

2. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Nachdem in vorangegangenen Arbeiten gezeigt werden konnte, daß die Synthese von zylinderförmigen Dendrimern möglich ist,^[29] war das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung von Synthesestrategien zum Aufbau außenfunktionalisierter Polymere und deren Modifikation in der Peripherie. Letztendlich kann man mit einer derartigen Strategie zu zylindrischen Nanoobjekten gelangen, bei denen eine Nutzung der Oberfläche möglich ist. Durch Reaktionen in der Peripherie der Dendrons sollten Modifikationen der Dendrimereigenschaften ermöglicht werden (Abb. 4). Dendrimere mit polymeren Rückgrat und freien, peripheren funktionellen Gruppen erlauben verschiedene Funktionalisierungen. Die funktionellen Gruppen am Polymer können zum Beispiel als Ankergruppen für das Anheften kleiner Moleküle genutzt werden.

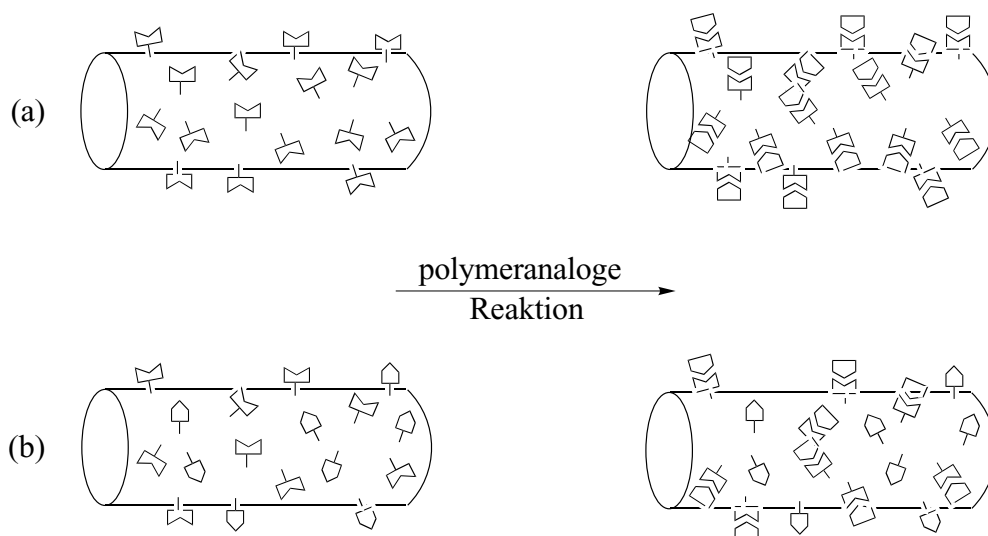


Abb. 4: Vereinfachte Darstellung eines funktionalisierten dendronisierten Polymers, die funktionellen Gruppen können als Ankergruppen zum Anheften kleiner Moleküle dienen ((a) einheitlich, (b) verschiedene mögliche Ankergruppen).

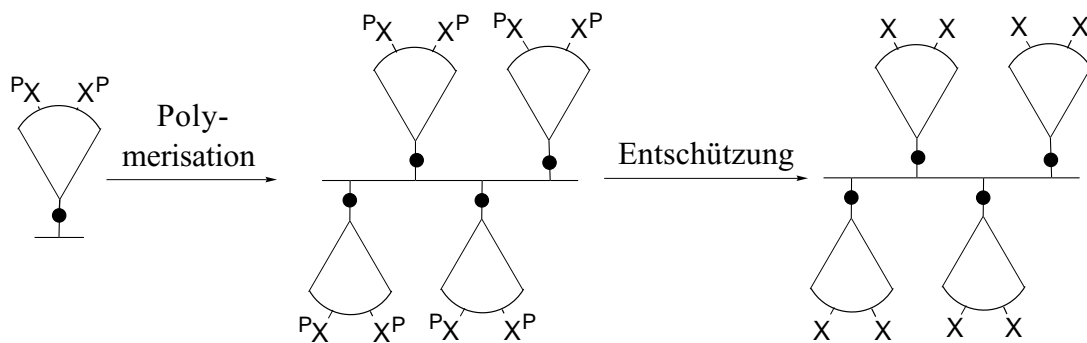
Interessant wäre beispielsweise das Anknüpfen biologisch relevanter Moleküle wie Zuckerbausteine oder Aminosäuren. Über die freien funktionellen Gruppen können aber auch löslichkeitsvermittelnde Seitenketten eingeführt werden. Für einige Anwendungen könnte es interessant sein, verschiedene Ankergruppen am Polymer zur Verfügung zu haben. Damit wäre eine Kombination verschiedener Funktionseinheiten an einem Polymer möglich.

