

Vom Knäuel zum gestreckten Nanozylinder: Dendimerseitenketten bringen Polymere in Form

Holger Frey*

Einleitung

Dendrimere – perfekt verzweigte, hochsymmetrische, baumartige Makromoleküle – haben sich von einer Kuriosität zu einem wichtigen, aktuellen Trend in der Chemie gewandelt. Sie bilden ein interdisziplinäres Forschungsgebiet, das derzeit auf rasch zunehmendes Interesse stößt.^[1] Eine Reihe von Strategien für den Aufbau von Dendrimeren wurde in den letzten Jahren durch klassische Organische und Anorganische Chemie^[2] sowie durch Übergangsmetallkomplexierung entwickelt.^[3, 4] Wie durch einige im letzten Jahr erschienene Übersichten dokumentiert wird, zielen wachsende Forschungsanstrengungen auf der Grundlage dieser bereits etablierten „Synthese-Algorithmen“ auf die Bildung besonderer supramolekularer Strukturen und die Selbstorganisation von Dendrimeren sowie das Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ab.^[5] Beispielsweise wurden flexible Dendrimere mit mesogenen Verzweigungsstellen^[6] oder Endgruppen^[7] hergestellt, die anisotrope, flüssigkristalline Überstrukturen bilden, trotz der isotropen Dendrimer-Topologie. Des Weiteren wurde die Selbstorganisation von Dendrimeren auf Oberflächen zu ultradünnen Filmen mit einer Schichtdicke von wenigen Nanometern in einer Reihe von Arbeiten behandelt.^[8] Der Einsatz solcher Filme in der Katalyse, der Sensorik oder bei chromatographischen Trennprozessen wird derzeit diskutiert.^[9]

Für Polymerchemiker ist es eine interessante Fragestellung, auf welche Weise sich Dendrimerarchitekturen mit linearen Polymeren verbinden lassen und was die Konsequenzen dieses Ansatzes im Hinblick auf supramolekulare Chemie sein könnten. So wurden lineare Polymere bereits mit Dendrimeren zu linear-dendritischen Block-Copolymeren verknüpft, um besondere Selbstorganisationseffekte zu erzielen. Beispielsweise bilden Block-Copolymere mit einem linearen Polyethylenoxidblock und einem dendritischen Polybenzyletherblock in Lösung große Micellstrukturen, die von der Größe des dendritischen Blocks (und somit von der Generation des Dendrimers) bestimmt werden.^[10] Amphi-

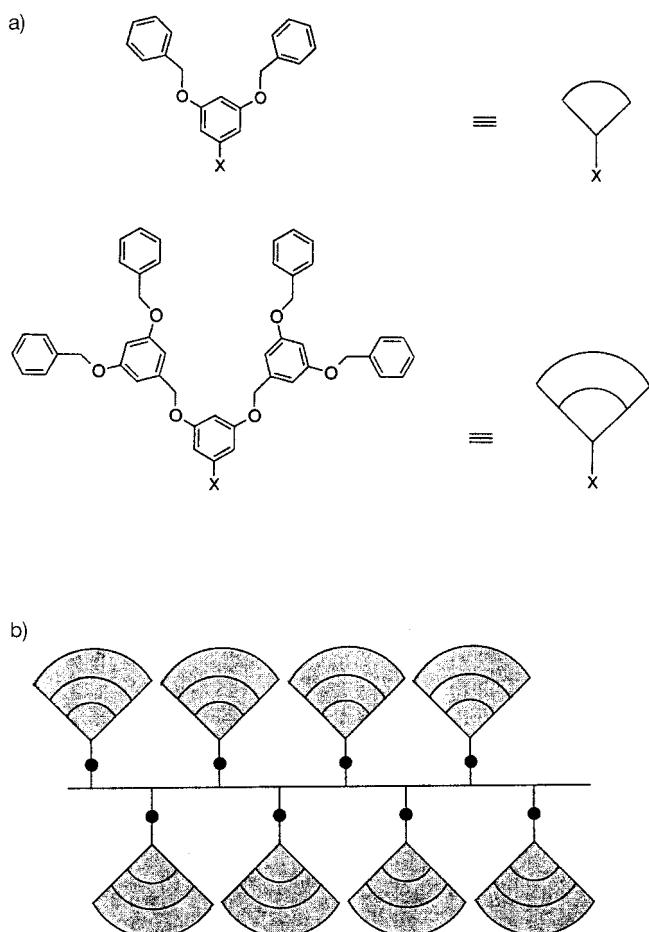
phile Block-Copolymere wurden weiterhin durch die Kombination eines linearen, unpolaren Polystyrolblocks mit polaren, hydrophilen Poly(propylenimin)-Dendrimeren^[11] sowie durch die Kombination von Polyethylenoxid mit Boc-substituierten Poly(α,ϵ -L-lysin)-Dendrimeren erhalten (Boc = *tert*-Butoxycarbonyl).^[12] Solche Block-Copolymere bilden in Lösung große sphärische und zylindrische Micellen und wurden als „Superamphiphile“ bzw. „Hydraamphiphile“ bezeichnet.

