

sieren von N₂ aus Druckbehältern (800 bar Vordruck; in Serie mit den Autoklaven geschaltet) erhalten. Der Reaktionsdruck wurde über Druckaufnehmer verfolgt. Sr₂N und SrN zeigen graphitartiges Verhalten beim Zerreiben.

- [6] Zur Aufnahme der Neutronenbeugungsdiagramme stand das hochauflösende Pulverdiffraktometer E9 am Reaktor BER II im HMI Berlin zur Verfügung.^[7] Die Proben wurden unter Argon in zylindrische Behälter aus Vanadium (Durchmesser: 8 mm (SrN) bzw. 6 mm (SrN₂), Länge: 51 mm, Wandstärke: 0.15 mm) eingefüllt und diese mit Kappen mit einer Indium-Dichtung gasdicht verschlossen. Für beide Verbindungen wurden jeweils zwei Messungen mit $\lambda = 1.7965(1)$ und $\lambda = 1.3066(1)$ Å im Messbereich $2^\circ < 2\theta < 158^\circ$ durchgeführt. Kristallstrukturdaten für SrN₂ bei 298 K aus Neutronenbeugungsexperimenten: tetragonal, Raumgruppe *I4/mmm* (139), $a = 3.8136(3)$, $c = 6.2855(4)$ Å, $V = 91.4(1)$ Å³, $Z = 2$; Sr in (2a); N in (4e), $z = 0.4026(2)$; $R_{\text{profil}} = 0.0422$, $R_{\text{Bragg}} = 0.0358$; Zahl der gemessenen Reflexe: 61. Kristallstrukturdaten für SrN bei 298 K aus Neutronenbeugungsexperimenten: monoklin, Raumgruppe *C2/m* (12), $a = 13.472(1)$, $b = 3.8121(3)$, $c = 6.7284(5)$ Å, $\beta = 94.720(1)^\circ$, $V = 344.4(1)$ Å³, $Z = 8$; Sr1 in (4i) $x = 0.1541(3)$, $z = 0.3926(7)$; Sr2 in (4i) $x = 0.3561(4)$, $z = 0.0922(6)$; N1 in (4i) $x = 0.2442(3)$, $z = 0.7487(6)$; N2 in (4i) $x = 0.0223(3)$, $z = 0.0830(6)$; $R_{\text{profil}} = 0.0527$, $R_{\text{Bragg}} = 0.0663$; Zahl der gemessenen Reflexe: 690. Für die Auswertung der Messdaten und die anschließende Profilverfeinerungen wurden die Programme WinPLOTR^[8] und FULLPROF eingesetzt.^[9] Für die Streulängen wurden folgende Werte eingesetzt: Sr 7.02 fm und N 9.36 fm.^[10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411555 und -411556 angefordert werden.
- [7] D. M. Többsen, N. Stüßler, K. Knorr, H. M. Mayer, G. Lampert, *Proceedings 7th European Powder Conference*, **2000**, im Druck.
- [8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, WinPLOTR, Version Mai 2000.
- [9] J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, FULLPROF.2k, Version 1.6, 2000.
- [10] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, 3, 26.
- [11] Yu. Prots, G. Auffermann, W. Schnelle, D. Többsen, R. Kniep, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Die chemischen Analysen für N, O, H, C wurden mit den Analysatoren TC 436 DR/5, RH 404 bzw. C-200 CHLH (Firma LECO) nach dem Prinzip des Trägergas-Heißextraktions- und des Verbrennungsverfahrens durchgeführt: SrN [N exp. 13.9(2), ber. 13.84 Gew.-%]; SrN₂ [N exp. 24.5(2), ber. 24.23 Gew.-%]. Die Gehalte an O, H und C lagen unter den Nachweisgrenzen [C < 0.1, H < 0.005, O < 0.05 Gew.-%]. Die über Temperaturrampen (700–800 K) durchgeführten Bestimmungen des N-Gehalts zeigten, dass in (Sr²⁺)₂[N³⁻]₂[N₂²⁻] zwei unterschiedliche Stickstoff-Spezies im Stoffmengen-Verhältnis 1:1 vorliegen. Für Sr²⁺[N₂²⁻] und (Sr^{1.5+})₂[N³⁻] wurde erwartungsgemäß jeweils nur ein Maximum und damit jeweils nur eine Stickstoff-Spezies beobachtet.
- [13] a) V. Vohn, M. Knapp, U. Ruschewitz, *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 111–116; b) O. Reckeweg, A. Baumann, H. A. Mayer, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1686–1692.
- [14] R. R. Schrock, R. M. Kolodziej, A. H. Liu, W. M. Davis, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4338–4345.
- [15] D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1244–1245, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *26*, 1271–1272.
- [16] Über die Bildung von Diazeniden im System Ba-N wurde von G. Vajenine (Abteilung Prof. A. Simon, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) auf dem "Hemdsärmelkolloquium" am 17. März 2000 in Dresden berichtet.

