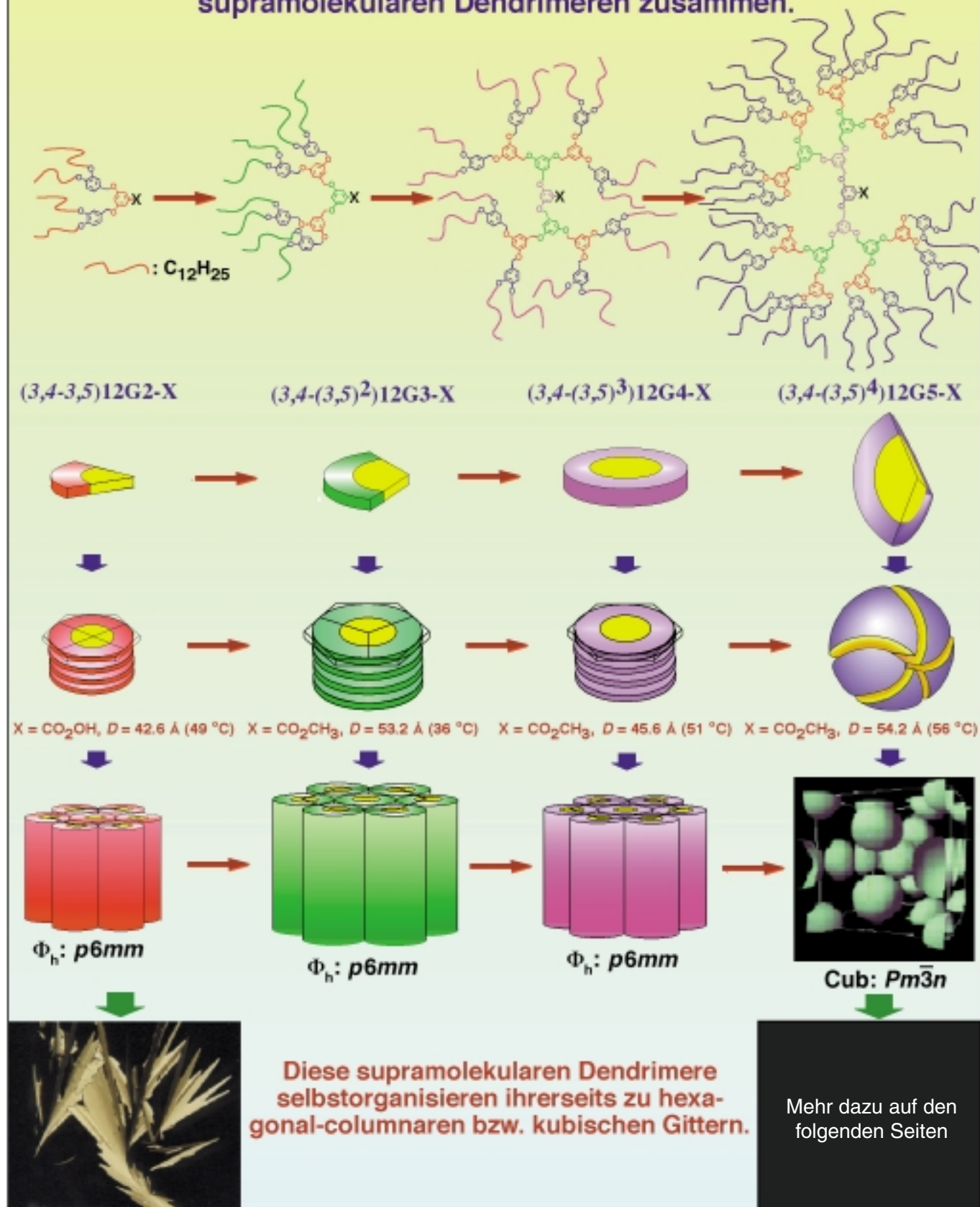


Kreissegmentförmige, scheibenförmige und konische Monodendren lagern sich zu zylindrischen und sphärischen supramolekularen Dendrimern zusammen.

