

- [10] Zur Bezeichnung „unichiral“ und zu ihren Vorzügen gegenüber anderen Ausdrücken siehe J. Gal, *Enantiomer* **1998**, 3, 263.
- [11] H. Kubo, T. Aida, S. Inoue, Y. Akamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1015.
- [12] J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman, J. I. Brauman, *Science* **1993**, 261, 1404, zit. Lit.
- [13] E. N. Jacobsen in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 159–202.
- [14] A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby, *Chirality in Industry*, Wiley, Chichester, **1992**.

Ein Poly(*para*-phenylen) mit hydrophilen und hydrophoben Dendronen: Prototyp eines amphiphilen Zylinders mit dem Potential zur Segregation längs der Hauptachse**

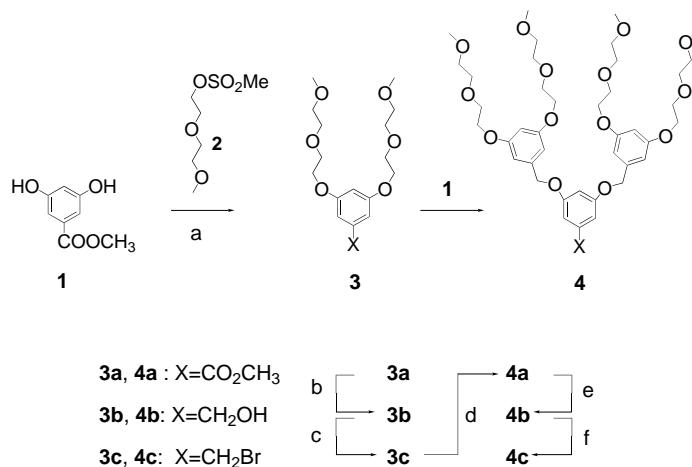
Zhishan Bo, Jürgen P. Rabe und A. Dieter Schlüter*

Zwei Unterklassen der Dendrimere^[1] wurde in letzter Zeit intensiv entwickelt. Solche mit punktförmigen Kernen und amphiphilem Charakter und solche mit polymeren Kernen und homophilen Eigenschaften. Das Interesse an ersteren röhrt hauptsächlich von ihrer ungewöhnlichen Gestalt und Größe her, wodurch das Arsenal der bekannten, viel kleineren Amphiphile ergänzt wird.^[2] Die Verbindungen der zweiten Unterkasse sind wegen ihres einzigartigen Mesphasenverhaltens^[3] und der Entdeckung von Interesse, daß einige von ihnen als zylindrische, formtreue Nanoobjekte mit Längen im Bereich von 30 bis 100 nm und Durchmessern von 2 bis 5 nm betrachtet werden können.^[4] Mit Blick auf diese wichtigen Entwicklungen, sowohl für die supramolekulare als auch für die Nanochemie, haben wir uns zum Ziel gesetzt, beide Unterklassen zu verschmelzen und so einen Zugang zu amphiphilen Zylindern zu eröffnen, die sich, abhängig vom umgebenden Medium, in zwei Hälften längs der Hauptachse segregieren können (siehe schematische Darstellung **A**). Ein solches Strukturmotiv ist nahezu einzigartig. In der Natur kommt es bei einigen Ionenkanal-

 **A**
Membranproteinen vor. Die Zielmoleküle weckten daher unser Interesse als Modellverbindungen für solche Proteine.^[5] Weiterhin könnten sie als neuartige und riesige Komponenten von selbst-aggregierenden Strukturen dienen und sollten ein interessantes Grenzflächenverhalten aufweisen. Somit war ein Polymer,