Keimbildung und Wachstum von Goldnanopartikeln, durch Dendrone gesteuert**

Ruiyao Wang, Jun Yang, Zhiping Zheng,*

Michael D. Carducci, Jun Jiao und Supapan Seraphin

Metall- und Halbleiter-Nanocluster werden als die Bauelemente für die Entwicklung der nächsten Generation von Materialien bezeichnet,^[1] da sie ungewöhnliche größenabhängige elektronische, magnetische, optische und katalytische Eigenschaften aufweisen, die auf das Einsetzen von „Quanteneffekten“ zurückzuführen sind. Diese Partikel sind allerdings metastabil und können nicht ohne angemessene Stabilisierung durch organische Schutzliganden isoliert/verwendet werden.^[2] Eine Reihe funktionalisierter organischer Systeme, z. B. Proteinkäfige,^[3] Polymermatrices^[4] und Tensidvesikel,^[5] wurde bisher verwendet, um Nanopartikel durch Einkapselung zu gewinnen. In neuerer Zeit wurden Polyamidoamin-(PAMAM)-Dendrimere,^[6] eine Klasse von stark verzweigten, monodispersen und kugelförmigen synthetischen Polymeren, eingesetzt, um Nanocluster von nullwertigen Metallen,^[7] Metalloxiden^[8] und Metallsulfiden^[8, 9] zu passivieren. Aber ein einfaches Verhältnis zwischen der Partikelgröße und der Dendrimergeneration konnte nicht gefunden werden.^[10]

Im Gegensatz zu einem klassischen Dendrimer, z. B. den PAMAM-Dendrimern, ist ein Dendron ein Dendrimersegment mit einer Fokusgruppe, an die Dendrimer-Verzweigungseinheiten gebunden sind.^[11] Falls die Fokusgruppe Metallionen komplexieren kann, kann mit Hilfe spezifischer Metall-Dendron-Wechselwirkungen die Reaktivität der Metallzentren gesteuert werden.^[12] Unsere Vorstellung war, dass eine solche Steuerung der Reaktivität in einem räumlich begrenzten Bereich für das kontrollierte Wachstum und die Stabilisierung von Nanopartikeln genutzt werden könnte. Dieses Konzept wird hier mit der Herstellung von Goldnanokristallen, bei der die Dendrone G1–G3 mit einer 4-Pyridon-Fokusgruppe^[13] als Schutzgruppe dienen, belegt.

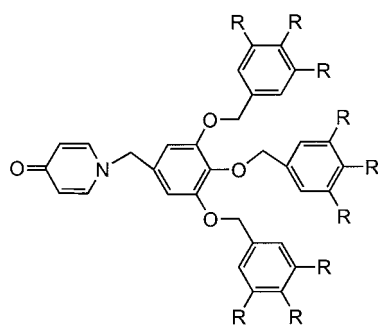
Die Gold-Dendron-Nanocomposite wurden durch die Flüssig-flüssig-Phasentransfer-Reaktion (1)^[14] hergestellt (Gn: Dendron der nten Generation; n = 1–3). Alle hergestellten Lösungen waren weinrot. Sie wiesen die charakteristische Plasmonenresonanz von Oberflächengold (Gold-SP-

[*] Prof. Dr. Z. Zheng, Dr. R. Wang, Dr. J. Yang, Dr. M. D. Carducci
Department of Chemistry
University of Arizona
Tucson, AZ 85721 (USA)
Fax: (+1) 520-621-8407
E-mail: zhiping@u.arizona.edu
Dr. J. Jiao, Prof. Dr. S. Seraphin
Department of Materials Science and Engineering
University of Arizona, Tucson, AZ (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Arizona, der Research Corporation und dem Petroleum Research Fund, der von der American Chemical Society verwaltet wird, gefördert. Das Röntgen-diffraktometer wurde mit Mitteln der National Science Foundation (CHEM-9610374) erworben. Wir danken Dr. K. Nebesny für seine Hilfe bei den XPS-Experimenten.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder vom Autor anzufordern.