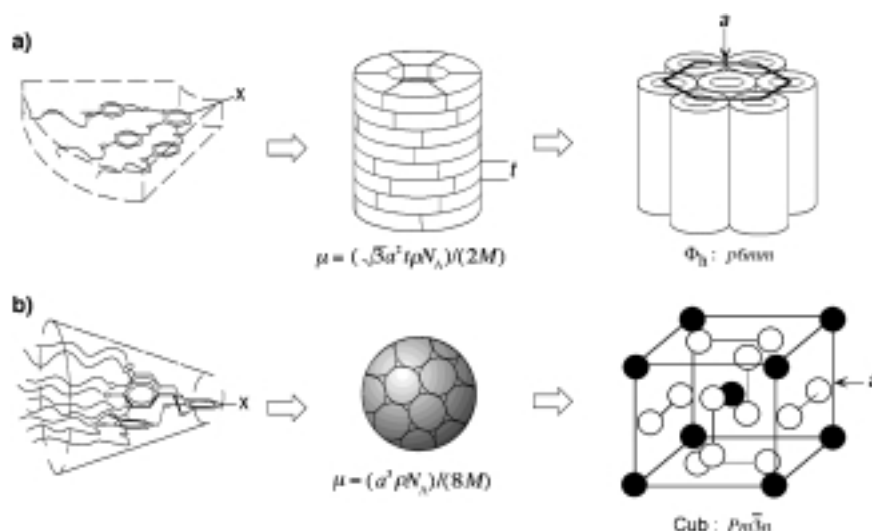


Von molekularen Kreis-segmenten, Scheiben und Kegeln zu supramolekularen Zylindern und Kugeln mit an der Peripherie modifizierten Fréchet-Monodendren**

Virgil Percec,* Wook-Dong Cho,
Goran Ungar und
Duncan J. P. Yearley

Dendritische Bausteine gehören zu den nützlichsten architektonischen Motiven für die Herstellung von komplexen und funktionellen molekularen, makromolekularen und supramolekularen Nanosystemen, welche eine Vielzahl potentiell neuartiger technologischer Anwendungen aufweisen.^[1] Wir haben einen rationellen Zugang zum Entwurf, zur Synthese und zur strukturellen Charakterisierung von solchen dendritischen Bausteinen ausgearbeitet. Diese Bausteine können sich zu zylindrischen und zu sphärischen supramolekularen Dendrimeren selbstorganisieren, die sich ihrerseits zu einem hexagonal-columnaren $p6mm$ -^[2] bzw. einem kubischen $Pm\bar{3}n$ -Flüssigkristall(LC)-Gitter^[3] organisieren (Schema 1). Die röntgenographische Analyse dieser Gitter ermöglicht die Bestimmung von Struktur und Größe der dendritischen Bausteine. Diese dendritischen Bausteine werden bei der Synthese von zylindrischen und sphärischen makromolekularen Objekten^[4] mit festgelegter innerer Struktur eingesetzt, welche sich zu ähnlichen Gittern selbstorganisieren. Komplexere Objekte mit der Fähigkeit, sich zu verschiedenen Übergittern^[5] anzuordnen, wurden aus diesen dendritischen Bausteinen ebenfalls bereits entworfen. Über zylindrische Makromoleküle, die sich nicht zu hexagonal-columnaren Gittern^[6a-c] organisieren oder zu einer nematischen LC-Phase^[6d] anordnen, wurde bereits berichtet.

Derzeit erforschen wir die Prinzipien, welche die Form und die Größe der sich selbst organisierenden Monodendren



Schema 1. Schematische Darstellung a) der Selbstorganisation von kreissegmentförmigen Monodendren zu einem supramolekularen zylindrischen Dendrimer und deren anschließender Selbstorganisation zu einem hexagonal-columnaren $p6mm(\Phi_h)$ -LC-Gitter und b) der Selbstorganisation von konischen Monodendren zu einem supramolekularen sphärischen Dendrimer und deren anschließender Selbstorganisation in das kubische $Pm\bar{3}n(Cub)$ -LC-Gitter. Zur Berechnung von μ siehe Tabelle 2; $t = 4.7 \text{ \AA}$. X = Endorezeptor oder funktionelle Gruppe.

bestimmen und durch deren Architektur auch die Form und die Größe der entsprechenden supramolekularen und makromolekularen dendritischen Objekte. Im Hinblick auf dieses Ziel untersuchen wir Bibliotheken von sich selbst organisierenden Monodendren, welche sich in den folgenden Punkten unterscheiden: in ihren Minidendron-Architekturen an ihrer Peripherie,^[2a, 3a, 7] in der Architektur ihrer internen Wiederholungseinheiten,^[8] in ihrer Generationenzahl,^[7] in ihrer Funktionalität am Kern,^[4a,b] in ihrer Multiplizität am Kern^[2a, 3a] etc.