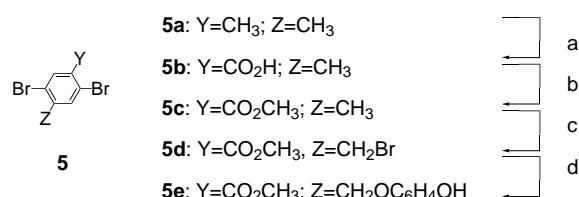
vorzugsweise vom Steife-Stäbchen-Typ, erforderlich, dessen Wiederholungseinheiten mit sterisch anspruchsvollen Substituenten ausgerüstet sind, von denen einer hydrophil und der andere hydrophob ist. Die Synthesestrategie sollte flexibel in bezug auf das erreichbare Hydrophilie/Hydrophobie-Verhältnis sein, da dieses bekannterweise großen Einfluß auf das Aggregationsverhalten von Amphiphilen hat.^[6] Wir beschreiben hier die Synthese des mit unterschiedlichen Dendron-Einheiten substituierten Suzuki-Monomers **8**, seine Polykondensation mit der Diboronsäure **9** zum Prototyp-Amphiphil **10** sowie das Verhalten von **8** und **10** an der Luft/Wasser-Grenzfläche.

Die Synthesen von **8** und **10** sind in Schema 1–4 dargestellt. Das Dendron **4c** wurde nach Standardverfahren hergestellt (Schema 1). Trotz der erforderlichen mehrfachen säulenchromatographischen Reinigung konnte **4c** im 10-g-Maßstab erhalten werden. Die Substitution von **8** mit ungleichen



Schema 1. Synthese des hydrophilen Dendrons **4c**: a) K_2CO_3 , DMF, 90°C , 24 h, 68%; b) LiAlH_4 , THF, RT, 24 h, 86%; c) CBr_4 , PPh_3 , THF, RT, 76%; d) 3,5-Dihydroxybenzoësäuremethylester, K_2CO_3 , Aceton, Rückfluß, 24 h, 99%; e) wie b), 88%; f) wie c), 61%.

Dendron-Einheiten wurde durch selektive Oxidation einer Methylgruppe mit Salpetersäure^[7,8] erreicht (**5a** → **5b**, Schema 2). Veresterung und Bromierung lieferten **5d**, das mit Hydrochinon im zehnfachen Überschuß in **5e** überführt wurde. Nach Reinigung durch Filtration über eine kurze Säule und anschließende Umkristallisation erhält man **5e** in 78 % Ausbeute. Die Kupplung des Fréchet-Dendrons **6**^[9] mit **5e** lieferte **7a**, dessen Estergruppe über eine kurze Sequenz in