G1 R = H

G2 R = OCH₂C₆H₅G3 R = OCH₂--OCH₂C₆H₅

Resonanz) bei ungefähr 525 nm auf (Abbildung 1) und waren mindestens sechs Monate unter Umgebungsbedingungen stabil. Diese Stabilität kann mit der Passivierung der Metalloberfläche durch die Dendrone erklärt werden, da ohne diese

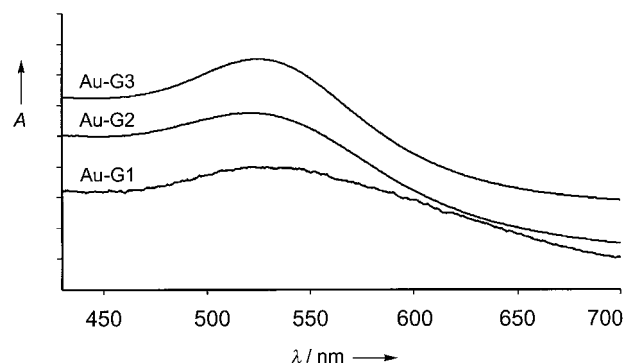


Abbildung 1. UV/Vis-Absorptionsspektren von Au-Gn-Nanocompositen ($n=1-3$). Die Absorption A ist willkürlich bei $\lambda=450$ nm normiert.

Schutzliganden nur schwarze, unlösliche Rückstände gebildet wurden. Eine ähnliche weinrote Lösung wird auch ohne Phasentransferkatalysator erhalten, allerdings enthält sie einigen schwarzen Niederschlag. Dies ist wahrscheinlich auf die ungenügende Vermischung von HAuCl_4 und NaBH_4 mit den Dendronen ohne den Katalysator zurückzuführen. Diese Beobachtungen führten zu dem Schluss, dass ein Phasentransferkatalysator die Bildung der Gold-Dendron-Nanocomposite erleichtert, aber dafür nicht notwendig ist.

Die Au-Gn-Nanocomposite können aus der Lösung als dunkle, kristalline Stoffe isoliert werden, die sich ohne sichtbare Veränderung in Dichlormethan wieder lösen. Analytisch reine Composite Au-G1 und Au-G2 wurden durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan gewonnen, während Au-G3 mit einer kleinen Menge an freiem G3 verunreinigt ist, da beide Substanzen eine ähnliche Löslichkeit

haben. Durch Mikroanalyse wurde für Au-G1 eine Zusammensetzung von 5 % G1 und 95 % Au ermittelt, was ungefähr einem Au:G1-Verhältnis von 49:1 entspricht. Verwendet man für die Berechnung die Packungsdichte von elementarem Gold,^[15] enthält ein 2 nm großes Partikel (siehe unten) 247 Goldatome, woraus sich als Formel $\text{Au}_{247}(\text{G1})_5$ ergibt. Nach einer einfachen Rechnung^[16] beträgt das $\text{Au}_{\text{Oberfläche}}/\text{G1}$ -Verhältnis 27.5/1, was nicht unwahrscheinlich ist, wenn man bedenkt, wie gut die Bedeckung durch das Regenschirmförmige Dendron sein dürfte.

