternommen, diese Oberflächen im Sinne des Molecular Engineering mit sowohl funktionellen als auch polaren/unpolaren Gruppen zu dekorieren, um mögliche Anwendungsbereiche zu erkunden.

Forschung an Nanoobjekten in der beschriebenen Weise ist ein wahrhaft interdisziplinäres Unterfangen, und Fortschritte hängen stark von einer engen Kooperation von Synthesechemikern, Experimentalphysikern und Theoretikern ab. Einige Ziele in der Zukunft werden sein: a) Die Synthese so weit zu entwickeln, dass einige steife Objekte mit verschiedenen Oberflächenfunktionalitäten verfügbar und ihre Längenverteilungen etwas besser kontrollierbar sind; b) einzelne Zylinder auf Oberflächen zu isolieren und molekulare Eigenschaften wie den Biegemodul quantitativ zu bestimmen; c) zu versuchen, diese Objekte zur Musterbildung und für Konstruktionszwecke auf der Oberfläche zu

verschieben und d) die Untersuchungen ihrer Eigenschaften unter den in Abschnitt 2 beschriebenen Aspekten voranzutreiben.

*Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 448, Teilprojekte A1, B5) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Stephan Förster, Hamburg, für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und sowohl ihm als auch Prof. Manfred Schmidt, Mainz, für hilfreiche Diskussionen. Den folgenden Kollegen und Mitarbeitern danken wir herzlich für ihre wertvollen Beiträge: J. Barner, Dr. Z. Bo, Dr. W. Claussen, Dr. B. Karakaya, Dr. R. Klopsch, S. Koch, Dr. I. Neubert, Dr. B. Schürmann, L. Shu, Dr. W. Stocker und Dr. A. Zistler. Wir möchten auch den Gutachtern für ihre hilfreichen Anmerkungen danken.*

Eingegangen am 21. Oktober 1999 [A 367]  
Übersetzt von Dipl.-Chem. C. Grave, Berlin

- [1] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules—Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**. Siehe beispielsweise auch: D. K. Smith, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1353–13621; H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **1999**, *10*, 279–294; C. Gorman, *Adv. Mater.* **1999**, *10*, 295–309; A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665–1688.
- [2] J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226–1229; J. F. G. A. Jansen, E. W. Meijer, E. M. M. de Brabander-van den Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4417–4428.
- [3] D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J. (Tokyo)* **1985**, *17*, 117–132; D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466–2468; E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1370–1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1308–1310; C. Wörner, R. Mühlaupt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1367–1370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1306–1308.
- [4] D. A. Tomalia, P. M. Kirchhoff (Dow Chemical), US-A 4694064, **1987**; R. Yin, Y. Zhu, D. A. Tomalia, H. Ibuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2678–2679.
- [5] a) A. D. Schlüter, vorgetragen auf The Polymer Conference, Cambridge, UK, **1993**; R. Freudenberger, W. Claussen, A. D. Schlüter, H. Wallmeier, *Polymer* **1994**, *35*, 4496–4501; b) V. Percec, J. Heck, D. Tomazos, F. Falkenberg, H. Blackwell, G. Ungar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 2799–2811.
- [6] Eine exzellente Arbeit über Dendrimere mit perfekter Struktur: J. C. Hummelen, J. L. J. van Dongen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1489–1493.
- [7] I. Gitsov, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1282–1285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1200–1203; I. Gitsov, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1993**, *27*, 7309–7314; C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Polymer* **1992**, *33*, 1507–1510; T. Kawaguchi, J. S. Moore, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1994**, *35*, 872–873; M. A. Fox, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 860–863.
- [8] M. L. Bruening, Y. Zhou, G. Aguilar, R. Aghee, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *Langmuir* **1997**, *13*, 770–778; Z. Bo, L. Zhang, B. Zhao, X. Zhang, J. Shen, S. Höppener, L. Chi, H. Fuche, *Chem. Lett.* **1998**, 1197–1198; L. Zhang, Z. Bo, B. Zhao, Y. Wu, X. Zhang, J. Shen, *Thin Solid Films* **1998**, *327*–329, 221–223; R. F. Peez, D. L. Dermody, J. G. Franchina, S. J. Jones, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *Langmuir* **1998**, *14*, 4232–4237.
- [9] Siehe z.B.: M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934–955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 884–905.
- [10] H. Frey, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2313–2317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2193–2197.
- [11] A. D. Schlüter, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*, 165–191.
- [12] P. Dziezok, S. S. Sheiko, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2894–2897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*,