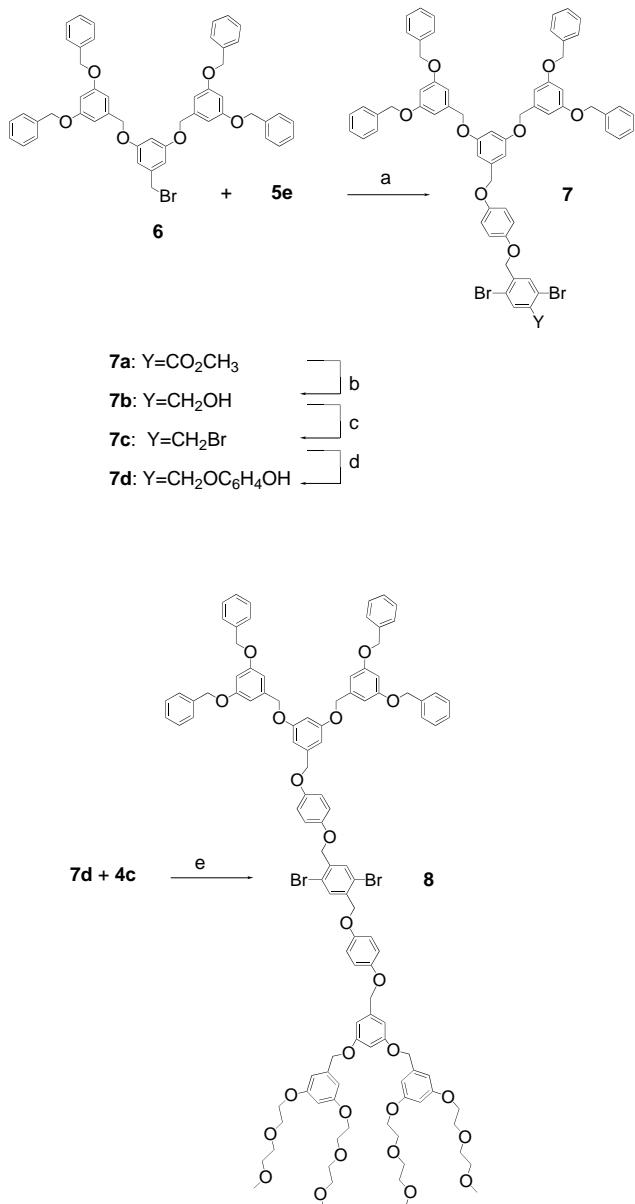


Schema 2. Synthese des unsymmetrisch substituierten Dibrombenzols **5e**: a) 45proz. HNO_3 , 7 d, 100°C , 92%; b) CH_3OH , H_2SO_4 , Rückfluß, 16 h, 87%; c) CH_2Cl_2 , Br_2 , 15°C , UV, 66%; d) Hydrochinon (10 Äquiv.), K_2CO_3 , Aceton, [18]Krone-6, Rückfluß, 24 h, 78%.

[*] Prof. Dr. A. D. Schlüter, Dr. Z. Bo
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Fax: (+49) 30-838-3357
E-mail: adschlue@chemie.fu-berlin.de
Prof. Dr. J. P. Rabe
Institut für Physik der Humboldt-Universität
Invalidenstraße 110, D-10115 Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sfb 448, Teilprojekte A1 und B5) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. J. H. Fuhrhop für hilfreiche Diskussionen.

den Hydroxyphenyloxymethyl-Substituenten in **7d** überführt wurde (Schema 3).^[10] Die abschließende Anheftung des hydrophilen Dendrons **4c** an das einfach Dendron dibromid **7d** lieferte das amphiphile Monomer **8**^[11] im 3-g-Maßstab.

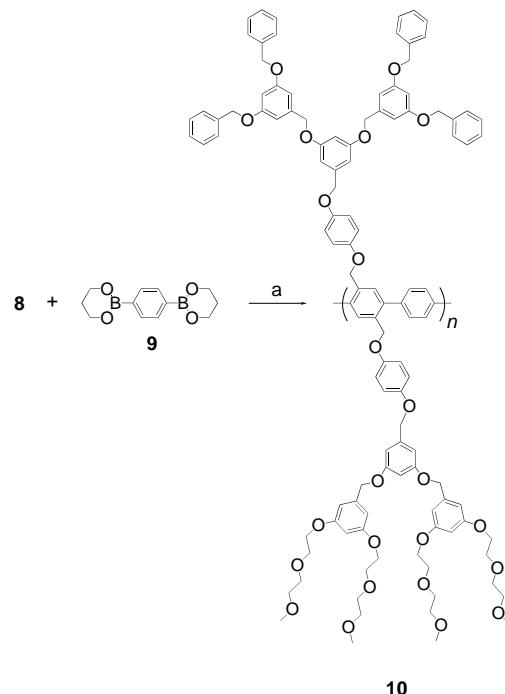


Schema 3. Synthese von **8**: a) K_2CO_3 , Aceton, [18]Krone-6, Rückfluß, 24 h, 86%; b) LiBH_4 , THF, Rückfluß, 8 h, 97%; c) CBr_4 , PPh_3 , THF, RT, 42%; d) Hydrochinon (20 Äquiv.), K_2CO_3 , Aceton, [18]Krone-6, Rückfluß, 24 h, 78%; e) K_2CO_3 , Aceton, [18]Krone-6, Rückfluß, 24 h, 63%.