Die transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Analyse von Au-Gn-Tropfen-Gussfilmen ergab einen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Dendrongeneration (Abbildung 2): Je höher die Generation ist, desto größer sind

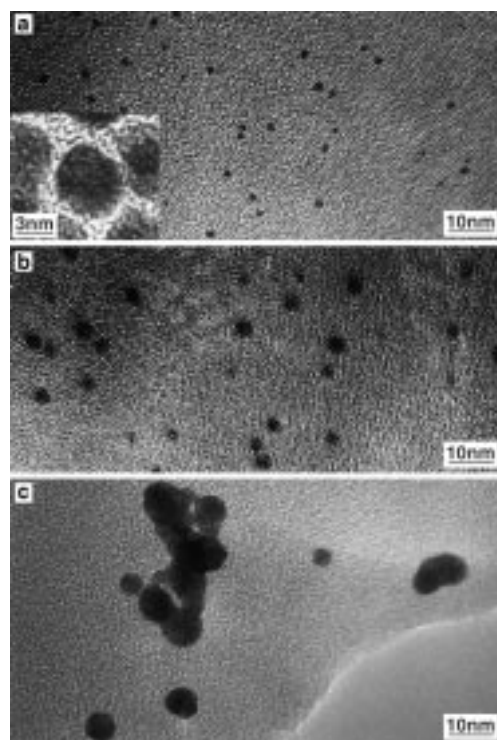


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen von a) Au-G1, b) Au-G2 und c) Au-G3. Einschub: Goldgitter-Randzonensignal von Au-G1.

die eingekapselten Partikel. So wurden G1-, G2- und G3-Goldpartikel mit einem mittleren (200 Partikel ausgewertet) Durchmesser von (2.0 ± 1.0) , (3.3 ± 1.1) bzw. (5.1 ± 1.7) nm gefunden. Das charakteristische [111]-Goldgitter-Randzonensignal (Einschub in Abbildung 2a) belegt, dass die Partikel kristallin sind. Die Folgerungen aus den TEM-Bildern werden durch die UV/Vis-Absorptionsspektren der Partikel-lösungen bestätigt: Von Au-G3 zu Au-G1 verschiebt sich die SP-Bande leicht ins Blaue und verliert mit abnehmender Partikelgröße an Intensität. Ähnliche Tendenzen wurden bei Goldnanokristallen beobachtet, die mit PAMAM-Dendrimeren stabilisiert waren.^[7c,d,10]

Bevor die Steuerung der Größe durch die Dendrone erklärt werden kann, müssen die mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen Dendron und Goldoberfläche verstanden sein. Die Fokusgruppe des Dendrons scheint der einzige wahr-

scheinliche Ort zu sein, an dem Kristallkeime entstehen und wachsen können, da sich an der Dendronoberfläche keine metallstabilisierenden Gruppen befinden und freie Dendrone vermutlich die Begrenzung des Partikels auf den Bereich der Verzweigungseinheiten nicht aufrecht erhalten können. Das N-Atom, die C=O-Gruppe und sogar der konjugierte sechsgliedrige Ring können im Prinzip Metalle binden. Es wurde versucht, die Koordinationsart(en) des Dendrons eindeutig festzustellen, was aber wegen der Schwäche der Dendron-Gold-Wechselwirkungen schwierig ist. Die IR-Spektren von Au-G1 und Au-G2 und ihren jeweiligen Liganden sind nahezu identisch. Dies ist in Einklang mit Befunden bei den ähnlich schwachen PAMAM-Gold-Wechselwirkungen.^[7c, 17]

Die ¹H-NMR-Signale von Au-G2 sind zwar deutlich verbreitert, aber an den fast identischen Positionen wie die von G2. Ähnliche Beobachtungen sind wiederholt für Goldnanopartikel dokumentiert, die mit passivierenden Aminen^[16] oder Thiolen^[2a] funktionalisiert waren, und die Verbreiterungseffekte wurden intensiv diskutiert.^[2a] Röntgen-Photoelektronen-spektroskopische Untersuchungen ergaben eine merkliche Verbreiterung der C-, O- und N-1s-Signale, wenn man Au-G2 mit freiem G2 vergleicht, aber die Veränderungen in der Ionisierungsenergie sind unbedeutend, was auf eine recht geringe Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und dem einzelnen Dendron hinweist. Nach diesen Beobachtungen können N-Au- und Au-Fokusring-Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ist eine derartige Partikelstabilisierung, an der das nicht zugängliche N-Atom beteiligt ist, wegen sterischer Hinderung wenig wahrscheinlich. Daher ist wohl die C=O-Gruppe für die Bindung des Metalls verantwortlich, und die beobachtete Passivierung kommt von den Dendronhüllen, die jeweils ein einzelnes Goldpartikel umschließen (Abbildung 3). Uns sind keine