- 2812–2815; S. S. Sheiko, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Langmuir* **1997**, *13*, 5368–5372; M. Gerle, K. Fischer, S. Roos, A. H. E. Müller, M. Schmidt, S. S. Sheiko, S. Prokhorova, M. Möller, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2629–2634; R. Djalali, N. Hugenberg, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 444–449.
- [13] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 5. Aufl., Hüthig&Wepf, Basel, **1990**, S. 43, 628.
- [14] Zu Diskussionen über den Dichtegradienten in sphärischen Dendrimeren siehe: R. G. deGennes, H. J. Hervet, *Phys. Lett. Paris* **1983**, *44*, 351–359; R. L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2280–2288.
- [15] J. W. J. Knappen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659–662; N. Brinkmann, D. Giebel, G. Lohmer, M. T. Reetz, U. Kragl, *J. Catal.* **1999**, *183*, 163–168; N. J. Hovestad, E. B. Eggeling, H. J. Heidbuechel, J. T. B. H. Jastrzebski, U. Kragl, W. Keim, D. Vogt, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1763–1765, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1655–1658.
- [16] H. Maeda, *Langmuir* **1997**, *13*, 4150–4161, zit. Lit.
- [17] „Molecular Assemblies and Membranes“: J.-H. Fuhrhop, J. König in *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. F. Stoddart) Royal Society of Chemistry, London, **1994**.
- [18] W. W. Yan, J. J. Kirkland, D. D. Bly, *Modern Size-Exclusion Chromatography*, Wiley, New York, **1979**.
- [19] J. M. J. Fréchet, K. L. Wooley, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252–4261.
- [20] Die Autoren beziehen sich auf Verbindung **2** als ein Monomer mit keilförmigen Seitenketten. Da die Seitenketten die Kriterien für ein G1-Dendron erfüllen, ist Verbindung **2** hier berücksichtigt.
- [21] G. Draheim, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2211–2222.
- [22] V. Percec, C. H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, M. Möller, S. S. Sheiko, *Nature* **1998**, *391*, 161–164.
- [23] Y. M. Chen, C. F. Chen, W. H. Liu, F. Xi, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 401–407.
- [24] I. Neubert, R. Klöpsch, W. Claussen, A. D. Schlüter, *Acta Polym.* **1996**, *47*, 455–459.
- [25] I. Neubert, A. D. Schlüter, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9372–9378.
- [26] Zu einem verwandten O-terminierten Dendron siehe Lit. [19].
- [27] L. Shu, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 239–245.
- [28] A. Zistler, S. Koch, A. D. Schlüter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 501–508.
- [29] L. Shu, A. D. Schlüter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [30] I. Neubert, E. Amoulong-Kirstein, A. D. Schlüter, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 517–527.
- [31] T. Kaneko, T. Horie, M. Asano, T. Aiko, E. Oikawa, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3118–3121.
- [32] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**.
- [33] V. Percec, D. Schlueter, J. C. Ronda, G. Johansson, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1464–1472.
- [34] V. Percec, D. Schlueter, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5783–5790.
- [35] A. D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polymer.* **1993**, *44*, 59–69.
- [36] W. Claussen, N. Schulte, A. D. Schlüter, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 89–94.
- [37] B. Karakaya, W. Claussen, K. Gessler, W. Saenger, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3296–3301.
- [38] Z. Bo, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2540–2542, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2370–2372.
- [39] Z. Bo, C. Zhang, N. Severin, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Macromolecules* **2000**, im Druck.
- [40] S. Jahromi, B. Coussens, N. Meijerink, A. W. M. Braam, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9753–9762.
- [41] Z. Bao, K. R. Amundson, A. J. Lovinger, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8647–8649.
- [42] A. P. H. J. Schenning, R. E. Martin, M. Ito, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Chem. Commun.* **1998**, 1013–1014.
- [43] V. Hensel, A. D. Schlüter, *Liebigs Ann.* **1997**, 303–309.
- [44] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* **1990**, *23*, 5201–5208; M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, Y. Tsukahara, *Macromolecules* **1996**, *29*, 978–983.
- [45] M. Schmidt, Mainz, persönliche Mitteilung.
- [46] V. Percec, C.-H. Ahn, B. Barboin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12978–12979.
