

Die fraktale Struktur der Oberflächen von Dendrimern**

Von Dina Farin und David Avnir*

In diesem Beitrag wird die Richtigkeit einer in dieser Zeitschrift angestellten Vermutung über die fraktale Natur der Oberfläche polymerer Dendrimere^[1] bewiesen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dendritischer Polymere (Starburst-Dendrimere) werden seit einigen Jahren von mehreren Arbeitsgruppen intensiv erforscht^[2] und wurden vor kurzem in dieser Zeitschrift von Tomalia et al.^[1] zusammengefaßt. Ausgangspunkt für die Konstruktion dieser Makromoleküle sind mehrere Initiatorkerne, an die radial verzweigte Schichten, auch „Generationen“ genannt, kovalent gebunden sind, wodurch eine dreidimensionale, hoch geordnete polymere Verbindung entsteht. Die äußerste Schicht läßt sich chemisch modifizieren, so daß diese Polymere eine Vielzahl unterschiedlicher Endgruppen aufweisen können. Das Interesse an den Starburst-Dendrimern liegt in der ständig steigenden Nachfrage nach Materialien mit speziellen Eigenschaften begründet, die zum Beispiel durch die geregelte, schichtweise hierarchische Molekülarchitektur dieser neuartigen Polymere befriedigt werden kann.

Da die meisten speziellen Anwendungen von Starburst-Dendrimern auf einer Wechselwirkung mit ihrer nach außen exponierten Oberfläche beruhen, ist die vollständige Charakterisierung dieser äußersten Schicht, wie auch von Tomalia et al.^[1] ausdrücklich betont, von größter Bedeutung. Insbesondere verweisen diese Autoren auf die Bedeutung der morphologischen Merkmale der Oberflächen von Dendrimern und äußern die Vermutung, daß es sich wegen der hierarchischen Selbstähnlichkeit um eine fraktale Morphologie handeln könnte. Wir liefern nun den direkten Beweis, daß Tomalia et al. mit ihrer intuitiven Vermutung Recht hatten und daß die stark zerklüfteten Oberflächen von Starburst-Dendrimern tatsächlich fraktal sind. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit im Verlauf des vergangenen Jahrzehnts angesammelten Belegen dafür, daß sich die komplexe Morphologie der Oberflächen künstlicher und natürlicher Materialien im allgemeinen mit der Fraktalgeometrie beschreiben läßt^[3, 4]. Besondere Bedeutung für uns hat der Befund, daß die Oberflächen vieler Enzyme und Proteine fraktal sind^[5]; wir möchten daran erinnern, daß eine mögliche Anwendung von Starburst-Dendrimern die Nachahmung dieser Biomoleküle sein könnte^[1].

Wir haben zwei verschiedene Analyseverfahren zur Bestimmung der Fraktalität angewendet: Die erste Methode^[6] beruht auf der Beziehung (a), wobei mit A die für Prüfkugeln

$$A \sim \sigma^{(2-D)/2} \quad (a)$$

mit einer Querschnittsfläche σ zugängliche Oberfläche bezeichnet ist. Der Grad der Oberflächenrauigkeit wird durch D , die fraktale Dimension der Oberfläche, ausgedrückt. Für eine glatte Oberfläche ($D = 2$) ist A unabhängig von der Größe der Prüfkugel, wohingegen für $D > 2$ die den Prüfkugeln zugängliche Oberflächen von σ abhängt.

Die zweite Methode^[6] beruht auf der Gleichung (b). Hier wird die mit einem festen Standard (d. h. einer Prüfkugel mit

$$A \sim d^D \quad (b)$$

[*] Prof. D. Avnir, D. Farin
Department of Organic Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91 904 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der US-Israel Binational Foundation, der Wolfson Foundation und der Valatsi-Pikowski Foundation gefördert. D. F. dankt der Minerva-Stiftung für die Finanzierung eines Studienaufenthaltes in Deutschland.

konstantem Radius) bestimmte Oberfläche eines Objektes als Funktion der Objektgröße d gemessen. Bei Objekten mit überwiegend äußeren Oberflächen stimmen die aus beiden Gleichungen bestimmten D -Werte überein. Viele Materialien^[5g] gehorchen den Gleichungen (a) und (b) nicht nur bezüglich der Größe der Oberfläche, sondern auch in bezug auf die effektive an einer Reaktion beteiligte Fläche^[3, 5g].