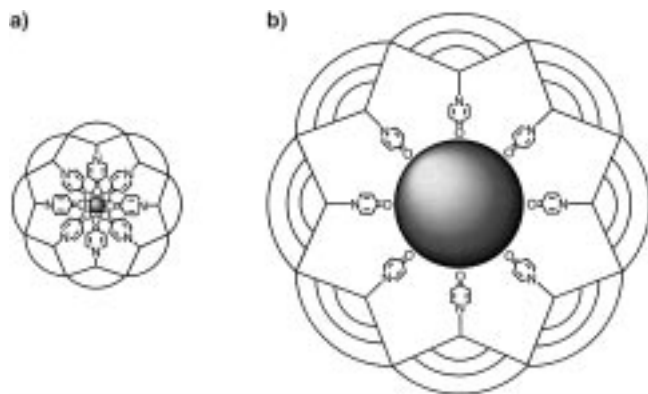


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Steuerung des Wachstums eines Au-Gn-Nanokristalls durch ein G1- (a) und durch ein G3-Dendron (b).

Berichte über die Bildung einer monomolekularen Schicht von Pyridon-Derivaten auf einer Metalloberfläche bekannt, was wahrscheinlich an der chemischen Instabilität einer solchen monomolekularen Schicht liegt. Wir haben damit hier eine interessante Abweichung vom makroskopischen Zustand beschrieben, indem die hohe Oberflächenkrümmung der Goldnanopartikel (wegen deren geringer Größe) eine

dichte Packung der Schutzliganden unterstützt, die wiederum den notwendigen Schutz der Nanokristalle gewährleistet.^[16]

Die systematische Veränderung der Partikelgröße kann so verstanden werden: Je höher die Dendrongeneration ist, desto größer ist der Raumbedarf der metallbindenden Fokusgruppe und desto mehr Platz bleibt für das Agglomerieren von Goldatomen (siehe Abbildung 3). Dieses Argument wird einleuchtend, wenn man den Raumbedarf eines G2-Dendrons (neun periphere aromatische Ringe, Abbildung 4^[18]) mit dem eines G1-Dendrons (nur drei

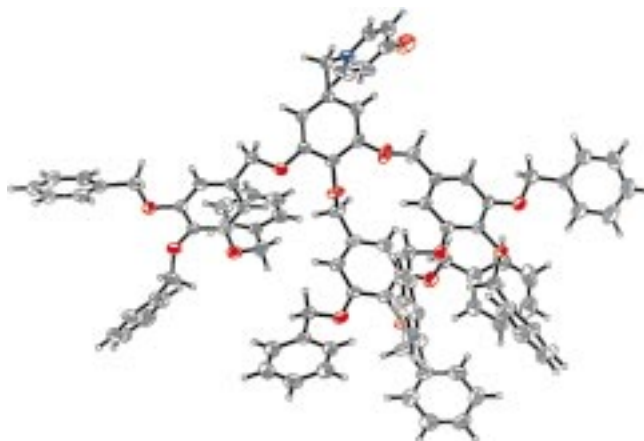


Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Struktur von G2 im Kristall (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Kohlenstoff: grau, Stickstoff: blau und Sauerstoff: rot.

periphere aromatische Ringe) vergleicht. Da die Kräfte zwischen Partikel und Dendron gering sind, ist die Aggregation von Partikeln möglich, wobei Nanocomposite, an denen Dendrone mit höheren sterischen Anforderungen beteiligt sind, dafür anfälliger sind. Anders ausgedrückt, führt die größere sterische Hinderung in der Peripherie zu einem größeren Abstand zwischen den Verzweigungsgruppen und damit zu einer weniger dichten und daher auch weniger stabilen Compositestruktur. Diese Hypothese wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Au-G3-Partikel (Abbildung 2c) einen geringeren Abstand voneinander haben als die Au-G1- (Abbildung 2a) und Au-G2-Partikel (Abbildung 2b). Dendrone mit einer Thiol-Fokusgruppe wären vielversprechender für die Stabilisierung von Goldnanopartikeln und würden wahrscheinlich die Agglomeratbildung reduzieren. Untersuchungen dazu sowie zu anderen Faktoren, die möglicherweise die Partikelgröße und -größenverteilung beeinflussen (z.B. das Dendron-Metall-Verhältnis, die Geschwindigkeit, mit der das Reduktionsmittel zugegeben wird, und die Reaktionstemperatur), sind im Gange.

