
1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Forschung in Richtung dendritischer Makromoleküle ist in den letzten 20 Jahren mit großem Tempo vorangeschritten. Es wurde eine Vielzahl von Dendrimeren mit unterschiedlichen Kernen, Verzweigungseinheiten und Endgruppen synthetisiert¹. Stand am Anfang der Dendrimer-Historie noch die Synthese im Vordergrund, so gilt ein Hauptmerk der Forschung inzwischen möglichen Anwendungen² dieser neuen Stoffklasse, z.B. als Wirkstoffträger, Kontrastmittel oder Katalysatorsystemen³. Ein wesentlicher Gegensatz zu herkömmlichen Polymeren besteht darin, daß das perfekte Dendrimer monodispers ist, d.h. eine einheitliche Spezies darstellt, die eine regelmäßige, hochverzweigte dreidimensionale Architektur aufweist, die im Idealfall eine sphärische Gestalt ergibt.

Im Gegensatz zu anderen Makromolekülen vergleichbarer Molmasse besitzen Dendrimere einen Innenraum, der vom umgebenden Medium getrennt ist. Die Existenz eines solchen Innenraumes verleiht ihnen andere chemische und physikalische Eigenschaften im Vergleich mit ihren linearen Strukturanaloga. Zahlreiche biologische Systeme nutzen das Isolationskonzept, bei dem ein aktives Zentrum oder eine katalytisch aktive Stelle z.B. innerhalb eines Proteins eingekapselt wird. Diesem Konzept folgend, stellt die Fähigkeit dendritischer Hüllen, funktionelle Zentren einzuschließen und so spezifische isolierte Nanoumgebungen zu schaffen, die die molekularen Eigenschaften des Zentrums beeinflussen, ein interessantes Forschungsgebiet dar⁴. Tatsächlich wurden unter Nutzung der besonderen Eigenschaften der Dendrimerarchitektur bereits aktive Zentren mit photophysikalischen, photochemischen, elektrochemischen oder katalytischen Eigenschaften im Mittelpunkt von Dendrimeren plaziert. Die eingekapselten Reaktionszentren zeigten im Vergleich zu ihren frei zugänglichen Analoga abweichende chemische und physikalische Verhaltensweisen. So konnte z.B. eine Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes von Dendrimeren mit Tris(bipyridin)rutheniumkernen in Gegenwart von Sauerstoff als Löscher erreicht werden. Dies wird auf die Abschirmung der fluoreszenzaktiven Kerne durch die Dendrimerhülle zurückgeführt⁵.

Bevor auf weitere Eigenschaften eingegangen wird, die auf die dendritische Architektur zurückführbar sind, wie z.B. den Energie- und Elektronentransfer in Dendrimeren, wird im nächsten Abschnitt zunächst ein Überblick über die Struktur, Synthesewege und Gestalt von Dendrimeren gegeben.

1.2 Syntheseprinzip von Dendrimeren

Ausgehend von einem multifunktionalen Kernmolekül (Core) verzweigt sich die Struktur eines Dendrimers in regelmäßigen Abständen. Daraus resultiert ein Schichtaufbau, wobei jede neue Schicht als Generation bezeichnet wird (Abb. 1).