Im Folgenden zeigen wir, dass die Anknüpfung der ersten Generation des 3,4-Bis(n -dodecan-1-yloxy)benzylether-Monodendrons (eines Minidendrons^[5]) an die Peripherie von Fréchet-artigen dendritischen Wiederholungseinheiten (3,5-disubstituierte Benzylether) zu einer Klasse von sich selbstorganisierenden Hybrid-Monodendren führt. Die ersten fünf Generationen dieser Monodendren weisen die bisher größte Vielfalt an monodendritischen und supramolekularen Dendrimerformen auf. Von besonderem Interesse für das Design von neuartigen architektonischen Motiven, Gittern und Übergittern ist die Tatsache, dass die vierte Generation das erste Monodendron mit scheibenartiger Form gibt.

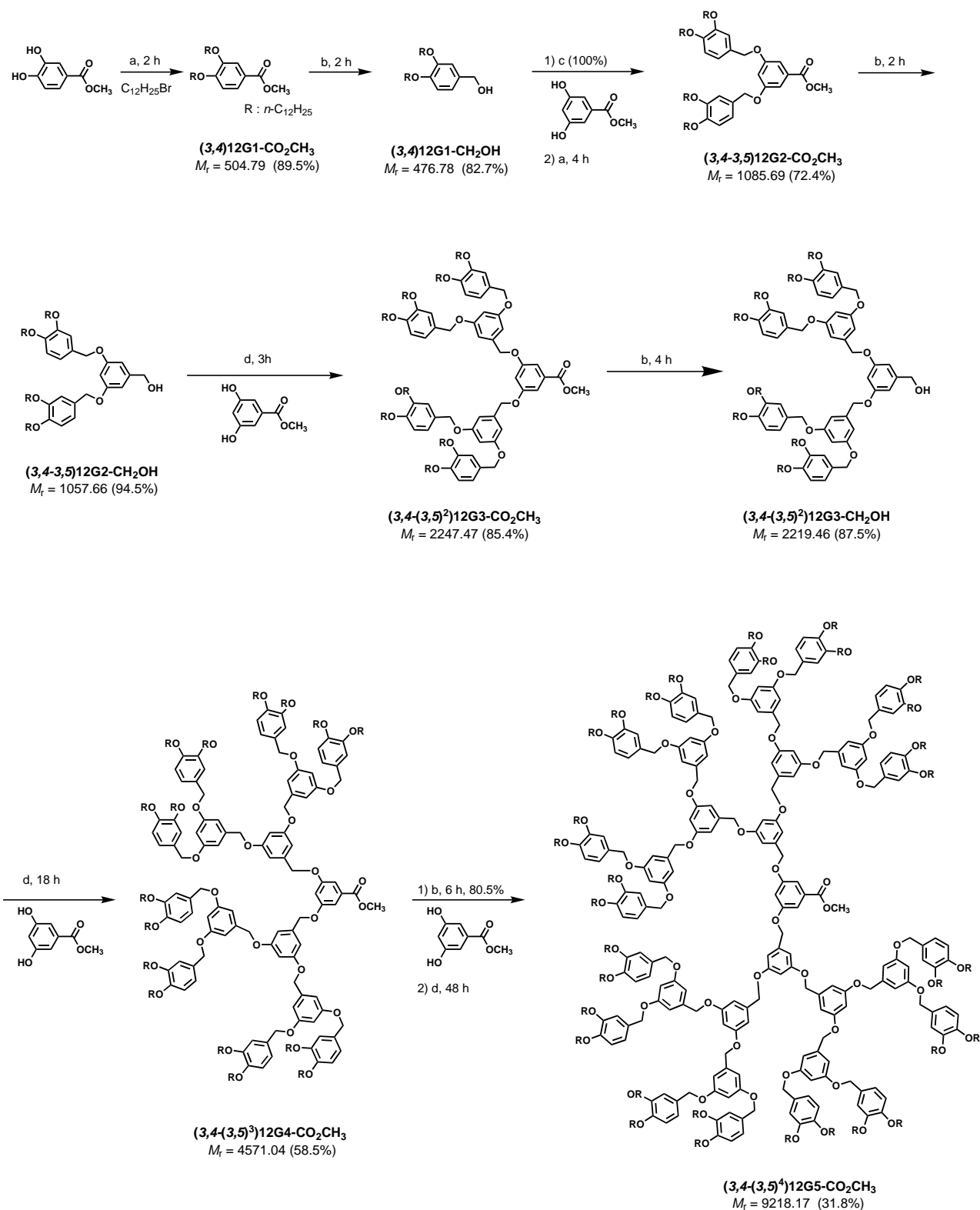
Schema 2 zeigt die Synthese der ersten fünf Generationen des Monodendrons **(3,4-(3,5)ⁿ⁻¹12Gn-X** (Generationsnummer $n = 1-5$) nach einem von uns bereits beschriebenen Verfahren.^[3a, 7] Einzelheiten zu den Synthesen und zur Charakterisierung durch ^1H -, ^{13}C -NMR, HPLC, Gelpermeationschromatographie (GPC), Elementaranalyse, Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC), Röntgenstrukturanalyse (XRD) und thermische optische Polarisationsmikroskopie, gemäß Methoden, welche standardmäßig in unserem Labor eingesetzt werden,^[3a, 7] sind in den Hintergrundinformationen und in Tabelle 1 und 2 angegeben. Über die Synthese und die Charakterisierung von **(3,4)12G1-X** ($\text{X} = \text{CO}_2\text{CH}_3$,^[9a,b] CH_2OH ,^[9c,d] CH_2Cl ^[4b]) und **(3,4-3,5)12G2-X** ($\text{X} = \text{CO}_2\text{CH}_3$, COOH)^[4b] wurde bereits berichtet. In Tabelle 1 sind die