Wir haben somit gezeigt, dass Dendrone, deren Fokusgruppe metallbindende Eigenschaften hat, als stabilisierendes Medium für das kontrollierte Wachstum von Nanokristallen verwendet werden können. Mit Dendronen, die auf 4-Pyridon basieren, wurden Goldnanocluster gewonnen, die sechs Monate in Lösung und im festen Zustand stabil waren. Die mittlere Größe dieser Nanopartikel ist direkt von der Generation des passivierenden Dendrons abhängig, wobei höhere Generationen größere Partikel ergeben.

Experimentelles

Zu einer Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11.2 mg, 28.4 μmol) in entionisiertem Wasser (5 mL) wurde $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ (36.5 mg, 66.7 μmol) in Toluol/Dichlormethan (2/1, 15 mL) gegeben. 1 h Rühren ergab eine orangerote organische Phase und eine farblose wässrige Phase. Nun wurde das Dendron (310 μmol , 0.156 (G1), 0.452 (G2) bzw. 1.34 g (G3)) in Dichlormethan (15 mL) zugegeben. Die anschließende tropfenweise Zugabe einer frisch zubereiteten wässrigen NaBH_4 -Lösung (16.5 mg, 436 μmol in 5 mL) bewirkte eine sofortige Farbänderung der Mischung zu weinrot. Die Mischung wurde weitere 24 h in N_2 -Atmosphäre gerührt. Nach dem Abgießen der wässrigen Phase wurde die organische Phase bei -20°C mit Ethanol versetzt, und das dunkelviolette Produkt fiel aus. Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan ergab einen dunkelvioletten, kristallinen Feststoff (Au-G1 und Au-G2) bzw. einen dunkelvioletten, wachsartigen Feststoff (Au-G3). C,H,N-Analyse von Au-G1: C 4.14, H 0.25, N 0.14. Mit dieser CHN-Analyse und der Molekülformel von G1 ($\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{NO}_4$) wurde der O-Anteil im Au-G1-Nanocomposite zu 0.64 % berechnet, womit sich für Au 94.8 % ergibt.

Eingegangen am 15. Mai,
veränderte Fassung am 7. November 2000 [Z15126]