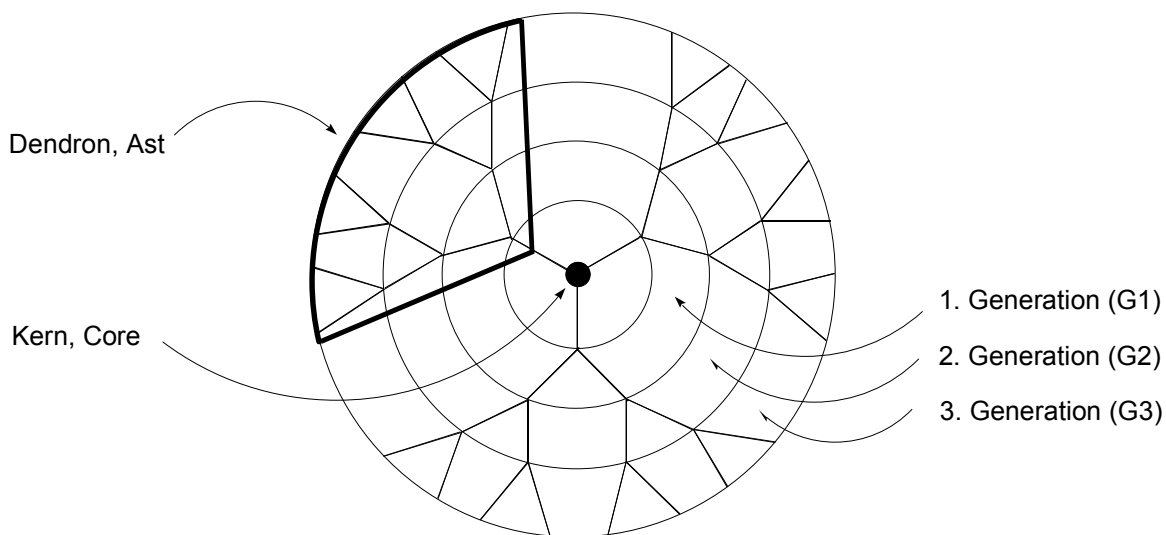


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Dendrimers.

Die einzelnen Äste des Dendrimers werden als Dendrons bezeichnet. Die Umhüllung des Kernbausteins durch diese Dendrons führt im Idealfall zu einem Makromolekül mit Kugelgestalt, wobei der Radius durch die Anzahl der Dendrons und ihre Generationszahl bestimmt wird. Nach einer früheren theoretischen Untersuchung² an idealisierten Strukturen wurde postuliert, daß Dendrimere niedriger Generationen eine eher flache ellipsoidale Gestalt annehmen, sich ihre dreidimensionale Form aber mit zunehmender Generationszahl der kugelförmigen annähert. Idealerweise sind die Äste in jeder Generation ausgestreckt, und die Endgruppen liegen auf der Peripherie des Moleküls (Abb. 2). Da jedoch die maximal mögliche Oberfläche zu G^2 (G = Generationszahl) proportional ist, die Nummer der terminalen Gruppen aber bei Verdopplung pro hinzukommender Generation zu 2^G , ist ab einer kritischen Generation (je nach sterischem Anspruch der Endgruppe) nicht mehr genügend Platz auf der Oberfläche. In diesem Fall können sich die Endgruppen so nahekommen, daß es zu einer repulsiven Wechselwirkung kommt. Das Volumen wächst proportional mit G^3 . Deshalb steht im Inneren des Dendrimers, sofern Rückfaltungprozesse keine Rolle spielen, viel Raum zur Verfügung, wodurch dort eine bessere Mobilität hervorgerufen wird⁶. Um die maximale Entropie zu erreichen, nehmen Dendrimere viele Konformationen an, und die funktionellen Endgruppen

werden sich im Normalfall nicht nur auf der Oberfläche des Dendrimers, sondern in jedem Volumenelement befinden⁷. Allerdings kann noch keine allgemeingültige, für alle Dendrimere zutreffende Aussage über diesen wichtigen Punkt, der letztlich die Dichteverteilung bestimmt, getroffen werden.