[*] Prof. Dr. V. Percec, W.-D. Cho
Roy & Diana Vagelos Laboratories
Department of Chemistry
University of Pennsylvania
Philadelphia, PA 19104-6323 (USA)
Fax: (+1) 215-573-7888
E-mail: percec@sas.upenn.edu

Dr. G. Ungar, D. J. P. Yearley
Department of Engineering Materials
and Center for Molecular Materials
University of Sheffield
Sheffield S1 3JD (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-97-08581), vom britischen Engineering and Physical Science Research Council und von der Synchrotron Radiation Source, Daresbury (Großbritannien), gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2. Synthese der Monodendren **(3,4-(3,5)ⁿ⁻¹)12Gn-X** (**X** = CO₂CH₃, CH₂OH und CH₂Cl). a) K₂CO₃, DMF, 70 °C; b) LiAlH₄, THF, 20 °C; c) SOCl₂, CH₂Cl₂, DMF (kat.), 20 °C; d) Diethylazodicarboxylat (DEAD), PPh₃, THF, 20 °C.

repräsentativsten physikalischen Daten und das Phasenverhalten ausgewählter supramolekularer Dendrimere zusammengefasst, welche durch eine Kombination von DSC, Polarisationsmikroskopie (siehe Abbildung 1) und XRD erhalten wurden.

Schema 3 zeigt den Mechanismus der Selbstorganisation von Monodendren vierer Generation, die Gitterparameter a [Å], die Zahl der Monodendren, μ , welche eine vollständige Scheibe der Dicke t ($t = 4.7$ Å) eines supramolekularen Zylinders oder eine Kugel bilden (Schema 1), sowie

Tabelle 1. Theoretische und experimentelle (GPC) Molekulargewichte, experimentelle Dichten^[a] und thermische Übergänge ausgewählter Monodendren (**(3,4)-(3,5)ⁿ-12Gn-X** (X = CH₂OH, COOH, CO₂CH₃)).

Monodendron	M_r	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)	$\rho_{20}^{[a]}$ [g cm ⁻³]	thermische Übergänge [°C] und entsprechende Enthalpieänderungen [kcal mol ⁻¹] Erwärmen ^[b] Abkühlen
(3,4)12G1-CO₂CH₃	504.79	829	1.01	1.01	1) k – 2 (0.92) k 16 (2.93) k 54 (17.13) i 2) k 38 (1.16) – k 41 (3.69) k 54 (16.95) i
(3,4)12G1-CH₂OH	476.78	796	1.01	1.01	1) k 12 (4.23) k 53 (16.06) i 2) k 37 (0.53) – k 39 (2.32) k 52 (14.26) i
(3,4-3,5)12G2-CH₂OH	1057.68	1663	1.04	0.99	1) k 65 (18.54) – k 69 (0.37) k 76 (5.47) i 2) k 61 (12.91) i
(3,4-3,5)12G2-COOH	1071.66	1673	1.04	1.02	1) k 69 (21.82) i 2) k 14 (3.02) Φ_h ^[c] 68 (3.94) i
(3,4-(3,5)²)12G3-CO₂CH₃	2247.47	3216	1.07	1.01	1) k – 5 (3.55) k 39 (12.56) k 45 (2.33) k 50 (0.86) i 2) k – 4 (4.01) Φ_h 45 (5.22) i
(3,4-(3,5)³)12G4-CO₂CH₃	4571.04	5998	1.11	0.99	1) k 15 (72.96) k 42 (4.38) Φ_h 66 (1.09) i 2) k – 12 (18.92) Φ_h 66 (1.06) i
(3,4-(3,5)⁴)12G5-CO₂CH₃	9218.17	8638	1.09	0.99	1) k – 6 (41.47) k 46 (11.79) Cub ^[d] 67 (3.79) i 2) k – 5 (34.85) T_g 36 Cub 59 (1.61) Cub 66 (1.40) i

[a] Die Dichten wurden bei 20 °C bestimmt. [b] Daten vom ersten Erwärmen sind jeweils unter 1), diejenigen vom zweiten Erwärmen unter 2) aufgeführt. [c] Φ_h = hexagonal-columnare *p6mm*-LC-Phase. [d] Cub = kubische *Pm3n*-LC-Phase.