Von den in ^[1] beschriebenen Starburst-Dendrimern sind zum Starburst-Polyamidoamin (PAMAM) Daten angegeben, die eine vergleichende Fraktalanalyse mit den Gleichungen (a) und (b) ermöglichen. Abbildung 27 in ^[1] illustriert die Beziehung zwischen der (Quadratwurzel aus der) den Solvensmolekülen zugänglichen Oberfläche (solvent-accessible surface, SAS) von PAMAM und der Größe der Prüfkugeln (Abb. 1). Im Fall der größeren Prüfkugeln (mit Quer-

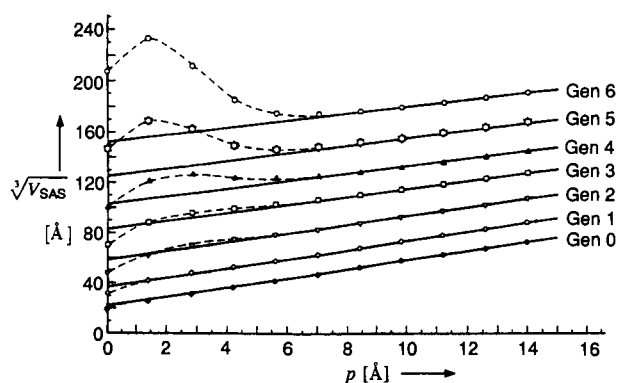


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der SAS-Fläche und dem Prüfkugelradius p . Dies ist Abbildung 27 in [1].

schnittsflächen, die um ein Vielfaches größer als die eines Oberflächenatoms sind) findet man eine leichte, stetige Zunahme der SAS-Fläche mit dem Prüfradius, die tatsächlich jedoch die Zunahme der Fläche der einhüllenden Konturen mit der Größe der Prüfkugeln widerspiegelt. Die feineren Strukturen der Oberfläche werden durch die kleineren Prüfkugeln abgetastet, und es ist deutlich zu erkennen, daß beispielsweise für die höchste Generation (6) die Fläche mit zunehmendem Prüfradius – wie man es bei einer rauen Oberfläche erwarten würde – abnimmt. Setzt man die Daten für die höchste Generation in einem Prüfkugel-Querschnittsflächenbereich von 7–158 Å² (d. h. Prüfradien zwischen 1.5 und 7.0 Å) in die Gleichungen (a) und (b) ein, so stellt man fest, daß Gleichung (a) erfüllt wird (Abb. 2a) und als fraktale Dimension $D = 2.41 \pm 0.04$ (Korrelationskoeffizient 0.988) resultiert.

Dieses Ergebnis wird durch Anwendung der zweiten Methode [Gl. (b)] bestätigt: Abbildung 1 enthält auch die Änderung der SAS-Fläche mit der Generationszahl, und Tabelle 6 in ^[1] verknüpft die Generationszahl mit dem Dendrimer-Durchmesser d (d_{exp} in der Tabelle). Man erreicht, wie an anderer Stelle erläutert^[5], eine höhere Genauigkeit, wenn man den kleinsten verfügbaren Prüfradius verwendet, d. h. in unserem Fall eine Prüfkugel mit einer Querschnittsfläche von 7 Å² (Radius 1.5 Å). Die zugehörigen Daten erfüllen mit $D = 2.42 \pm 0.07$ (Korrelationskoeffizient 0.998) Gleichung (b) (Abb. 2b). Dieser Wert ist mit dem aus (a) erhaltenen nahezu identisch. Interessanterweise ermittelten Lewis und Rees für die Oberflächen mehrerer Enzyme ein D von 2.4^[5b].

Ähnliche Daten sind auch für Polyether-Dendrimere erhältlich (Abb. 28 in ^[1]), jedoch ist die Bandbreite für eine fundierte Auswertung zu gering (vier Generationen verglichen mit sechs für PAMAM). Dennoch ist die Tatsache inter-

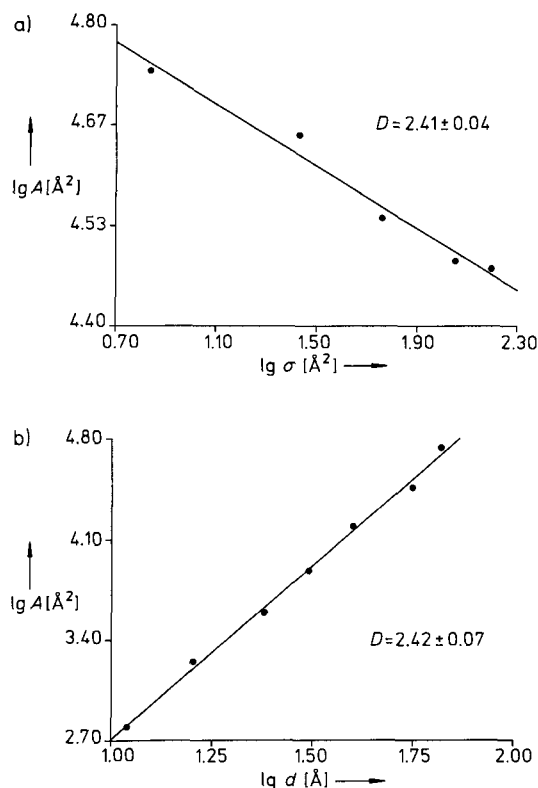


Abb. 2. Auftragung der SAS-Fläche A von PAMAM-Dendrimern a) als Funktion der Prüfkugel-Querschnittsfläche σ [Gl. (a)] und b) als Funktion des Dendrimer-Durchmessers d [Gl. (b)].