Anders als bei diesen Konzepten, bei denen Dendrimere und Polymerketten linear zu Block-Copolymeren verknüpft werden, wurde erst in der letzten Zeit ein Durchbruch bei der Synthese und Charakterisierung von Polymeren mit Dendimerseitenketten erreicht (Schema 1). Die erzielten Fortschritte auf diesem Gebiet sollen hier zusammengefaßt werden. Zwar ist beträchtlicher präparativer Aufwand nötig, um geeignete, perfekt dendritisch verzweigte Monomere herzustellen, die kinetischen Phänomene bei der Polymerisation solcher Monomerbausteine und die in jüngster Zeit untersuchten Überstrukturen der resultierenden Polymere sind jedoch verblüffend und eröffnen Perspektiven für definierte Nanostrukturen.

Synthese und Selbstorganisation von Dendronen

Der Begriff „Dendron“ bezeichnet ein Dendimersegment des Strukturtyps AB_w, das anders als bei einem strukturell perfekten, kugelsymmetrischen Dendrimer nicht mit einem B_n-Kern verknüpft ist. Folglich hat ein Dendron genau eine „fokale“ Gruppe A und w = m^g Endgruppen B (m ist die Verzweigungsmultiplizität, meistens 2 oder 3, und g ist die Generationenzahl). Somit lassen sich die Größe des Dendronbausteins sowie die Anzahl der Endgruppen mit der Generation g variieren. Dies eröffnet den Zugang zu einer Bibliothek hochdefinierter, nanometergroßer Bausteine für die supramolekulare Chemie. Die konische Dendron-Topologie läßt sich mit einem molekularen „Tortenstück“ vergleichen (Schema 1). Derzeit werden in den meisten Arbeiten, in denen Dendrone als Bausteine für supramolekulare Konzepte verwendet werden, Polybenzylether verwendet, deren konvergenter Aufbau von Hawker und Fréchet^[13] entwickelt wurde (Schema 1a). Einige Beispiele polymerisierbarer Dendrone sind in Abbildung 1 gezeigt.

[*] Dr. H. Frey
Freiburger Materialforschungszentrum und
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 21/31, D-79104 Freiburg
Fax: (+49) 761-203-4709
E-mail: hofrey@fmf.uni-freiburg.de



Schema 1. a) Dendron-Keilmoleküle vom Fréchet-Typ,^[15] die als molekulare Bausteine verwendet werden. b) Schematische Darstellung einer Polymerkette mit dendritischen Seitengruppen.^[27]

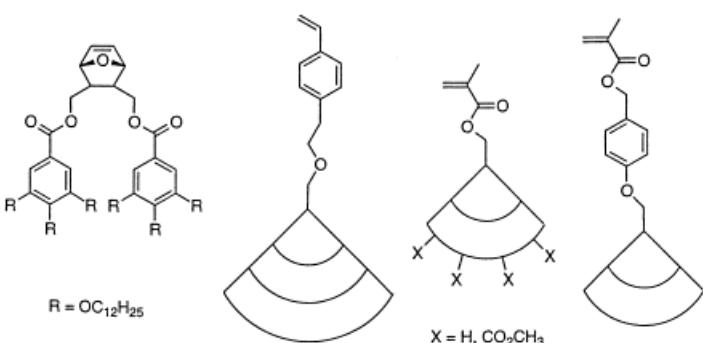
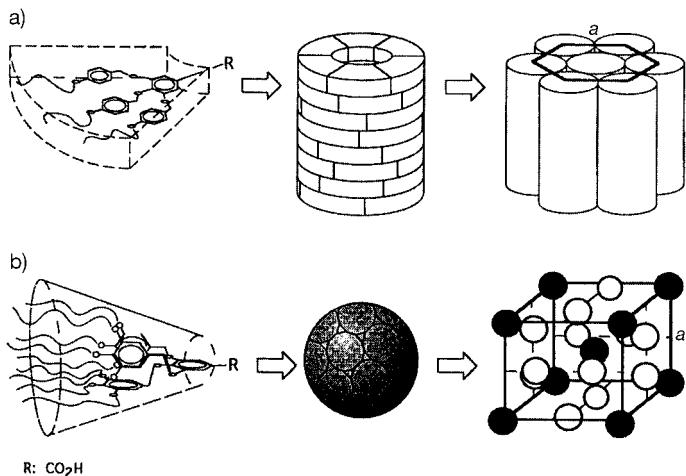


Abb. 1. Beispiele für Dendron-Monomere nach Percec et al., Schlüter et al. und Xi et al.

