

Dichte-Schalen-Dendrimere

Analyse der räumlichen Gestalt von vollständig aromatischen Dendrimern**

Sabine Rosenfeldt,* Nico Dingenouts,
Dominic Pötschke, Matthias Ballauff,
Alexander J. Berresheim, Klaus Müllen und
Peter Lindner

Dendrimere üben wegen ihrer regelmäßig verzweigten Struktur und ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften eine große Faszination aus.^[1–4] Die überwiegende Zahl der bekannten dendritischen Strukturen basiert dabei auf flexiblen Unterheiten. Wegen der Drehbarkeit um die Bindungen kann ein solches Molekül (Abbildung 1b) eine große Zahl an Konformationen annehmen, die sich in ihrer Gestalt deutlich unterscheiden. Vor allem können terminale Gruppen ins Innere des Moleküls zurückgefaltet werden. Anders ist die Situation in dem steifen, vollständig aromatischen Dendrimer G4-M (Abbildung 1a): Hier sind Benzolringe linear oder in definierten Winkeln von 60 oder 120° zusammengefügt, und die Drehung um einzelne Bindungen zwischen den Ringen kann die Gestalt des Moleküls nur geringfügig ändern. Vor allem ist eine Rückfaltung der terminalen Gruppen unmöglich.

Nach der in Abbildung 1b suggerierten „Dense-Shell“-Struktur (Dichte-Schalen-Struktur) haben flexible Dendrimere einen hohlen Innenraum, der durch eine dicht gepackte Schale abgeschlossen ist. Eine derartige „dendritische Schachtel“ (dendritic box) sollte sich als molekularer Container verwenden lassen, und viele Überlegungen zu möglichen Anwendungen von Dendrimern gingen von diesem Bild aus.^[1–3] Wesentlich angeregt wurden diese Vorstellungen auch durch eine frühe Arbeit von de Gennes und Hervet, in der eine solche Dichte-Schalen-Struktur modelliert wurde.^[5] Spätere theoretische Arbeiten zeigten jedoch überzeugend, dass bei flexiblen Dendrimern die maximale Dichte im Zentrum des Moleküls liegt („Dichte-Kerne-Modell“) und

dass sich die Endgruppen mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit an jeder Stelle der dendritischen Struktur befinden können.^[6–9] Experimentelle Untersuchungen mithilfe der Kleinwinkelneutronenstreuung (small-angle neutron scattering, SANS^[10]) haben dieses Bild in vollem Umfang bestätigt (siehe die Zusammenfassung dieser Arbeiten in Lit. [11]). Insbesondere konnte durch SANS-Messungen die Verteilung der Endgruppen in einem flexiblen Dendrimer der 4. Generation zum ersten Mal experimentell bestimmt werden.^[12]

Es ist insoweit ein Paradigmenwechsel erfolgt, als die bisher vorherrschende Ad-hoc-Annahme eines Dichte-Schalen-Modells nun durch eine Modellbildung abgelöst wird, die auf den etablierten Ansätzen der Polymerphysik beruht. Um diesen kritischen Punkt zu verdeutlichen, haben wir als den zentralen Testfall die räumliche Struktur des steifen, vollständig aromatischen Dendrimers G4-M^[12–17] mithilfe der SANS untersucht.^[11,18–22] Zusammen mit Festkörper-NMR-spektroskopischen Ergebnissen^[17] zeigen die hier vorgestellten Resultate, dass steife Dendrimere erwartungsgemäß dem Dichte-Schalen-Modell entsprechen und dass bei genügend hoher Generationenzahl eine hohe Segmentdichte in der Peripherie des Moleküls resultieren muss.

Die SANS-Analyse beruht auf der Kontrastvariation, die schon seit längerer Zeit auf gelöste kolloidale Systeme angewendet wird^[10,11] und von der hier nur die wesentlichen Punkte dargestellt werden.^[11,24] Die Streuintensität $I_0(q)$ eines einzelnen gelösten Makromoleküls wird durch den Kontrast $\bar{\rho} - \rho_m$ bestimmt, der sich aus der mittleren Streulängendichte $\bar{\rho}$ des gelösten Stoffes und der Streulängendichte ρ_m des Lösungsmittels ergibt.^[10] Die Streulänge definiert die Stärke des Streueffekts an den Atomen oder Segmenten. Da die Streuintensität immer auf das jeweilige Streuvolumen bezogen ist, sind die Streulängendichten die entscheidenden Größen. Die Größe q ist der Betrag des Streuvektors, der sich aus dem Streuwinkel θ und der Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung ergibt ($q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$).^[10] Der Kontrast lässt sich bei SANS-Messungen durch das Verhältnis von volldeutertem zu nichtdeutertem Lösungsmittel ändern, da die Streulängendichte des Lösungsmittels stark von dessen Deuterierungsgrad abhängt.^[10]