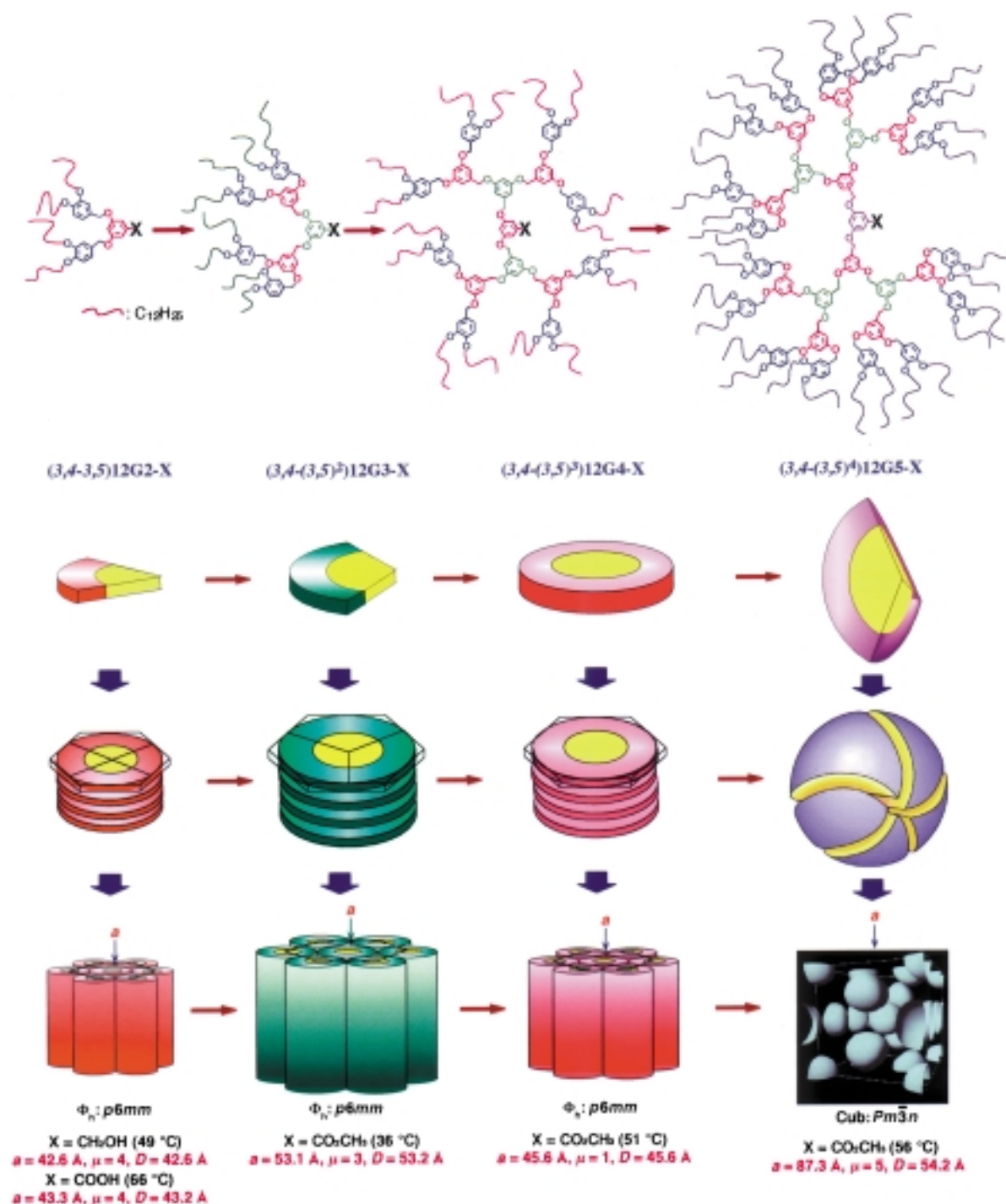
deren Durchmesser D [Å]. Die Temperatur, bei welcher die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde, ist sowohl in diesem Schema als auch in Tabelle 2 in Klammern angegeben.