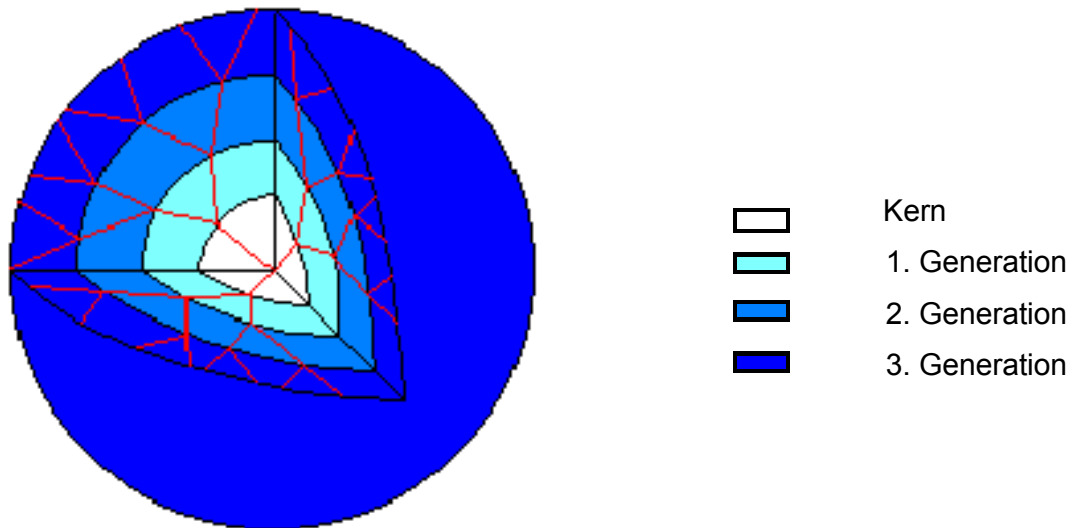


Abbildung 2: Blick ins Innere eines idealisierten Dendrimers.

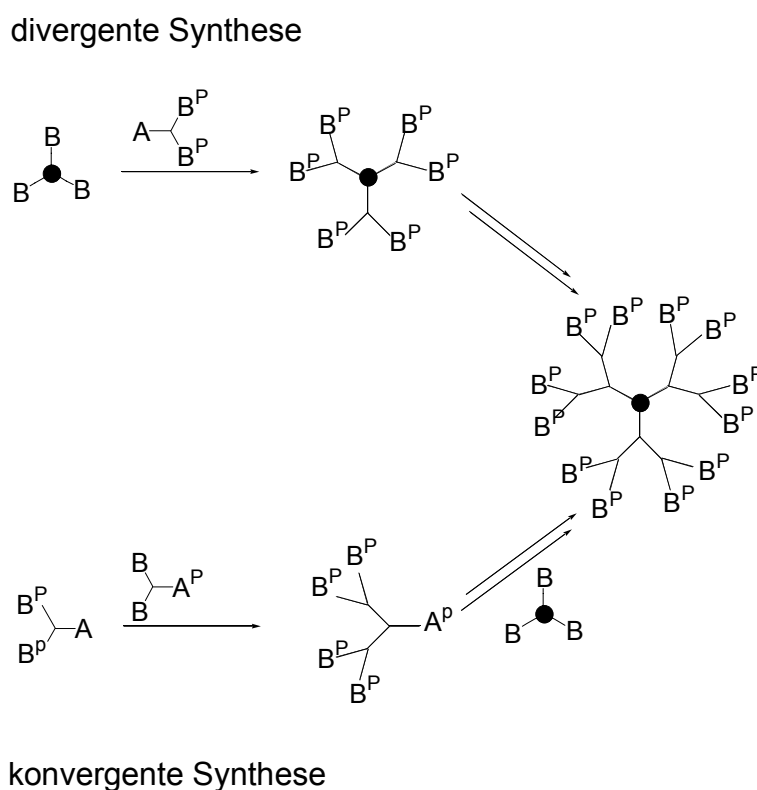
Der Aufbau dendritischer Strukturen erfolgt im wesentlichen nach zwei unterschiedlichen Ansätzen, die als divergente und konvergente Synthesemethode bezeichnet werden (Schema 1).