Die mittlere Streulängendichte $\bar{\rho}$ lässt sich direkt aus Messdaten bestimmen, denn $I_0(q)$ kann im Bereich kleiner Streuwinkel (d.h. kleiner q -Werte) durch das Guinier-Gesetz angenähert werden [Gl. (1)],^[10] wobei N/V die Zahl der

$$I_0(q) \cong \frac{N}{V} V_p^2 (\bar{\rho} - \rho_m)^2 \exp\left(-\frac{R_g^2}{3} q^2\right) \quad (1)$$

gelösten Moleküle, V_p deren Volumen und R_g der Gyrationradius ist.^[10,11] Aus dem Volumen V_p und dem experimentell bestimmten spezifischen Volumen \bar{v} kann sodann das Molekulargewicht M gemäß $M = N_L V_p \bar{v}$ ermittelt werden.^[18–20] Voraussetzung ist aber, dass die gemessene Streuintensität sorgfältig auf verschwindende Konzentration extrapoliert und der bei der Neutronenstreuung stets vorhandene inkohärente Beitrag abgezogen wird.^[22]

Abbildung 2 zeigt Guinier-Plots der SANS-Daten des gelösten Dendrimers G4-M gemäß Gleichung (1). Die Kurven unterscheiden sich im Kontrast $\bar{\rho} - \rho_m$, der durch das

[*] Dr. S. Rosenfeldt, Dr. N. Dingenouts, D. Pötschke, Prof. Dr. M. Ballauff*
Polymer-Institut
Universität Karlsruhe
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-3153
E-mail: matthias.ballauff@uni-bayreuth.de

Dr. A. J. Berresheim, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, 55021 Mainz (Deutschland)

Dr. P. Lindner
Institut Laue-Langevin
B.P. 156X, 38042 Grenoble Cedex (Frankreich)

[†] Neue Adresse:
Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth
95440 Bayreuth (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (unter anderem SFB 625), dem Center for Functional Nanostructures (cfn) an der Universität Karlsruhe und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

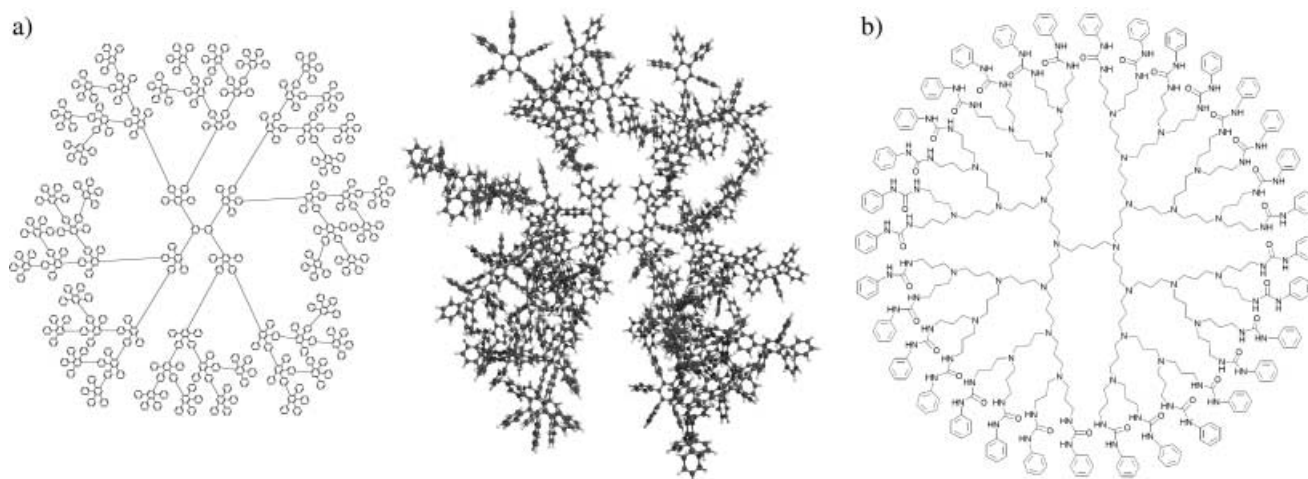


Abbildung 1. a) Das starre Dendrimer G4-M.^[12,13] b) Ein flexibles Dendrimer, dessen Struktur mithilfe der Neutronenstreuung untersucht wurde.^[8,18,21–23]