Die Ergebnisse in Tabelle 1, 2 und Schema 3 können wie folgt zusammengefasst werden. Das Monodendron **(3,4)12G1-X** (mit X = CO₂CH₃ und CH₂OH) der ersten Generation (ein Minidendron), welches verwendet wurde, um die Peripherie von Monodendren höherer Generationen zu funktionalisieren, ist kristallin (Tabelle 1). Die Monodendren der zweiten, dritten und vierten Generation können sich zu supramolekularen Zylindern organisieren, welche sich ihrerseits zu einem hexagonal-columnaren *p6mm*-LC-Gitter anordnen. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt die LC-Phase große isotrope Bereiche, welche für eine homöotrope Anordnung der Säulen charakteristisch ist, und eine konische, fächerförmige anisotrope Struktur (Abbildung 1).^[2a, 7] Der Röntgenstrukturanalyse dieser Gitter (Schema 1)^[2a] zufolge haben **(3,4-3,5)12G2-X** mit X = CH₂OH und COOH die Form von Kreissegmenten, welche einem Viertel einer vollständigen Scheibe der entsprechenden supramolekularen Zylinder entsprechen ($D = 42.6$ bzw. 43.2 Å, $t = 4.7$ Å). **(3,4-(3,5)²)12G3-CO₂CH₃** ist ebenfalls segmentförmig, doch die Segmente sind ein Drittel so groß wie eine vollständige Scheibe des entsprechenden supramolekularen Zylinders ($D = 53.2$ Å). Die Form von **(3,4-(3,5)³)12G4-CO₂CH₃** ähnelt einer vollständigen Scheibe des supramolekularen Zylinders, d. h., es ist ein scheibenförmiges Molekül mit $D = 45.6$ Å und damit das erste scheibenförmige Monodendron. **(3,4-(3,5)⁴)12G5-CO₂CH₃** hat eine Form, welche einem Fünftel einer supramolekularen Kugel äquivalent ist ($D = 54.2$ Å). Unter dem Polarisationsmikroskop ist die Struktur der aus selbst-

organisierten, supramolekularen Kugeln bestehenden kubischen Phase optisch isotrop.

Wir haben bereits über das erste Beispiel für die Formkontrolle bei Monodendren und supramolekularen Dendrimern durch die Generationenzahl und deren quantitative röntgenographische Analyse berichtet.^[7a] Diese Ergebnisse belegen die Gültigkeit der theoretischen Vorhersage, dass bei zunehmender Generationenzahl sich die Form eines Dendrimers verändern sollte.^[7b] In diesem Bericht^[7a] haben wir einen Übergang von einem supramolekularen Zylinder zu einer supramolekularen Kugel beschrieben, wobei wir hinsichtlich der Form des Monodendrons direkt von einer halben Scheibe zu einem Sechstel einer Kugel übergangen und nicht das Stadium einer ganzen Scheibe durchlaufen wurde. Die Fähigkeit, ein scheibenförmiges Monodendron wie **(3,4-(3,5)³)12G4-X** zu bilden, bietet eine allgemeine Strategie zur Synthese von supramolekularen Säulen mit anisotropen Oberflächen. Dabei werden präzise Oberflächenmuster entworfen, welche aus **(3,4)12G1-X**-Minidendren mit chemisch unterschiedlichen, flexiblen Gruppen aufgebaut sind.

Schließlich können die hier beschriebenen Ergebnisse quantitative Aspekte in Hinblick auf einige der interessantesten Anwendungen von Fréchet-Monodendren und Dendrimern liefern. Beispielsweise nutzen mehrere Arbeitsgruppen diese dendritischen Bausteine für die Ausarbeitung von neuartigen Konzepten, welche auf isolierten Reaktionszentren und einer Kontrolle der Mikroumgebung beruhen, sowohl in Lösung als auch in Substanz. Reaktionszentren werden voraussichtlich beim Übergang zu einer kugelförmigen Struktur isoliert.^[10] Fréchet et al.^[10] sowie Aida et al.^[11] haben durch elegante Experimente zeigen können, dass in Lösung diese Formveränderung beim Übergang von der



Schema 3. XRD-Analyse von supramolekularen zylindrischen und sphärischen Dendrimeren, welche aus $(3,4-(3,5)^{n-1})12Gn-X$ -Monodendren aufgebaut sind: a [Å] ist der Gitterparameter, D [Å] der Durchmesser des supramolekularen säulenförmigen oder sphärischen Dendrimeren und μ die Zahl der Monodendren, welche eine der 4.7 Å dicken Scheiben des supramolekularen Zylinders bzw. das sphärische supramolekulare Dendrimer bilden; die Temperatur [°C] des XRD-Experiments ist in Klammern angegeben.