Die Realisierung dieser Aufgabe beinhaltet die Synthese neuer Dendrons, die auf einfache Weise eine Funktionalisierung zulassen. Dabei sollten verschiedene Punkte berücksichtigt werden: größtmögliche Stabilität der Dendrons, um die Bedingungen der Polyreaktion variieren zu können; eine effiziente Kupplungschemie zum Aufbau höherer Generationen; Kombinierbarkeit der Dendrons untereinander und mit bereits in der Arbeitsgruppe synthetisierten Dendrons. Der letzte Punkt zielt auf den Aufbau eines Dendron-Baukastens ab, bei dem die einzelnen Bausteine (Dendrons) beliebig miteinander kombiniert werden können, um zu höheren Generationen zu gelangen. Dabei müssen die Funktionalitäten und Schutzgruppen verschiedener Dendrons aufeinander abgestimmt werden, die Schutzgruppen der peripheren und der zentralen Gruppen eines Dendrons sollten dabei orthogonal zueinander sein. Neben diesen Dendrons sollten außerdem Äste entwickelt werden, die über eine variable Peripherie verfügen. Derartige Dendrons würden zu Polymeren führen, die gezielt partiell geschützt werden könnten. Das aufeinanderfolgende Einführen verschiedener Gruppen wie zum Beispiel einer Aminosäure und einer löslichkeitsvermittelnden Gruppe wäre damit möglich (Abb. 4(b)).

Ein weiteres Thema der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Polymerisation von Acrylat- und Methacrylatderivaten mit angehefteten sterisch anspruchsvollen funktionalisierten Dendrons. Dabei sollte untersucht werden, wie geeignet die Acrylatderivate im Vergleich zu Styrol als polymerisierbare Einheit sind.

Zur Synthese eines polymeren Dendrimers mit funktionellen Gruppen in der Peripherie schien es günstig, Makromonomere mit geschützten Funktionalitäten zu polymerisieren (Schema 3). Eine Verwendung von Schutzgruppen (P) ist notwendig, um

unerwünschte Nebenreaktionen mit den freien Funktionalitäten während der Polymerisation auszuschließen. Schließlich sollte durch polymeranaloge Abspaltung der Schutzgruppen das funktionalisierte Dendrimer erhalten werden. Diese Vorgehensweise verlangt Schutzgruppen, die zum einen inert gegenüber den radikalischen Polymerisationsbedingungen sind und zum anderen eine vollständige Entschützung unter polymeranalogen Bedingungen zulassen.



Schema 3: Prinzipieller Syntheseweg von Dendrimeren mit peripheren, funktionellen Gruppen.

Um die Modifikation der Polymerperipherie zu erreichen sollte eine Chemie entwickelt werden, die zum Beispiel das Anknüpfen von kleinen Bausteinen am Polymer erlaubt. Zum einen sind effiziente Reaktionen nötig, da nicht umgesetzte Gruppen am Polymer nicht abgetrennt werden können, zum anderen müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß sie auf eine polymeranaloge Reaktion anwendbar sind. Hierbei muß außerdem berücksichtigt werden, daß die Reinigungsmöglichkeiten für Polymere eingeschränkt sind.