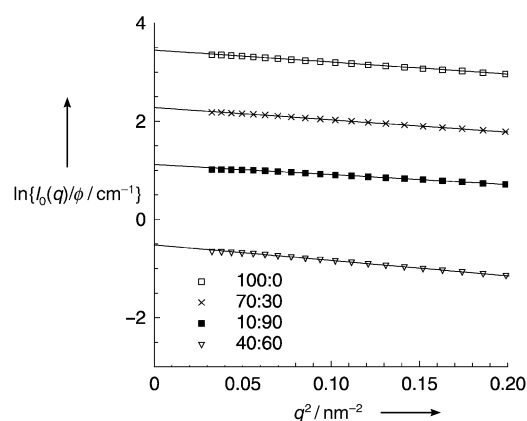


Abbildung 2. Guinier-Plots^[10] [siehe Gl. (1)] der Streuintensitäten, die bei verschiedenen Kontrasten erhalten wurden. Der Kontrast zwischen dem gelösten Dendrimer G4-M und dem Lösungsmittel wurde dabei durch das Mischen von Toluol mit deuteriertem Toluol eingestellt. Die Mischungsverhältnisse (deutert zu nichtdeutert) sind angegeben. Alle Daten wurden auf verschwindende Konzentration extrapoliert, und es wurde der inkohärente Untergrund abgezogen.^[22]

Mischen von deuteriertem und nichtdeuteriertem Toluol erzielt wurde. Man sieht klar, dass eine lineare Extrapolation auf $q=0$ möglich ist, sodass V_p ($=30.3 \text{ nm}^3$) und $\bar{\rho}$ ($=2.42 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) bestimmt werden konnten. Aus diesen Daten und dem gemessenen spezifischen Volumen ergibt sich das Molekulargewicht M zu 22250 g mol^{-1} , das im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 600 \text{ g mol}^{-1}$) mit dem berechneten (22927 g mol^{-1}) und dem massenspektrometrischen Wert übereinstimmt. Auch der Gyrationradius R_g , der ebenfalls vom Kontrast abhängt, kann aus dieser Auftragung abgeleitet und durch geeignete Auftragung auf unendlichen Kontrast extrapoliert werden.^[11] Für das Dendrimer G4-M ergibt er sich zu 2.6 nm .

Ist $\bar{\rho}$ bekannt, so kann die Zerlegung der gemessenen Streuintensität $I_0(q)$ nach Potenzen des Kontrastes $\bar{\rho}-\rho_m$ erfolgen [Gl. (2)],^[11,18,20,21] was die partiellen Intensitäten

$$I_0(q) = [\bar{\rho}-\rho_m]^2 I_S(q) + 2 [\bar{\rho}-\rho_m] I_{SI}(q) + I_I(q) \quad (2)$$

$I_S(q)$, $I_{SI}(q)$ und $I_I(q)$ liefert. Der erste Term $I_S(q)$ enthält dabei die gesuchte Information über die räumliche Gestalt des gelösten Moleküls, während der 2. und 3. Term sich auf die Variation der Streulängendichte innerhalb des Moleküls beziehen und daher nicht zur Analyse der Molekülform herangezogen werden können.^[25] Abbildung 3 zeigt die partielle Intensität $I_S(q)$, die für das starre Dendrimer G4-M erhalten wurde. Man erkennt ein schwach ausgeprägtes Nebenmaximum bei ca. 1.7 nm^{-1} , das bereits auf eine definierte innere Struktur hinweist.