Das divergente Verfahren:

Beim divergenten Verfahren, welches vielfach u.a. von Tomalia⁸ angewendet wurde, geht man von einem multifunktionalen Kernbaustein aus. In einer iterativen Synthesefolge werden dann, an diesen anknüpfend, die dendritischen Generationen von innen nach außen aufgebaut. Hierbei ist es nötig, daß die von Generation zu Generation zahlenmäßig schnell ansteigenden funktionellen Gruppen quantitativ reagieren. Unvollständiger Umsatz führt zwangsläufig zu Fehlstellen im Molekül. Die Strukturen mit Defekten können anfangs nur durch extrem aufwendige Reinigung, bei höheren Generationen aufgrund der nahezu identischen physikalischen Eigenschaften im Vergleich zum perfekten Dendrimer gar nicht mehr entfernt werden.

Das konvergente Verfahren:

Bei konvergenten Synthesen, wie beispielsweise von Fréchet⁹ oder Moore¹⁰ angewendet, werden zunächst die Dendrons einzeln synthetisiert. Dabei geht man von der Peripherie des Astes aus und knüpft diesen im letzten Syntheseschritt an den Kern. Diese Vorgehensweise ermöglicht im Gegensatz zum divergenten Verfahren eine bessere Abtrennung von unvollständig reagierten Molekülen bei jedem Reaktionsschritt. Für die konvergente Synthesesequenz der Dendrons müssen die Funktionalitäten in der Peripherie (B) und die zentrale funktionelle Gruppe (A, fokaler Punkt) in ihrer Reaktivität aufeinander abgestimmt sein oder mit orthogonalen Schutzgruppen versehen werden.



Schema 1: Divergentes und konvergentes Syntheseprinzip. P = protected (geschützt), A, B = Funktionalitäten.

1.3 Energie- und Elektronentransfer in Dendrimeren entlang von Gradienten

Die besondere kugelförmige, sich von Innen nach Außen immer stärker verzweigende Struktur von Dendrimeren kann einen Richtionalitätseffekt ausüben. Statistisch gesehen wird dadurch ein Energie- oder Elektronentransfer nach Außen

begünstigt, da in dieser Richtung die Funktionalitäten um ein Vielfaches multipliziert werden. Um einen gerichteten Energie- oder Elektronentransfer zu ermöglichen, benötigt man eine Triebkraft, einen Gradienten, entlang dessen die Elektronen schrittweise von einem Zustand höherer Potentialenergie in einen solchen mit niedrigerer gelangen können (Abb. 3). Die Anregbarkeit eines Elektronendonors im Zentrum des Dendrimers vorausgesetzt, könnte der Transfer photochemisch initiiert werden. Sind die Energieunterschiede und die Abstandskriterien vernünftig gewählt, so sollten sich ladungstrennte Zustände erzeugen lassen. Diese sollten aufgrund des großen räumlichen Abstands von positiver und negativer Ladung (Zentrum und Peripherie) nach erfolgter Elektronenwanderung entlang des Gradienten über eine für die Charakterisierung und Nutzung brauchbare Lebensdauer verfügen¹¹. Auf diese Weise könnten Dendrimere als biomimetische Modelle für den intensiv untersuchten Photosyntheseapparat dienen.

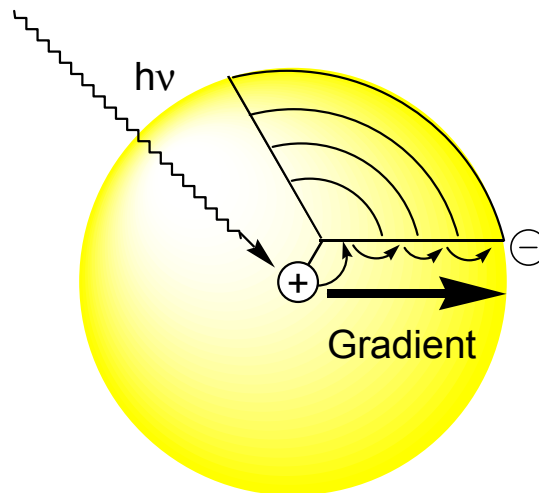


Abbildung 3: Schematische Darstellung des photoinduzierten Ladungstransfers in einem Dendrimer. Die Wanderung erfolgt in Richtung eines Gradienten.