Aus seinem 500-MHz-Protonen-NMR-Spektrum wurde die Reinheit von **8** zu über 98 % abgeschätzt. Diese hohe Reinheit wird auch durch analytische Gelpermeationschromatographie (GPC; UV- und RI-Detektion) belegt, die nur eine völlig symmetrische Kurve mit einer Polydispersität von weniger als 1.01 zeigt.

Die Suzuki-Polykondensation von **8** mit dem Diboronsäureester **9**^[12] wurde unter Standardbedingungen^[13] in 2 N NaHCO_3 und THF mit $[\text{Pd}(\text{P}(p\text{-tolyl})_3)_3]$ als Katalysatorvorstufe durchgeführt (Schema 4). Die Standardaufarbeitung

lieferte **10**^[11] als weißen amorphen Feststoff in 95–98 % Ausbeute und Mengen von über 1 g. Das Molekulargewicht wurde durch GPC gegen Polystyrol-Standard zu $M_n = 38000$ ($P_n = 20$), $M_w = 85000$ ($P_w = 45$) und $M_w/M_n = 2.3$ bestimmt.



Schema 4. Polykondensation der Monomere **8** und **9**: a) NaHCO_3 , THF, H_2O , 1–1.5 Mol-% $[\text{Pd}(\text{P}(p\text{-tolyl})_3)_3]$, Rückfluß, 3 d.

Molekulargewichtsbestimmungen, die an verschiedenen anderen mit Dendron-Einheiten versehenen Polymeren mit Kleinwinkel-Neutronen-Streuung (SANS) durchgeführt wurden, deuten allerdings darauf hin, daß das durch GPC bestimmte Molekulargewicht kleiner als das tatsächliche ist. Typische Faktoren, mit denen GPC-Molekulargewichte gegen Polystyrol(PS)-Standard multipliziert werden sollten, um die tatsächlichen zu erhalten, liegen im Bereich von 1.5–4.^[14, 15]

Langmuir-Monoschichten von **8** und **10** wurden an der Wasser/Luft-Grenzfläche hergestellt. Die Druck/Flächen-Isothermen (Abbildung 1) bei Raumtemperatur deuten auf stabile Monoschichten (Änderung der Fläche kleiner 1 % innerhalb von 20 min) bei Drücken von mehr als 20 mN m^{-1} . Die Monoschicht von **8** zeigt eine sehr gute Reversibilität bei Kompression, Dekompression und in wiederholten Zyklen, mit einer Fläche pro Molekül von ca. 0.73 nm^2 pro Molekül bei 20 mN m^{-1} . Dies ist in Übereinstimmung mit einer Monoschichtstruktur, bei der die vier Ethylenoxyketten pro hydrophilem Dendron dichtest gepackt und senkrecht zu Monoschicht orientiert sind,^[16] wobei sie eine minimale Fläche pro Molekül definieren. **10** weist bei der ersten Kompression eine um 10 % größere Fläche pro Wiederholungseinheit (WHE) (0.82 nm^2 pro WHE) auf, wobei eine Hysterese in der ersten Dekompression und eine Verschiebung zu einer reversiblen Isotherme und einer kleineren Fläche pro WHE im zweiten Durchlauf (0.77 nm^2 pro WHE) festgestellt werden. Die gute Übereinstimmung zwischen der Fläche pro Molekül für **8** und pro WHE für **10** deutet auf eine Struktur der Monoschicht des

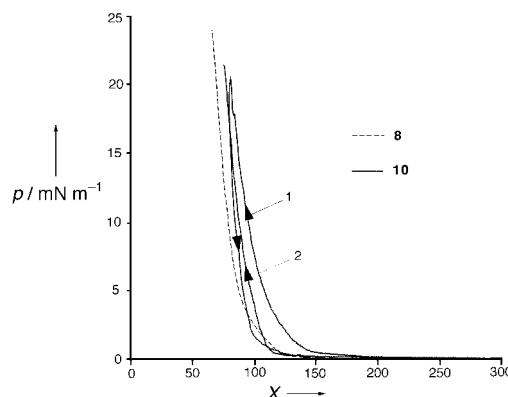


Abbildung 1. Druck/Flächen-Isothermen von **8** und **10** (X in \AA^2 pro WHE; mit 1 und 2 sind die erste und die zweite Kompression bezeichnet).