essant, daß der aus diesem begrenzten Datensatz ermittelte, vom PAMAM-Ergebnis abweichende Wert $D = 1.96 \pm 0.02$ (Korrelationskoeffizient 0.999) mit dem in^[1] (S. 136/137) beschriebenen Unterschied in den Struktureigenschaften der beiden Dendrimer-Typen in Einklang ist: „[Im Polyethersystem] treten Ballungseffekte früher auf und die Hohlraum-

dichte ist geringer,“ während „[die] PAMAM-Dendrimere große innere Oberflächen und viele solvensgefüllte Hohlräume [aufweisen]“. Letztere haben somit eine poröse Struktur, die eine raue Oberfläche zur Folge hat, wohingegen die Polyethersysteme sehr kompakt sind und sehr viel glattere Oberflächenhöhlungen aufweisen.

Die hier gezeigte Methode zur Quantifizierung der Oberflächenrauigkeit von Starburst-Dendrimern über die fraktale Dimension ihrer Oberfläche ermöglicht die Anwendung verschiedener theoretischer Ansätze, die für die Beschreibung der physikalisch-chemischen Eigenschaften solcher Oberflächen entwickelt wurden, darunter der Adsorption^[7a, b] und Diffusion auf fraktalen Oberflächen^[7c], der Derivatisierung^[7d] sowie der katalytischen^[7e] und nicht-katalytischen Reaktivität^[7f], auf diese Systeme.

Eingegangen am 7. Mai 1991 [Z 4616]

- [1] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* 102 (1990) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 138.
- [2] D. A. Tomalia, M. Hall, D. M. Hedstrand, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1601; D. A. Tomalia, V. Berry, M. Hall, D. M. Hedstrand, *Macromolecules* 20 (1987) 1167; A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2339; C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *ibid.* 112 (1990) 7638; G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *ibid.* 112 (1990) 8515.
- [3] D. Avnir (Hrsg.): *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers*, Wiley, Chichester 1989 (Nachdruck 1990).
- [4] H. Takayasu: *Fractals in the Physical World*, Manchester University Press, Manchester 1989.
- [5] a) P. Pfeifer, U. Velz, H. Wipparman, *Chem. Phys. Lett.* 113 (1985) 535; b) M. Lewis, D. C. Rees, *Science* 230 (1985) 1163; c) C. Abad-Zapatero, C. T. Lin, *Biopolymers* 29 (1990) 1745; d) D. Fushman, *J. Biomol. Struct. Dyn.* 7 (1990) 1333; e) J. Aqvist, O. Tapia, *J. Mol. Graphics* 5 (1987) 30; f) D. Farin, S. Peleg, D. Yavin, D. Avnir, *Langmuir* 1 (1985) 399; g) D. Farin, D. Avnir, *New J. Chem.* 14 (1990) 197.
- [6] P. Pfeifer, D. Avnir, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3558; *ibid.* 80 (1984) 4573.
- [7] a) M. W. Cole, N. S. Holter, P. Pfeifer, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8806; b) M. Jaronec, X. Lu, R. Madey, D. Avnir, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 7589; c) S. Havlin, D. Ben-Avraham, *Adv. Phys.* 36 (1987) 695; d) D. Farin, D. Avnir, *J. Chromatogr.* 406 (1987) 317; e) *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2039; f) *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2039.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Grundlagen der Anorganischen Chemie. Von F. A. Cotton, G. Wilkinson und P. L. Gaus. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1990. XXV, 800 S. geb. DM 84.00. – ISBN 3-527-26686-0

Wer kennt ihn nicht, den „Cotton-Wilkinson“, jenes Lehrbuch mit dem exakten Titel „Anorganische Chemie – eine zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrittene“? Nun liegt auch das Lehrbuch „Basic Inorganic Chemistry“ von Cotton, Wilkinson und Gaus für den Studienanfänger in deutscher Sprache vor. Gemäß der Intention der Autoren ist es jedoch über den Kreis der Chemiestudenten (bis zum Vordiplom) hinaus auch an Lehramtsstudenten und Studenten mit dem Nebenfach Chemie sowie Studierende an Fachhochschulen gerichtet.