Der für die Elektronenwanderung nötige Gradienten kann ein Energiepotentialgefälle sein, entlang dessen die Elektronen vom Kern in die Peripherie wandern. Ein Energiepotentialgefälle kann im Dendrimer auf verschiedene Weise erzeugt werden.

Maßnahmen:

- a) Verlängerung des π -Elektronensystems mit zunehmender Generationszahl.
- b) Einbau von verschiedenen Akzeptoren mit zunehmender Akzeptorstärke in Richtung Peripherie.
- c) Einbau *verschieden* polarer Gruppen mit steigender Polarität in Richtung Peripherie (Struktureller Polaritätsgradient)

d) Einbau von Gruppen *gleicher* Polarität unter Ausnutzung der zunehmenden Solvatation in Richtung Peripherie, d.h. Stabilisierung des angeregten Zustandes.

Energie- und Elektronentransferreaktionen entlang von strukturell erzeugten Gradienten sind in dendritischen Strukturen bereits realisiert worden.

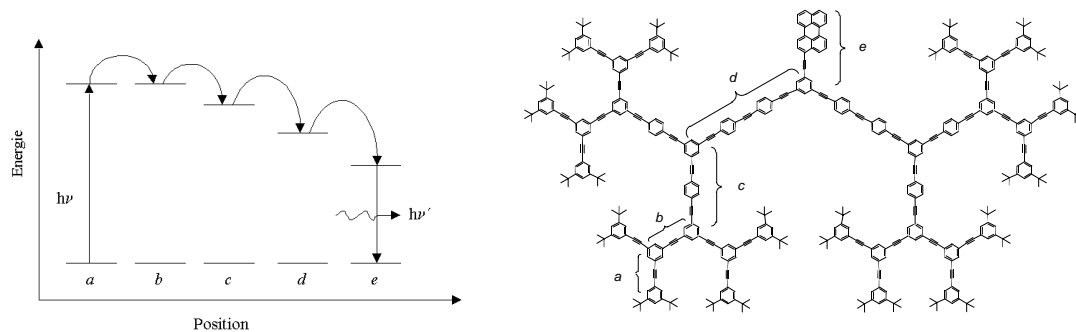


Abbildung 4: Energiegradient in einem Phenylacetylendendron nach Moore.

So wurde z.B. von Moore und Mitarbeitern ein Energietransfer von der Peripherie eines Dendrons zum Kern erreicht¹². Hier bietet man dem Elektron beim Durchlaufen der Generationen durch Verlängern des π -Elektronensystems der einzelnen Abschnitte immer tiefere Energieniveaus an (Abb. 4). Das Dendron wurde auf seine photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht. Die verwendete Anregungswellenlänge war so gewählt, daß nur die Chromophore im Dendron erreicht wurden, das Perylen verblieb im elektronischen Grundzustand. Die aufgenommene Energie der Chromophore wurde entlang des Energiepotentialgradienten zum fokalen Punkt geleitet und führte dort zur Anregung und Fluoreszenz des Perylens. Damit konnte man den Energietransfer eindrucksvoll nachweisen. Ein Elektronentransfer gelang an diesem Dendron jedoch nicht.