- [47] K. Ito, S. Kawaguchi, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 129–178.
- [48] S. Förster, I. Neubert, A. D. Schlüter, P. Lindner, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4042–4049.
- [49] J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, International Textbook Comp., Bucks, UK, **1973**.
- [50] W. Stocker, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, S. Förster, P. Lindner, I. Neubert, A. D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 793–797.
- [51] W. Stocker, B. Karakaya, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7691–7695.
- [52] Z. Bo, A. D. Schlüter, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 21–25; Z. Bo, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2000**, im Druck.
- [53] Das Dendron von **P23/26(G4)** ist nicht exakt vom Fréchet-Typ. Wegen der verbesserten synthetischen Zugänglichkeit wurde die erste Verzweigungseinheit modifiziert.
- [54] S. Förster, Z. Bo, A. D. Schlüter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [55] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1985**.
- [56] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [57] Q. Zhong, D. Innis, V. Elings, *Surf. Sci.* **1993**, *290*, 688.
- [58] H. G. Hansma, J. Vesena, C. Siegerist, G. Kelderman, H. Morret, R. L. Sinsheimer, V. Elings, C. Bustamate, P. K. Hansma, *Science* **1992**, *256*, 1180.
- [59] H. G. Hansma, F. Motademi, P. Smith, P. K. Hansma, J. C. Wittmann, *Polymer* **1992**, *33*, 674.
- [60] S. J. Tans, L. J. Geerlings, C. Dekker, J. Wu, G. Wegner, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 733.
- [61] S. S. Sheiko, G. Eckert, G. Ignat'eva, A. M. Muzaferov, J. Spirkermann, H. J. Räder, M. Möller, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 283; S. S. Sheiko, A. M. Muzaferov, R. G. Winkler, E. V. Getmanova, G. Eckert, P. Reineker, *Langmuir* **1997**, *13*, 4172.
- [62] M. C. Coen, K. Lorenz, J. Kressler, H. Frey, R. Mühlaupt, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8069.
- [63] S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, M. Möller, C.-H. Ahn, V. Percec, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 359–366; S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, C.-H. Ahn, V. Percec, M. Möller, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2653–2660.
- [64] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424–427.
- [65] J. Barner, Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin, **1999**.
- [66] N. Voyer, J. Lamothe, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9241; N. Voyer, M. Robitaille, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6599.
- [67] Zu amphiphilen sphärischen Dendrimeren siehe: F. Zeng, S. C. Zimmermann, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681–1712; A. P. H. J. Schenning, C. Elissen-Roman, J.-W. Weener, M. W. P. L. Baars, S. J. van der Gaast, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8199–8208, zit. Lit.
- [68] Zu nicht-dendronisierten Polymeren mit ähnlichem Polaritätsmuster siehe: H. M. Janssen, E. Peeters, M. F. van Zundert, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8113–8128; T. Björnholm, D. R. Greve, N. Reitzel, T. Hassenkam, K. Kjaer, P. B. Howes, N. B. Larsen, J. Bogelund, M. Jayaraman, P. C. Ebanks, R. D. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7643–7644.
- [69] Zu einer Diskussion über den Einfluss des Hydrophilie/Hydrophobie-Verhältnisses auf das Aggregationsverhalten von Amphiphilen siehe Lit. [17].
- [70] Y. Sayed-Sweet, D. M. Hedstrand, R. Spinder, D. A. Tomalia, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1199–1204; O. Karthaus, K. Ijiro, M. Shimomura, *Langmuir* **1996**, *12*, 6714–6719; J. C. M. van Hest, D. A. P. Delnoye, M. W. P. L. Baars, C. Elissen-Roman, M. H. P. Genderen, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1616–1626; F. Cardullo, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, N. Jayaraman, R. M. Leblanc, J. F. Stoddart, S. Wang, *Langmuir* **1998**, *14*, 1955–1960. Siehe auch: P. M. Saville, P. A. Reynolds, J. W. White, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, K. L. Wooley, J. Penfold, J. R. P. Webster, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8283; P. M. Saville, J. W. White, C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8283; Z. Bo, X. Zhang, X. Yi, M. Yang, J. Shen, Y. Rehn, S. Xi, *Polym. Bull.* **1997**, *38*, 257–264.
- [71] J. P. Kampf, C. W. Frank, E. E. Malmström, C. J. Hawker, *Langmuir* **1999**, *15*, 227–233.