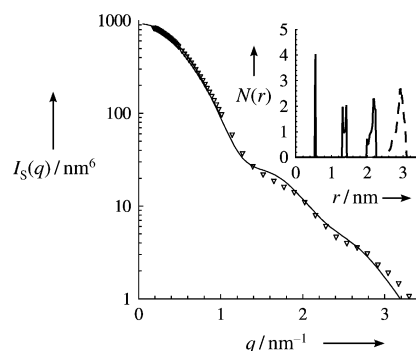


Abbildung 3. Modellierung der partiellen Streuintensitäten $I_S(q)$ (Dreiecke), die durch Kontrastvariation aus den experimentellen SANS-Daten erhalten wurden. Durchgezogene Kurve: Anpassung mithilfe des in Abbildung 4 gezeigten Modells. Einschub: Zahl $N(r)$ der Kugeln (vgl. Abbildung 4), die sich im Abstand r vom Zentrum des Moleküls befinden. Die Verteilung der Endgruppen ist gestrichelt dargestellt.

Die Rücktransformation von $I_S(q)$ in den Ortsraum gelingt nicht mit den Methoden, die bei flexiblen Strukturen wie den in Abbildung 1b gezeigten angewendet wurden. Simulationen ergaben nämlich, dass die direkte Fourier-Inversion von $I_S(q)$ nur dann zu einem korrekten Resultat führt, wenn das Dendrimer hinreichend flexibel ist, also über eine genügend große Zahl an Konformeren gemittelt

wurde.^[8,9] Das hier untersuchte Dendrimer G4-M hat aber nicht die geforderte Flexibilität und ist zudem nicht radial-symmetrisch.^[26]

Daher wurde $I_s(q)$ mithilfe des Modells analysiert, das in Abbildung 4 dargestellt ist. Da die Kleinwinkelstreuung im Allgemeinen keine atomare Auflösung hat, können bei der Modellierung von $I_s(q)$ chemische Strukturelemente wie Benzolringe geeignet zusammengefasst werden. So wird die zentrale Biphenyleinheit durch zwei kleine Kugeln angenähert und jedes Dendron durch acht Kugeln beschrieben (Abbildung 4). Jede dieser Kugeln entspricht also fünf Benzolringen, der Abstand zwischen zwei benachbarten Kugelzentren muss gleich der linearen Dimension von etwa zwei Benzolringen sein, und dieser Parameter bestimmt daher die Gesamtdimension des Moleküls. Da jede Kugel die Streukraft von fünf Benzolringen ergeben muss, sind ihre Durchmesser vergrößert worden, wodurch eine Überlappung eintritt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist dies in Abbildung 4 nicht dargestellt. Um die Bindungen zwischen allen Kugeln besteht freie Drehbarkeit.

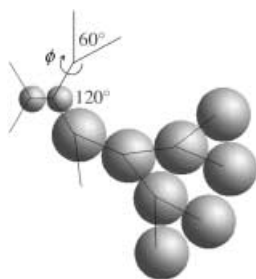


Abbildung 4. Modell, das zur Ermittlung der partiellen Streufunktion $I_s(q)$ [Gl. (2)] genutzt wurde. Die Molekülstruktur wird durch Kugeln dargestellt – die zentrale Biphenyleinheit durch zwei kleine Kugeln (Durchmesser: 0.4 nm), die aus diesem Zentrum hervorgehenden Dendrone durch jeweils acht große Kugeln, deren Abstand und Radius als Anpassungsparameter in die Simulation eingehen.

Zur Berechnung der Streuintensität werden nun zufällig gewählte Torsionswinkel, also verschiedene Konformere, eingesetzt. Ergibt sich bei einem der Torsionswinkel eine Überlappung zwischen Kugeln, die zu verschiedenen Dendronen gehören, wird dieser Wert verworfen und ein neuer generiert. Für eine genügend gute Genauigkeit erzeugten wir ca. 500 Konformere. Die Streuintensität $I_s(q)_{\text{Konformer}}$ eines Konformers ergibt sich gemäß Gleichung (3) aus dem Streu-

$$I_s(q)_{\text{Konformer}} = \sum_{ij} A_i(q) A_j(q) \frac{\sin q d_{ij}}{q d_{ij}} \quad (3)$$

beitrag aller Kugeln und deren Position im jeweiligen Dendrimer,^[10] wobei d_{ij} für den Abstand der Kugeln i und j mit dem Radius R im jeweiligen Konformer steht und die Streuamplituden $A_i(q)$ durch Gleichung (4) gegeben sind.^[10]

$$A_i(q) = \frac{4\pi}{3} R^3 \left(\frac{\sin q R - q R \cos q R}{q R^3} \right) \quad (4)$$

Die Mittelung über alle Konformere entspricht dem arithmetischen Mittel aller in dieser Weise bestimmten Werte $I_s(q)_{\text{Konformer}}$. Einzige Anpassungsparameter sind der Abstand der Kugeln und ihr Radius R [siehe Gl. (4)].