Polymers hin, in der die stäbchenförmigen Polymermoleküle entlang ihrer Längsachse in der Ebene der Monoschicht dicht gepackt sind. Darüber hinaus weisen die hydrophilen Ethylenoxyketten auf die Seite des Polymers, die der wäßrigen Phase zugewandt ist, während die eher hydrophoben Dendron-Einheiten zur Luftseite des Polymers weisen. Diese Vorstellung wird durch ein Kontrollexperiment mit einem nahe verwandten Polymer gestützt, bei dem das hydrophile Dendron in **10** durch ein weiteres G2-Fréchet-Dendron ersetzt ist.^[17] Unter den gleichen Bedingungen bildet dieses Polymer keine stabile Monoschicht an der Wasser/Luft-Grenzfläche.^[18] Monoschichten aus **10** können auf Glimmer aufgebracht werden und geben Filme von 3.3 nm Dicke mit einer Transfereffizienz von > 96 %.

Wir haben einen neuen Typ eines Suzuki-Monomers synthetisiert, das hydrophobe und hydrophile G2-Dendronen trägt und zum ersten längsseits (nicht blockartig) amphiphil ausgestatteten Poly(*para*-phenylen) **10** polymerisiert werden kann. Dieses Polymer unterscheidet sich von bekannten Amphiphilen dahingehend, daß es aus einer linearen, kovalent gebundenen Abfolge von „kleinen“ Amphiphilen besteht. Von bekannten „Polyseifen“ unterscheidet es sich durch seine wesentlich größere Steifheit, was seine Fähigkeit zur Aggregation, z.B. in Kanälen, erhöhen sollte. Langmuir-Blodgett-Experimente lieferten erste Hinweise darauf, daß sich die dendritischen Substituenten von **10** entlang der Hauptachse in hydrophobe und hydrophile Domänen (siehe schematische Darstellung A) segregieren.

Experimentelles

Langmuir-Monoschichten wurden durch die Aufbringen von 100 μL einer Lösung in CHCl_3 (1 g mL^{-1}) auf eine Oberfläche von destilliertem Wasser in einem Langmuir-Blodgett-Trog (NIMA Ltd.) bei Raumtemperatur hergestellt. Die Kompressionsgeschwindigkeiten lagen im Bereich von einem Prozent pro Minute. Zur Überprüfung der Stabilität der Monoschichten wurde bis 20 mN m^{-1} komprimiert und die Fläche 20 min beobachtet.

Eingegangen am 28. Dezember 1998,

veränderte Fassung am 7. April 1999 [Z12828]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2370–2372