170(2) K mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) vermessen. Triklone Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.9321(10)$, $b = 18.5767(17)$, $c = 20.6645(19) \text{ \AA}$, $\alpha = 112.723(2)$, $\beta = 93.433(2)$, $\gamma = 91.132(2)^\circ$, $V = 3859.7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.255 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.083 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 154$. ω - θ -Messungen, 45437 Reflexe gemessen ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), von denen 17341 unabhängig waren und 6879 als beobachtet eingestuft wurden [$I = 2\sigma(I)$], 992 verfeinerte Parameter, $R = 0.0490$, $wR^2 = 0.0917$, Restelektronendichte max./min. $0.297/-0.246 \text{ e \AA}^{-3}$, max./min. Transmission $0.839/0.671$. Die Datenanalyse wurde mit der SAINT-Software vorgenommen, die eine Lp- und Abklingkorrektur durchführt; Absorptionskorrekturen mit SADABS, das wir von G. Sheldrick (Göttingen) bekamen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS im Bruker-SHELXTL (Version 5.0)) gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und alle Wasserstoffatome wurden mit geometrischen Methoden berechnet und mit einem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-144260“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [1] A. P. Alivisatos, *Endeavor* **1997**, 21, 56–60.
- [2] a) A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 27–36, zit. Lit.; b) *Clusters and Colloids: From Theory to Applications* (Ed.: G. Schmidt), VCH, Weinheim, **1994**.
- [3] a) T. Douglas, M. J. Young, *Nature* **1998**, 393, 152–155; b) F. C. Meldrum, B. R. Heywood, S. Mann, *Science* **1992**, 257, 522–523.
- [4] a) D. H. Cole, K. R. Shull, P. Baldo, L. Rehn, *Macromolecules* **1999**, 32, 771–777; b) R. F. Zilo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Hara, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman, *Science* **1992**, 257, 219–223.
- [5] a) M. P. Peleni, J. Tanori, A. Felakembo, J. C. Dedieu, T. Gulik-Krzywicki, *Langmuir* **1998**, 14, 7359–7363; b) S. Mann, J. P. Hanington, R. J. P. Williams, *Nature* **1986**, 324, 565–567.
- [6] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [7] a) M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4877–4878; b) L. Balogh, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7355–7356; c) M. E. Garcia, L. A. Baker, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 256–258; d) K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, *Langmuir* **1998**, 14, 3157–3159.
- [8] L. Balogh, D. R. Swanson, R. Spindler, D. A. Tomalia, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, 77, 118–119.
- [9] K. Sooklal, L. H. Hanus, H. J. Ploehn, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1083–1087.
- [10] F. Gröhn, B. J. Bauer, E. J. Amis, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2000**, 41, 560–561.
- [11] a) J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, 263, 1710–1715; b) H. Frey, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2313–2318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2193–2197.
- [12] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1689–1746.
- [13] R. Wang, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3549–3550. Nach Röntgenstrukturanalysen enthalten die beschriebenen Dendrone, von denen man annahm, dass sie auf 4-Alkoxy-pyridinen basieren, in Wirklichkeit eine 4-Pyridon-Fokusgruppe. Eine Berichtigung wird vorbereitet.
- [14] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [15] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3706–3712.
- [16] D. V. Leaf, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, 12, 4723–4730.
- [17] H. Tokuhisa, M. Zhao, L. A. Baker, V. T. Phan, D. L. Dermody, M. E. Garcia, R. F. Peez, R. M. Crooks, T. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4492–4501.
- [18] Kristallographische Daten für das Dendron G2: Ein farbloser Kristall (ca. $0.09 \times 0.09 \times 0.39 \text{ mm}$), der aus einer Acetonlösung gewachsen war, wurde auf einem Bruker-SMART-1000-CCD-Diffraktometer bei

Aromatischer Charakter electrocyclischer und pseudopericyclischer Reaktionen: thermische Cyclisierung von (2Z)-Hexa-2,4,5-trienalen und ihren Schiff-Basen**

Angel R. de Lera,* Rosana Alvarez, Begoña Lecea, Alicia Torrado und Fernando P. Cossío*

Neuere Forschung zur magnetischen Charakterisierung der Aromatizität^[1] hat in den letzten Jahren zu einer erneuten Untersuchung des aromatischen Charakters pericyclischer Reaktionen geführt.^[2] Die Idee einer magnetischen Charakterisierung beruht auf den grundlegenden Arbeiten von Evans,^[3a] Dewar^[3b] und Zimmerman^[3c] und wurde von Herges, Schleyer et al.^[2] verfeinert. Wie wir bereits an anderer Stelle berichtet haben,^[4] kann das Konzept der Aromatizität in der Ebene (σ -Aromatizität) auf verschiedene thermische

[*] Prof. Dr. A. R. de Lera, Dr. R. Alvarez, Dr. A. Torrado
Departamento de Química Orgánica
Universidade de Vigo
36200 Vigo (Spanien)
Fax: (+34) 86-812382
E-mail: qolera@correo.uvigo.es
Prof. Dr. F. P. Cossío, Prof. Dr. B. Lecea
Kimika Fakultatea
Euskal Herriko Unibertsitatea
P.K. 1072 20080, San Sebastián-Donostia (Spanien)
Fax: (+34) 43-212236
E-mail: qopcomof@sq.ehu.es

[**] Diese Arbeit wurde vom spanischen Forschungsministerium (SAF98-0143), von der Xunta de Galicia (PGIDT99PXI30105B), vom Eusko Jaurlaritz (EX1998-126 und PI1998-116), vom Gipuzkoako Foru Aldundia und vom Fondo de Cooperación Aquitania-Euskadi unterstützt. Wir danken Dr. J. Rodríguez-Otero und Dr. S. Lopez (Universidade de Santiago) für hilfreiche Diskussionen.

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