Aus der Modellierung (optimale Anpassung: durchgezogene Linie in Abbildung 3) ergibt sich der Kugelabstand d zu 0.87 und der Kugelradius R zu 0.8 nm. Mit diesen Werten können die experimentellen Daten im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut beschrieben werden, und der erhaltene Kugelabstand entspricht ungefähr der Länge einer Biphenyleinheit. Der Kugeldurchmesser (1.6 nm) beschreibt gut die mittlere Abmessung der Untereinheiten, die aus je fünf Benzolringen bestehen.

Der Einschub in Abbildung 3 zeigt als wesentliches Resultat dieser Modellierung die Zahl $N(r)$ der Kugeln – und damit der Untereinheiten – im Abstand r vom Zentrum des Moleküls. Während die erste Generation der Untereinheiten noch genau lokalisiert ist, gilt für die höheren Generationen ein zunehmend breiterer Abstandsbereich, da sich dort die Mittelung über mehrere Konformere stärker bemerkbar macht. Die Kleinwinkelneutronenstreuung zeigt also, dass das Dendrimer G4-M eine starre Struktur hat, in der der Abstand der Untereinheiten vom Zentrum des Moleküls genau definiert ist.

Dieses hier aus SANS-Messungen abgeleitete Resultat wird durch Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen von Saalwächter et al. bestätigt.^[17] Diese konnten die stark verlangsamte Dynamik der terminalen Benzolringe direkt nachweisen und auf intramolekulare Restriktionen zurückführen. Zudem stellten sie fest, dass selbst bei hoher Temperatur keine vollständige Umorientierung der Dendrone stattfindet, was wiederum durch die starke intramolekulare sterische Wechselwirkung erklärt werden kann.

Die sich ergebenden Schlussfolgerungen berühren das grundlegende Verständnis der Dendrimere und ihrer Molekülform: Das Dendrimer G4-M hat eine Molekülstruktur, die tatsächlich dem bisher für alle Dendrimere angenommenen Dichte-Schalen-Modell entspricht. Eine derartige starre Struktur, in der alle Endgruppen in der Peripherie des Moleküls lokalisiert sind (siehe Abbildung 3, Einschub), kann aber nur durch einen entsprechenden chemischen Aufbau erreicht werden. Die Segmentverteilung flexibler Dendrimere hingegen (siehe Abbildung 1b) hat ihr Maximum im Zentrum des Moleküls.^[11,18–23] In einer solchen Struktur können die terminalen Gruppen leicht zurückfallen.^[18] Flexible Dendrimere haben also die eingangs diskutierte und durch theoretische Überlegungen schon lange vorausgesagte Dichte-Kerne-Struktur, während sich ein Dichte-Schalen-Dendrimer nur aus steifen Einheiten wie denen des Dendrimer G4-M synthetisieren lässt.

Experimentelles

Das Dendrimer wurde wie beschrieben^[12,13] synthetisiert. Toluol (Merck, p.a.) und deuteriertes Toluol (C_7D_8) (Euriso-top, Deuterierungsgrad: 99.96 %) wurden wie erhalten verwendet. Das spezifische Volumen $((0.82 \pm 0.04) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})$ von G4-M wurde mithilfe eines DMA-60-Densitometers (Paar, Graz, Österreich) gemessen. Alle SANS-Daten wurden an der Messstrecke D11 am Institut Laue-

Langevin in Grenoble gemessen und mit der dort vorhandenen Software auf absolute Intensitäten umgerechnet. Die Extrapolation der Daten auf verschwindende Konzentration und der Abzug des inkohärenten Untergrunds wurden gemäß Lit. [22] durchgeführt.