Dendrimere mit Porphyrinkern sind in Hinblick auf die Entwicklung von künstlichen Photosynthesystemen intensiv untersucht worden. Besonders hervorzuheben haben sich auf diesem Forschungsgebiet die Laboratorien von Diederich¹³, Fréchet¹⁴ und Aida¹⁵. Letzterem gelang die erste nachgewiesene Elektronentransferreaktion durch das Dendrimerrückgrat (Abb. 5). Aida verwendete ein Zink-Porphyrin als Kernmolekül innerhalb eines Dendrimers der dritten Generation. Das Porphyrin war in der Lage ein Methyl-Viologenkation (MV^{2+}), welches mit der ionischen Oberfläche des Dendrimers wechselwirkte, zu reduzieren¹⁶. In diesem Fall ist die Elektronenwanderung durch das gezielte Anbringen von polaren Gruppen in der

Peripherie unterstützt worden. Um einen Eindruck von der Struktur dieses Systems zu vermitteln, ist in Abbildung 5 das entsprechende Dendrimer der dritten Generation abgebildet.

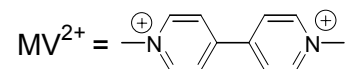
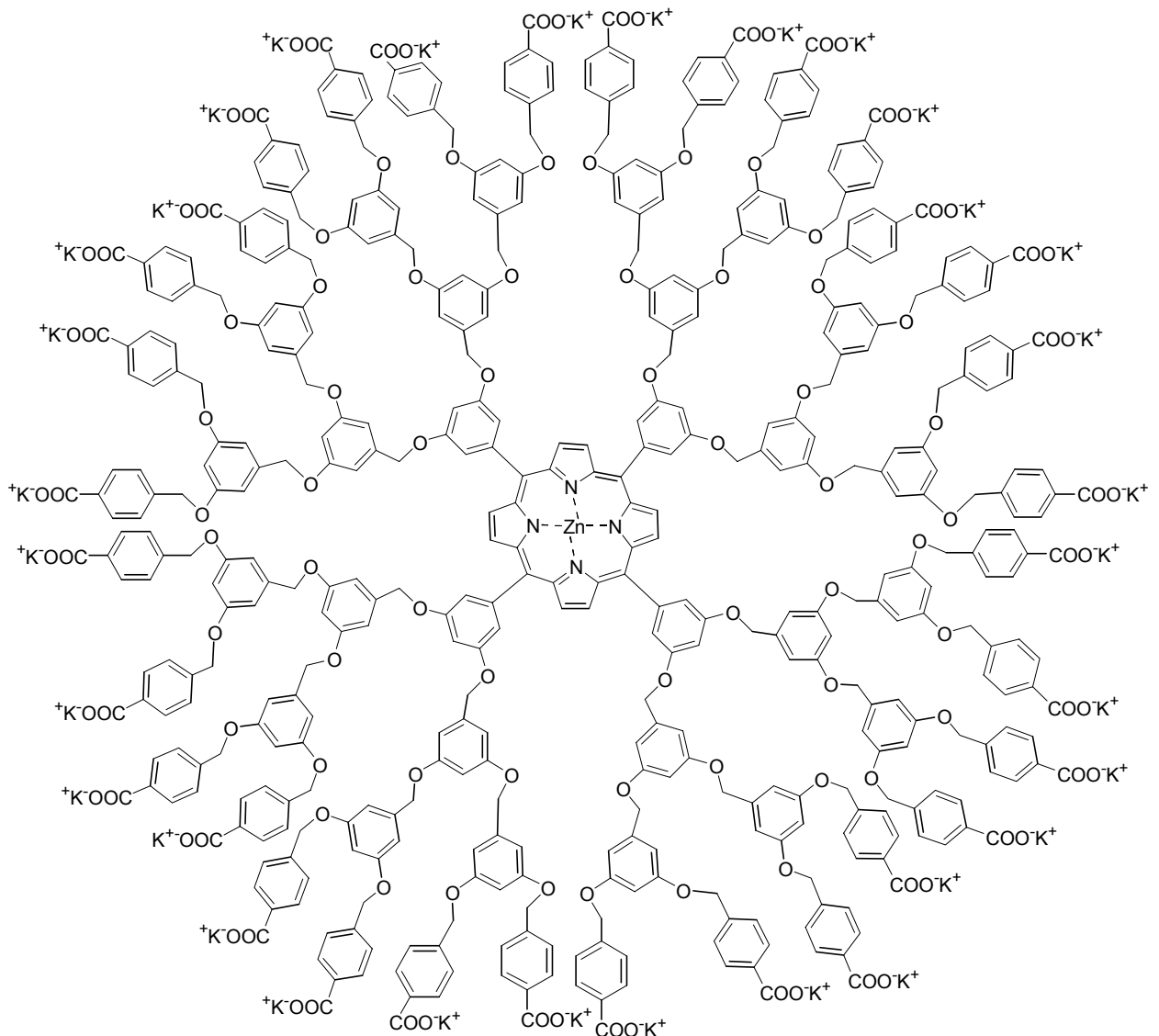


