

2. AUFGABENSTELLUNG

Die vorliegende Arbeit versteht sich als Teil eines längerfristigen Projektes.⁵³ Dieses hat die Erzeugung eines schrittweisen, gerichteten Elektronentransfers (ET) durch die Dendrimerarchitektur zum Ziel, vorzugsweise vom Kern zur Peripherie (Abb. 6).⁵⁴ Wegen ihrer sphärischen Struktur eignen sich Dendrimere im Gegensatz zu praktisch allen anderen künstlichen chemischen Verbindungen grundsätzlich zur Erzeugung und Untersuchung eines solchen *gerichteten* Ladungstransfers.⁵⁵ Für jeden ET-Schritt muß natürlich eine Triebkraft vorhanden sein. Diese könnte durch Akzeptoren unterschiedlicher Qualität in verschiedenen Generationen des Dendrimers aufgebracht werden. Die Synthese von Dendrimeren mit über die Generationen systematisch variierten, verschiedenen Akzeptoren erscheint jedoch für eine Realisierung zu aufwendig zu sein.⁵⁶ Erfolgversprechender ist es wohl, die (postulierte) unterschiedliche Solvation des Inneren von Dendrimeren auszunutzen.⁵⁷

Verschiedene theoretische⁵⁸ und experimentelle⁵⁹ Arbeiten deuten auf einen Dichtegradienten in sphärischen Dendrimeren hin. Die Dichte scheint vom Kern zur Peripherie hin entweder ab- oder zuzunehmen, oder aber auch durch ein Maximum zu gehen, je nach betrachtetem Strukturtyp und der konkreten Bedingungen, wie der Wahl des Lösungsmittels. Dieses Thema, insbesondere die Anwendbarkeit der einzelnen Untersuchungsmethoden, wird bis heute kontrovers diskutiert.

Geht man nun z. B. davon aus, daß die Dichte des betrachteten Dendrimers von innen nach außen abnimmt, dann sollte die Solvation der einzelnen Bereiche in dieser Richtung ansteigen. Bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln sollte sich dann die *lokale* Polarität in Richtung der Peripherie erhöhen. Dieser Polaritätsgradient sollte sich für einen

⁵³ DFG-Sonderforschungsbereich 448, „Mesoskopisch strukturierte Verbundsysteme“, Teilprojekt A1.

⁵⁴ Zum Thema ET sind umfangreiche Monographien erschienen: (a) M. A. Fox, M. Channon (Ed.), *Photoinduced Electron Transfer, Part A-D*, Elsevier, Amsterdam, **1988**; (b) J. Jortner, M. Bixon (Ed.), *Adv. Chem. Phys. 106 & 107, Electron Transfer – From Isolated Molecules to Biomolecules*, Wiley, New York, **1999**; (c) V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

⁵⁵ Ein weiteres Beispiel stellt der jüngst gefundene gerichtete Ladungstransfer durch die DNA dar: z. B. (a) D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, C. Dekker, *Nature* **2000**, *403*, 635-638; (b) C. Aubert, M. H. Vos, P. Mathis, A. P. M. Eker, K. Brettel, *Nature* **2000**, *405*, 586-590; (c) F. D. Lewis, X. Liu, J. Liu, S. E. Miller, R. T. Hayes, M. R. Wasielewski, *Nature* **2000**, *406*, 51-53; (d) B. Giese, M. Spichty, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 195-198; (e) H.-A. Wagenknecht, S. R. Rajski, M. Pascaly, E. D. A. Stemp, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4400-4407.

⁵⁶ Die Triebkraft für den effektiven ET in Moores Phenylen-Acetylen-Dendrimeren wird durch die unterschiedliche Konjugationslänge der Oligo(phenylen-acetylen)-Einheiten zwischen den Verzweigungsstellen realisiert. Vgl. hierfür: M. R. Shortreed, S. F. Swallen, Z.-Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, C. Devadoss, J. S. Moore, R. Kopelman, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6318-6322.

⁵⁷ Eine ausführliche Übersicht zu verschiedenen Aspekten von Lösungsmittelleffekten findet sich in: C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed., VCH, Weinheim, **1988**.

⁵⁸ Berechnungen an Modellsystemen: Ref. 31-35; Berechnungen an PAMAM-Dendrimeren: Ref. 36.