Eingegangen am 6. Mai 2003 [Z51810]

Stichwörter: Dendrimere · Neutronenkleinwinkelstreuung · Strukturaufklärung

- [1] F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 987–1041.
- [2] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, 3819–3867.
- [3] S. Hecht, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, 41, 1047–1058.
- [4] *Dendrimers and other Dendritic Polymers* (Hrsg.: J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [5] P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. (Paris)* **1983**, 44, L351–L360. Bei dieser oft zitierten Arbeit gibt es allerdings ein Problem, auf das vor kurzem hingewiesen wurde (T. C. Zook, G. T. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 15502-1-015502-4): Führt man die von de Gennes und Hervet vorgeschlagene Rechnung korrekt durch, erhält man als Ergebnis eine maximale Dichte im Kern des Dendrimers.
- [6] R. L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules* **1990**, 23, 2280–2288.
- [7] D. Boris, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1996**, 29, 7251–7260.
- [8] H. M. Harreis, C. N. Likos, M. Ballauff, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 1979–1988.
- [9] I. Götz, C. N. Likos, *Macromolecules* **2003**, 36, 8189–8197.
- [10] J. S. Higgins, H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, England, **1994**; der Gyrationradius ist gleich dem rms-Abstand (Root-mean-Square-Abstand) der Untereinheiten vom Schwerpunkt des Dendrimers.
- [11] „Structure and Dimensions of Polymer and Colloidal Systems“: M. Ballauff, *NATO Sci. Ser. Ser. C* **2002**, 568.
- [12] K. Müllen, F. Morgenroth, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15349–15366.
- [13] F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1207–1211.
- [14] K. Müllen, A. J. Berresheim, M. Müller, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1747–1785.
- [15] U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, 34, 187–199.
- [16] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosh, P. Vanoppen, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, P. C. de Schryver, *Langmuir* **2000**, 16, 9009–9014.
- [17] M. Wind, K. Saalwächter, U.-M. Wiesler, K. Müllen, H. W. Spiess, *Macromolecules* **2002**, 35, 10071–10086.
- [18] S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, M. Ballauff, N. Werner, F. Vögtle, P. Lindner, *Macromolecules* **2002**, 35, 8098–8105.
- [19] D. Pötschke, M. Ballauff, P. Lindner, M. Fischer, F. Vögtle, *Macromolecules* **1999**, 32, 4079–4087.
- [20] D. Pötschke, M. Ballauff, P. Lindner, M. Fischer, F. Vögtle, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 330–339.
- [21] N. Dingenouts, S. Rosenfeldt, N. Werner, F. Vögtle, P. Lindner, A. Roulamo, K. Rissanen, M. Ballauff, *J. Appl. Cryst.* **2003**, im Druck.
- [22] S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, M. Ballauff, P. Lindner, C. N. Likos, N. Werner, F. Vögtle, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1995–2004.
- [23] C. N. Likos, S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, M. Ballauff, P. Lindner, C. N. Likos, N. Werner, F. Vögtle, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 1869–1877.
- [24] Siehe dazu M. Ballauff in Lit. [4], S. 176–194.
- [25] Beide Terme müssen daher sorgfältig abgezogen werden, bevor aus Streudaten Rückschlüsse auf die Gestalt eines Moleküls gezogen werden. Dieser Punkt ist bei relativ kleinen Dendri-

meren von besonderer Wichtigkeit. Die Analyse von $I_0(q)$ ohne diese Korrektur kann zu falschen Schlüssen führen.^[11,24]

- [26] Wesentlicher Punkt der gängigen Analyse ist die Beschreibung eines flexiblen Dendrimers durch eine mittlere Segmentdichte $T(r)$, die radialsymmetrisch ist und deren Fourier-Transformierte direkt zu $I_s(q)$ führt.^[8] Bei steifen Systemen jedoch sind die Abweichungen von der mittleren Dichte zu groß, sodass keine angemessene Beschreibung von $I_s(q)$ möglich ist. Dies wird sofort daran deutlich, dass die Beschreibung durch eine mittlere Dichte $T(r)$ zu deutlichen Minima (Nullstellen) in $I_0(q)$ führt, während experimentell nur ein schwaches Nebenmaximum sichtbar ist (siehe Abbildung 3). Dies belegt zudem, dass G4-M nicht radialsymmetrisch ist und Modelle für kugelsymmetrische Verteilungen nicht zur Anwendung kommen können.