Abbildung 5: Dendrimer der ersten Generation mit Zink-Porphyrin als Elektronendonator-Kern. Methylviologen (MV^{2+}) wird als Elektronenakzeptor zugegeben.

Daß Elektronentransferprozesse nicht nur entlang von Gradienten ablaufen können, die durch strukturelle Maßnahmen erzeugt wurden, zeigt die Natur. Die im Reaktionszentrum von bestimmten Bakterien ablaufende Photosynthese ist ein Beispiel für die Elektronenwanderung entlang eines Gradienten, der durch den Einfluß der Umgebung entsteht. In diesem bekommen die beiden chemisch äquivalenten Bakteriochlorophyllmoleküle durch ihre räumliche Anordnung

unterschiedliche Akzeptoreigenschaften und werden dadurch makroskopisch zu unterschiedlichen Chromophoruntereinheiten¹⁷.

Ein Polaritätsgradient läßt sich durch strukturelle Maßnahmen wie dem geschilderten synthetischen Einbau von funktionellen Gruppen künstlich erzeugen. Weitaus eleganter erscheint wegen des geringeren synthetischen Aufwands die Ausnutzung eines solvensinduzierten Polaritätsgradienten in Dendrimeren mit strukturell gleichen Generationen. Dieser entsteht unter der Annahme, daß beim Durchlaufen des Dendrimers von innen nach außen die Solvatation und damit die Polarität zunimmt. Eine Voraussetzung dafür ist die Existenz einer von innen nach außen abnehmenden Dichte.

Viele Forschungsgruppen befaßten sich mit der Aufklärung des Dichtegradienten in Dendrimeren. Im folgenden Kapitel sind einige wichtige Erkenntnisse und Tendenzen hierzu dargestellt.

1.4 Die Dichteverteilung in Dendrimeren

Wie im vorhergehenden Kapitel erwähnt, ist der Dichtegradient ein wichtiger Parameter, der sich u.a. auf die Diffusion von Solvensmolekülen in Dendrimeren auswirkt. Außerdem ist zu erwarten, daß der Dichtegradient und der solvensinduzierte Polaritätsgradient entgegengesetzt verlaufen.

Erste Arbeiten zur Bestimmung des Dichtegradienten in Dendrimeren stützten sich weitgehend auf theoretische Berechnungen. So postulierten de Gennes und Hervet¹⁸, basierend auf SCF- (self-consistent field) Berechnungen, ein maximal gestrecktes Dendrimer mit allen Endgruppen auf der Peripherie und damit ein Dendrimer, dessen Dichte am Kern am niedrigsten ist. Jahre später beschrieben Lescanec und Muthukumar¹⁹ mit Hilfe eines computersimulierten kinetischen Wachstums an einem strukturell unterschiedlichen Dendrimer gerade das Gegenteil. Nach ihren Berechnungen sollte die Dichte am Core maximal sein und in Richtung zur Peripherie absinken. Als weiteres Ergebnis wurden auch Endgruppen im Inneren des Dendrimers gefunden. Zu den gleichen Erkenntnissen kamen auch Rubinstein und Boris²⁰ mit einer SCF-Berechnung. Neben den bisher geschilderten Vorstellungen über die Richtung des Dichtegradienten gibt es auch Abhandlungen, die keinen gleichmäßigen Dichteverlauf beschreiben²¹.