⁵⁹ Experimentell für PAMAM-Dendrimere: Ref. 44b,c, 45; für PPI-Dendrimere: Ref. 37, 44d-f; für Fréchet-Typ-Dendrimere: Ref. 49a.

schrittweisen, gerichteten ET nutzen lassen, denn die Akzeptorqualität⁶⁰ von strukturell gleichen Akzeptoren variiert mit der Umgebungspolarität, und somit der Solvation. Dieser Polaritätsgradient wäre dann auch ein Energiegradient. Kennt man die Stärke der Solvation eines bestimmten Bereiches in Bezug auf andere Teile des Dendrimers, so ließe sich abschätzen, in welche Richtung der Polaritätsgradient verläuft, also in welche Richtung ein ET in diesem Fall verlaufen könnte. Die selektive Anregbarkeit eines Elektronendonors z. B. im Zentrum des Dendrimers vorausgesetzt, könnte der ET photochemisch ausgelöst werden.⁶¹ Der aus dem Transfer eines Elektrons an die Peripherie resultierende ladungstrennte Zustand sollte aufgrund des großen räumlichen Abstandes von positiver und negativer Ladung (am Kern und in der Peripherie) über eine relativ lange Lebensdauer verfügen.

Ein solcher Polaritätseffekt spielt auch in der pflanzlichen und bakteriellen Photosynthese eine große Rolle. In den Reaktionszentren finden Kaskaden gerichteter Elektronentransferprozesse über eine Kette gleicher Chromophoren (Chlorophyll) statt.⁶² Diese führen zu einer Ladungstrennung über eine Membran hinweg. Die dafür notwendige Differenzierung der Energieniveaus wird durch unterschiedliche Wechselwirkung mit der Umgebung erreicht. Dies ist das einzig bekannte System, bei dem ein Polaritäts- (Solvations-) gradient einen entscheidenden Beitrag zur Ladungstrennung liefert.⁶³

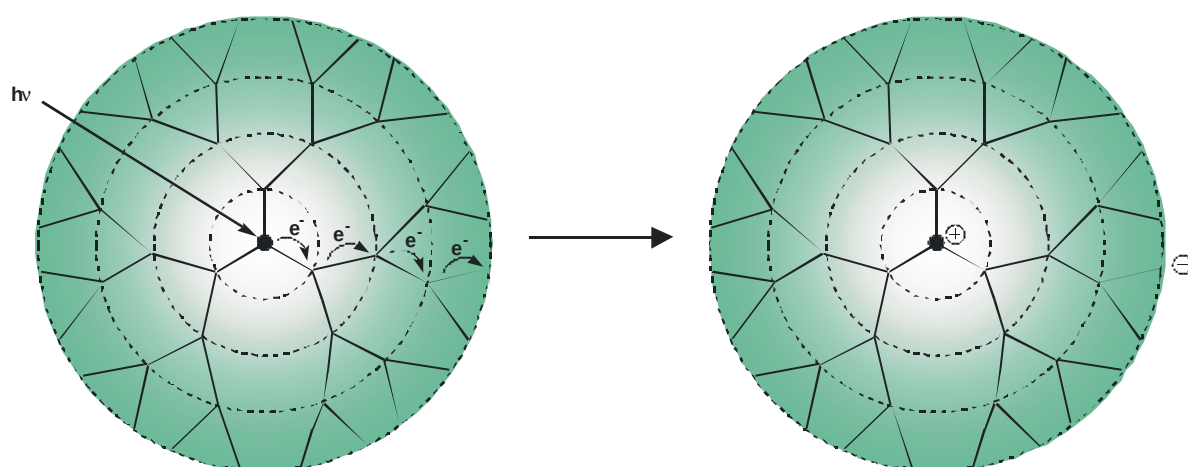


Abb. 6: Schematische Darstellung eines schrittweisen, gerichteten Elektronentransfers in einem sphärischen Dendrimer der vierten Generation nach optischer Anregung des Kerns entlang eines Polaritätsgradienten (links) und Ausbildung eines ladungstrennten Zustandes (rechts).

⁶⁰ Mit Akzeptorqualität ist hier besonders die Fähigkeit der Stabilisierung eines Radikalenpaares nach einem Elektronentransfer gemeint. Diese Stabilisierung ist sehr stark von der Umgebung abhängig.

⁶¹ Vgl. M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435-461.

⁶² J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 872-892 (Nobel-Vortrag); *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 29, 829-848.

⁶³ Jüngst wurde von einem Polyelektrolyt-Schichtsystem berichtet, das einen Polaritätsgradienten aufweist. Ein beabsichtigter gerichteter ET entlang dieses Gradienten konnte jedoch noch nicht realisiert werden: C. Tedeschi, H. Möhwald, S. Kirstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 954-960.