ritten zur vierten Monodendrongeneration stattfindet, wenngleich das Ausmaß der Isolierung der Reaktionszentren von der vierten zur fünften Generation weiter zunimmt.^[11] Außerdem konnte gezeigt werden, dass das Monodendron der fünften Generation in Substanz eine kugelförmige Struktur annimmt.^[12] Die Ergebnisse in Schema 3 stützen all diese Berichte.^[10–12] Bei $(3,4-(3,5)^{n-1})12Gn-X$ in Substanz liegt die Kugelform, in der das Reaktionszentrum X isoliert

ist, ab der fünften Monodendrongeneration vor. In verdünnter Lösung tritt eine kugelförmige Monodendronstruktur bei der vierten Generation auf. Aufgrund der konformativen Flexibilität wird das scheibenförmige Molekül $(3,4-(3,5)^3)12G4-X$ in Lösung die Form einer Kugel annehmen. Allerdings wird das Ausmaß der Isolierung der Reaktionsstellen von der vierten zur fünften und auch höheren Generationen zunehmen.

Tabelle 2. Strukturelle Charakterisierung von supramolekularen Dendrimeren aus ausgewählten Monodendren $(3,4-(3,5)^{n-1})12Gn-X$.

Monodendron	T [°C]	Gitter	$\langle d_{100} \rangle^{[a]}$	$\langle d_{210} \rangle^{[b]}$	a [Å]	R [Å]	$\mu'^{[g]}$	μ
$(3,4-3,5)12G2-CH_2OH$	49	$p6mm$	36.9		42.6 ^[c]	21.3 ^[e]		4 ^[h]
$(3,4-3,5)12G2-COOH$	66	$p6mm$	37.5		43.3 ^[c]	21.6 ^[e]		4 ^[h]
$(3,4-(3,5)^2)12G3-CO_2CH_3$	36	$p6mm$	46.0		53.1 ^[c]	26.6 ^[e]		3 ^[h]
$(3,4-(3,5)^3)12G4-CO_2CH_3$	51	$p6mm$	39.5		45.6 ^[c]	22.8 ^[e]		1 ^[h]
$(3,4-(3,5)^4)12G5-CO_2CH_3$	56	$Pm\bar{3}n$		39.0	87.3 ^[d]	27.1 ^[f]	43	5 ^[i]

[a] $\langle d_{100} \rangle = (d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + 2d_{200})/3$. [b] $\langle d_{210} \rangle = (\sqrt{2}d_{110} + \sqrt{4}d_{200} + \sqrt{5}d_{210} + \sqrt{6}d_{211} + \sqrt{8}d_{220})/5\sqrt{5}$. [c] Gitterparameter $a = 2\langle d_{100} \rangle/\sqrt{3}$ des hexagonal-columnaren Gitters. [d] Gitterparameter $a = \sqrt{5}d_{210}$ des kubischen Gitters. [e] Säulenradius $R = \langle d_{100} \rangle/\sqrt{3}$. [f] Kugelradius $R = \sqrt[3]{(3a^3/32\pi)}$. [g] Zahl Monodendren pro Einheitszelle $\mu' = (a^3\rho)/M$. [h] Zahl Monodendren pro Zylinderschicht $\mu = (4\sqrt{3}N_A R^2 t \rho)/2M$ ($N_A = 6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Avogadro-Zahl), durchschnittliche Höhe der Zylinderschicht $t = 4.7 \text{ Å}$, M = Molekulargewicht des Monodendrons). [i] Zahl der Monodendren pro sphärischem Dendrimer $\mu = \mu'/8$.