Einen direkten Einfluß auf die Dendrimerdichte besitzt auch das Solvens. Dies war das Ergebnis von Berechnungen von Muthukumar²². Auf Dendrimere mit einer Polyelektrolyt-Oberfläche, aber unpolarem Innenraum wurde ein Kugel-Sprungfeder-Modell angewendet. Als Resultat wird ein „Atmen“ des Dendrimers beobachtet (Abb. 6). Bei einer niedrigen Ionenstärke des Solvens streckt sich das Dendrimer, und es kommt zu einer hohlen, solvensgefüllten Struktur (A). Bei Solventien mit hoher Ionenstärke zieht sich das Dendrimer zu einer dichten kompakten Struktur (B) zusammen. Ein sehr ähnliches Verhalten konnte auch von De Schryver experimentell nachgewiesen werden. Hier wurde das hydrodynamische Volumen von Dendrimern in verschiedenen Solventien bestimmt. In „schlechten“ Lösemitteln wurde ein nahezu kompletter Kollaps des Dendrimers beobachtet²³.

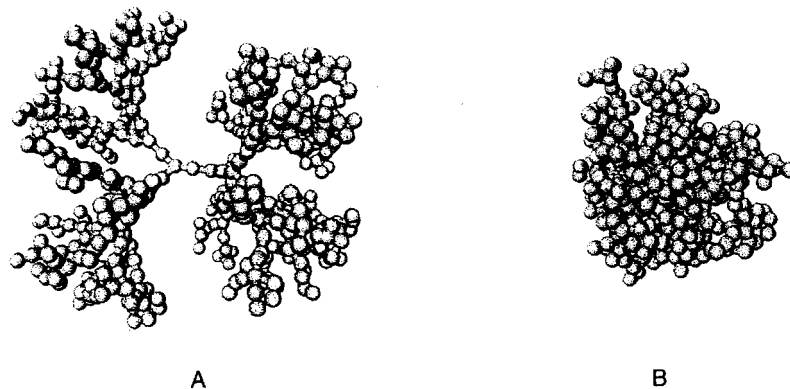


Abbildung 6: Abhängigkeit der Dendrimergestalt (G6) von der Ionenstärke des Solvens.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Gestalt eines Dendrimers nicht generalisierend beschreiben läßt. Die Dichte ist stark davon abhängig, welche Endgruppen vorliegen und welche Multiplizität und Größe das Core-Molekül hat. Ferner ist entscheidend, in welchem Solvens das Dendrimer betrachtet wird, wieviele Generationen im Dendrimer vorliegen und welche monomeren Bausteine für die Dendrimersynthese verwendet wurden. Auch die Segmentlänge zwischen den Verzweigungsstellen beeinflusst die Dichte.

Für den angestrebten Elektronentransfer durch das Dendrimer sollte die Dichte in Dendrimern von innen nach außen abnehmen. Dies würde eine zunehmende Solvation in derselben Richtung implizieren, so wie es für die Erzeugung des gewünschten Polaritätsgradienten als Triebkraft für die Elektronenverschiebung notwendig wäre.

Die erste wichtige Frage in diesem Projekt ist diejenige, ob sich durch unterschiedliche Solvation tatsächlich ein Polaritätsgradient einstellen und

nachweisen läßt. Erst wenn dieser Gesichtspunkt positiv geklärt ist, kann daran gegangen werden, den Elektronentransfer zu realisieren. Diese Vorgehensweise hat auch den Vorteil, daß auf experimentellem Wege Rückschlüsse auf die Dichteverteilung im Dendrimer erhalten werden können.