Bis heute ist keine detaillierte Untersuchung zur Solvation des Dendrimerinneren bekannt. Deshalb soll diese Arbeit nun einen ersten Ansatz zur Lösung dieses Problems bieten. Dazu soll ein tragfähiges Konzept zur Synthese eines Satzes von Dendrimeren mit generationsspezifisch eingebauten Solvationssonden entwickelt und dessen Realisierbarkeit getestet werden. Auf Grund des großen räumlichen Anspruchs der Sonde sollen alle anderen Generationen sog. Volumendummies enthalten (Abb. 7).⁶⁴ Bei der Sonde soll es sich um einen solvatochromen Chromophor handeln,^{65,66} der gezielt angeregt und mittels photophysikalischen Methoden auf unterschiedliche Mikroumgebungen hin untersucht werden kann. Dabei wurden für diese Arbeit zwei Vorgaben gemacht: Zum einen sollte die solvatochrome, fluoreszierende Sonde den Grundkörper Pyren enthalten.⁶⁷ Gründe sind die bekannten und detailliert beschriebenen photophysikalischen Eigenschaften von Pyrenderivaten⁶⁸ und die damit vorhandenen Erfahrungen in der kooperierenden Arbeitsgruppe.⁶⁹ Zum anderen sollte das Astwerk aus „unpolaren“ Alkyl- und Aryleinheiten aufgebaut werden, um ein wenig polares Inneres des Dendrimers zu erreichen. Diese Dendrimere sollen später mit denen aus einer Parallelarbeit auf Unterschiede in der Solvation hin untersucht werden.⁷⁰ Aufgrund der nötigen umfangreichen, explorativen Arbeiten zu Beginn erschien zunächst nur die Realisierung einiger komplementärer Dendrimere niedriger Generation realistisch.

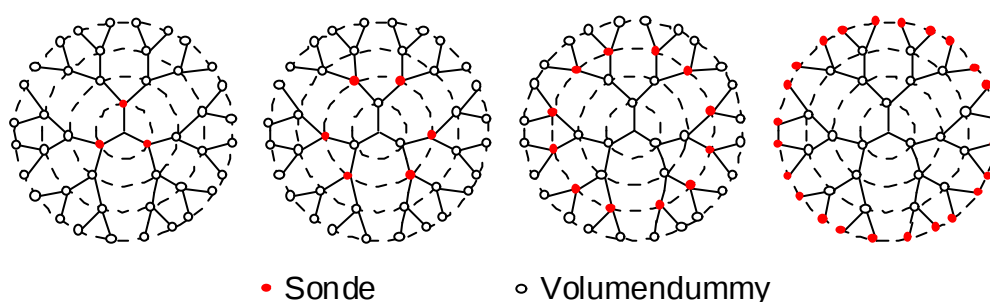


Abb. 7: Schematische Darstellung eines Satzes an G4-Dendrimeren mit generationsspezifisch angebrachten Sonden und Volumendummies in den jeweils anderen Generationen.

⁶⁴ Genaueres in Kapitel 4.1.2.

⁶⁵ Die einfachste Definition von Solvatochromie ist die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- bzw. Emissionsbanden.

⁶⁶ Als Chromophore bezeichnet man funktionelle Gruppen oder ganze Moleküle, die fähig sind Licht im UV/Vis-Bereich zu absorbieren.

⁶⁷ Die Fluorometrie ist im Vergleich zur Absorptionsspektroskopie wesentlich informativer. Die Messung einer Reihe voneinander unabhängigen Parametern wie der Lage des Fluoreszenzmaximums, der Stokesschen Verschiebung, der Quantenausbeute, der Lebensdauer des angeregten Zustandes, der Polarisation und der Anisotropie können wichtige Informationen über ein System geben.

⁶⁸ z. B. S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1993.

⁶⁹ Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Rettig, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin.

⁷⁰ Claudia Modrakowski, geplante Dissertation. Die dort erarbeiteten Dendrimere sollen über Amid- oder Esterbindungen verknüpft werden und dementsprechend einen polarereren Innenraum besitzen.

Der ausführlichen Erläuterung des Konzeptes und der Synthesestrategie ist mit Kap. 4.1 ein eigener Abschnitt gewidmet. Die erhofften Ergebnisse würden nicht nur für die Weiterentwicklung des eigenen Projekts eine Basis darstellen, sondern auch einen wichtigen Beitrag zum allgemeinen Verständnis der Gestalt und Dynamik von Dendrimeren liefern. Mit der generationsspezifisch eingesetzten Sonde sollte zunächst die Solvation im Dendrimeren quantifiziert werden. Im weiteren Verlauf des Projektes könnte die Sondeneinheit für einen schrittweisen ET aber auch als potentieller Akzeptor dienen, wenn die Sonde in allen Generationen vorhanden wäre und ein vorhandener Polaritätsgradient die Akzeptorqualität⁶⁰ genügend beeinflussen würde.