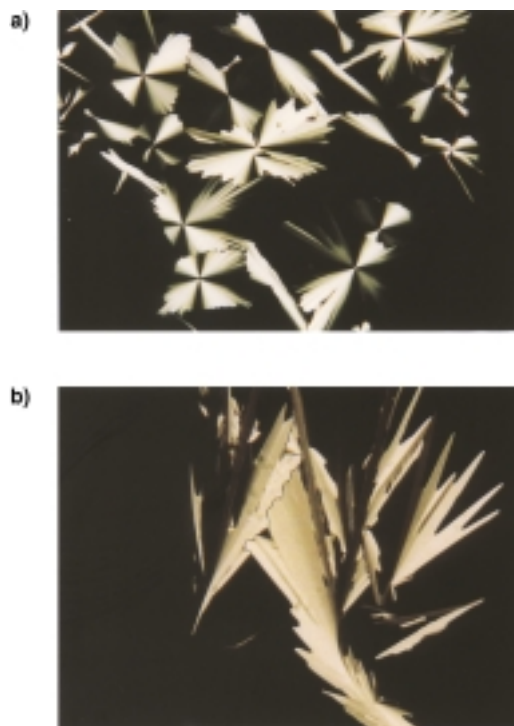


Abbildung 1. Repräsentative Aufnahmen mit thermischer optischer Polarisationsmikroskopie von der hexagonal-columnaren (Φ_h) Mesophase a) von $(3,4-3,5)12G2-CH_2OH$ beim Abkühlen von 76°C auf 54.9°C mit 1°C min^{-1} und b) von $(3,4-(3,5)^2)12G3-CO_2CH_3$ beim Abkühlen von 50°C auf 45.1°C mit 1°C min^{-1} .

Die hier vorgestellten Ergebnisse eröffnen eine Synthesemethode, um X in der Mitte eines einzigen sphärischen Monodendrons zu platzieren. Mit einem solchen Molekül wäre ein idealer Weg gefunden, um Reaktionszentren zu isolieren, und zwar sowohl in Substanz als auch in Lösung.

Eingegangen am 26. November 1999 [Z14320]

- [1] a) J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, 263, 1710; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules. Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; c) J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 402; d) D. A. Tomalia, R. Esfand, *Chem. Ind.* **1997**, 416; e) D. K. Smith, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1353; f) „Dendrimers“: *Top. Curr. Chem.* **1998**, 197; g) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 884; h) A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665; i) M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **1999**, 77(44), 27.
- [2] Für zylindrische supramolekulare Dendrimere, welche sich zu einem hexagonal-columnaren $p6mm$ -LC-Gitter anordnen, siehe: a) V. Per-

cec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9855, zit. Lit.; b) D. J. Pesak, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1636; c) M. Suarez, J.-M. Lehn, S. C. Zimmerman, A. Skoulios, B. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9526; d) H. Meier, M. Lehmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 666; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 643; e) U. Stebani, G. Lattermann, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 578.

- [3] Für sphärische supramolekulare Dendrimere, welche sich zu einem kubischen $Pm\bar{3}n$ -LC-Gitter anordnen, siehe: a) V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1539; kürzlich wurde über die Selbstorganisation von sphärischen supramolekularen Dendrimeren zu einer innen-zentrierten kubischen $Im\bar{3}m$ -Phase berichtet: b) D. J. P. Yearley, G. Ungar, V. Percec, M. N. Holerca, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1684.
- [4] Für sphärische und zylindrische Polymere, welche sich zu LC-Gittern selbstorganisieren, siehe: a) V. Percec, C.-H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yearley, M. Möller, S. S. Sheiko, *Nature* **1998**, 391, 161; b) V. Percec, C.-H. Ahn, W.-D. Cho, A. M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Möller, S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, S. Z. D. Cheng, A. Zhang, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8619; c) S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, C.-H. Ahn, V. Percec, M. Möller, *Macromolecules* **1999**, 32, 2653, zit. Lit.
- [5] Für komplexere LC-Gitter bestehend aus zylindrischen Dendrimeren siehe: V. Percec, C.-H. Ahn, T. K. Bera, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1070.
- [6] Für einen Übersichtsartikel und ein Highlight über zylindrische Polymere, welche sich zu einer LC-Phase anordnen bzw. dies nicht tun, siehe: a) A. D. Schlüter, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 197, 165; b) H. Frey, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2193; c) R. Yin, Y. Zhu, D. A. Tomalia, H. Ibuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2678; für zylindrische Polymere, welche sich zu einer nematischen LC-Phase organisieren, siehe: d) Z. Bao, K. R. Amundson, A. J. Lovering, *Macromolecules* **1998**, 31, 8647.
- [7] a) V. Percec, W.-D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11061; b) A. M. Naylor, W. A. Goddard III, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2339.
- [8] S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science* **1997**, 278, 449.
- [9] a) H. H. Tinh, C. Destrad, *Mol. Cryst. Liq. Lett.* **1989**, 6, 123; b) G. Staufer, M. Schellhorn, G. Lattermann, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 519; c) V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 217; d) V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh, D. Tomazos, *Macromolecules* **1992**, 25, 1164.
- [10] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4375.
- [11] D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, 388, 454.
- [12] K. L. Wooley, C. A. Klug, K. Tasaki, J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 53.