Stichwörter: Amphiphile · Dendrimere · Monoschichten · Nanostrukturen · Polymere

- [1] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules. Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *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.
- [3] V. Percec, C. H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, M. Möller, S. S. Sheiko, *Nature* **1998**, *391*, 161–164.
- [4] B. Karakaya, W. Claussen, K. Gessler, W. Saenger, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3296–3301; W. Stocker, B. Karakaya, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7691–7695; „Dendrimers with Polymeric Core: Towards Nanocylinders“: A. D. Schlüter, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*, 165–192; W. Stocker, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, S. Förster, R. Lindner, I. Neubert, A. D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 793–797. Eine neuere Arbeit über mit Dendron-Einheiten versogene Poly(phenylenvinylene): Z. Bao, K. R. Amundson, A. J. Lovinger, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8647–8649.
- [5] N. Voyer, J. Lamothe, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9241; N. Voyer, M. Robitaille, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6599–6600.
- [6] „Molecular Assemblies and Membranes“: J.-H. Fuhrhop, J. König in *Supramolekulare Chemistry* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, London, **1994**.
- [7] W. Marzin, *J. Prakt. Chem.* **1933**, *138*(2), 103–110; L. Lamba, J. S. Jaydeep, J. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994** *116*, 11723–11736.
- [8] Spuren des Dioxidationsprodukts können durch Säulenchromatographie entfernt werden. Normalerweise wurde dies allerdings nicht getan, sondern das Rohprodukt für die nächste Umsetzung verwendet.
- [9] J. M. J. Fréchet, K. L. Wooley, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252–4261.
- [10] Es ist anzumerken, daß die Reduktion von **7a** nicht mit LiAlH_4 durchgeführt werden konnte, da dies zu unerwünschter Debromierung führte.
- [11] **8**: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.38$ (12 H, s), 3.67 (8 H, t), 3.71 (8 H, t), 3.83 (8 H, t), 4.13 (8 H, t), 4.94–5.01 (24 H, sieben, teilweise überlappende s), 6.45–6.67 (18 H, acht, teilweise überlappende s), 6.91 (8 H, schmales AA'BB'-Multiplett), 7.31–7.47 (20 H, m), 7.77 (1 H, s), 7.78 (1 H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 58.98$, 67.29, 69.11, 69.55, 69.79, 69.92, 70.30, 70.59, 71.79, 100.92, 101.35, 105.90, 106.18, 115.68, 115.71, 120.85, 127.46, 127.91, 128.47, 132.08, 136.59, 137.53, 138.93, 139.08, 139.49, 139.53, 152.35, 153.23, 153.26, 159.91, 159.99; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{110}\text{H}_{116}\text{O}_{24}\text{Br}_2$: C 66.66, H 5.90; gef.: C 65.97, H, 5.78. **10**: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): alle Signale sind breit, $\delta = 3.31$ (12 H), 3.50 (8 H), 3.65 (8 H), 3.77 (8 H), 4.03 (8 H), 4.82–5.01 (24 H), 6.40–6.63 (20 H), 6.80–6.82 (8 H), 7.28–7.38 (20 H), 7.53–7.68 (4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 59.00$, 67.30, 68.55, 69.56, 69.76, 69.89, 70.34, 70.59, 71.81, 100.95, 101.38, 105.95, 106.21, 115.59, 115.77, 127.49, 127.91, 128.48, 129.16, 131.38, 134.17, 136.64, 138.98, 139.14, 139.49, 139.59, 140.76, 152.86, 153.07, 159.89, 159.93, 159.99; Elementaranalyse (%): ber. für $(\text{C}_{116}\text{H}_{120}\text{O}_{24})_n$: C 73.40, H 6.37; gef.: C 72.49, H 6.28.
- [12] U. Lauter, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromolecules* **1997**, *30*, 209–2101.
- [13] J. Frahn, B. Karakaya, A. Schäfer, A. D. Schlüter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15459–15467.
- [14] S. Förster, I. Neubert, A. D. Schlüter, P. Lindner, *Macromolecules*, im Druck.
- [15] Das 500-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** zeigt einige Signale niedriger Intensität, die wir vorläufig den Endgruppen zuordnen. Das Intensitätsverhältnis zwischen den Endgruppen- und den Hauptsignalen deutet auf einen Polymerisationsgrad von $30 < P_n < 40$ hin. Diese Angabe muß wegen der teilweisen Überlappung der Signale mit Vorsicht bewertet werden.
- [16] A. I. Kitagovodstry, *Mixed Crystals*, Springer Series in Solid-State Sciences 33, Springer, Berlin, **1984**, S. 353.
- [17] Z. Bo, A. D. Schlüter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Zum Verhalten von Polythiophen mit Ethylenoxy- und Alkylketten an der Wasser/Luft-Grenzfläche siehe: T. Bjornholm, D. R. Greve, N. Reitzel, T. Hassenkam, K. Kjaer, P. B. Howes, N. B. Larsen, J. Bogelund, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, R. D. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7643–7644.