Die supramolekulare Organisation von Dendronen kann zu columnaren oder sphärischen Überstrukturen führen, deren Entstehung vom Vorhandensein spezifischer Wechselwirkungen zwischen den konischen Bausteinen sowie von deren Form und Größe abhängt. So führen z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Bis(isophthalsäure)-Einheiten, die am fokalen Punkt angebracht sind, zu diskreten, selbstorganisierten Hexameren von Polybenzylether-Dendrimeren, wie von Zimmerman et al. beschrieben wurde.^[14] Erstaunlicherweise waren diese selbstorganisierten Strukturen bei der

Gelchromatographie stabil, und der Selbstorganisationsprozeß war stark lösungsmittelabhängig. Im Fall von Dendronen niedriger Generation wurden weniger stabile, lineare Associate erhalten. Dies deutet auf ein subtiles Wechselspiel zwischen spezifischen Erkennungsprozessen und der Form der Dendronbausteine hin.

In einer Reihe von Arbeiten beschreiben Percec et al. selbstorganisierte Strukturen spitz zulaufender und dendritischer, d.h. fächer- und konusförmiger Moleküle im Festkörper.^[15] Detaillierte Röntgenbeugungsstudien ergaben, daß sphärische oder zylindrische Überstrukturen gebildet werden, die in kubischen oder hexagonal-columnaren Phasen geordnet sind (Schema 2).



Schema 2. Formgesteuerte Selbstorganisation keilförmiger Dendrone zu hexagonal-columnaren und kubischen Überstrukturen nach Percec et al.^[15a]

Synthese von Polymeren mit Dendronseitenketten

Zur Herstellung von Polymeren mit Dendronseitenketten lassen sich drei Wege beschreiben: A) divergenter Aufbau in Analogie zur divergenten Dendrimersynthese, wobei anstatt eines niedermolekularen Kernmoleküls ein multifunktionelles lineares Polymer als B_n-Kernmolekül verwendet wird; B) Verknüpfung von synthetisierten Dendronen mit einer reaktiven Polymerkette in einer „polymeranalogen Reaktion“ (Umsetzung vieler Seitengruppen an einer bereits hergestellten Polymerkette; dieser Schritt ähnelt dem letzten Kupplungsschritt einer konvergenten Dendrimersynthese^[13]) und C) Polymerisation von Dendron-Monomeren. Die Grundidee zur ersten Strategie wurde bereits 1987 von Tomalia und Kirchhoff^[16a] in einem Patent erwähnt („comb-burst“, also „kammverzweigte“ Polymere). In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurden die Ergebnisse näher erörtert:^[16b] Ein lineares Polyethylenimin, das durch lebende kationische Polymerisation von 2-Ethylloxazolin hergestellt und anschließend entschützt wurde, wurde als Kernmolekül für die Synthese eines zylindrischen Poly(amidoamins) (=PAMAM) verwendet. Leider wurde wenig zur Steuerung von Molekulargewicht und Polydispersität der hergestellten, dendronisierten Polyethylenimine veröffentlicht, so daß ein Vergleich dieses Konzepts (A) mit den im folgenden erläuterten Strategien (B und C) schwerfällt.

Die zweite Strategie (B) wurde von Schlüter et al. in den letzten Jahren intensiv untersucht, indem sie dendritische Polybenzylether-Bausteine vom Fréchet-Typ mit Hydroxygruppen tragendem Poly(*p*-phenylen) (PPP) umsetzten.^[17a] Das Hauptproblem bei diesem Konzept liegt im begrenzten Umsatz, der im allgemeinen bei „polymeranalogen Reaktionen“ erreichbar ist, vor allem, wenn Dendrone höherer Generationen eingesetzt werden (z.B. G3).^[17b, c] In diesem Fall wird keine vollständige Bedeckung der Polymerkette erreicht, im Falle des G3-Dendrons werden nur 90% der reaktiven funktionellen Gruppen an der PPP-Kette mit Dendrimersitengruppen verknüpft. Dieser Nachteil hat zu intensiven Bemühungen nach der Strategie (C) geführt, die auf polymerisierbaren Dendronen basiert. Verknüpft man ein Dendron mit einer polymerisierbaren Einheit am fokalen Punkt, so erhält man sogenannte „Dendron-Monomere“, von denen einige in Abbildung 1 gezeigt sind. In Abhängigkeit von der eingesetzten Dendrimergeneration lassen sich polymerisierbare Bausteine verschiedener Größe mit keilförmiger Struktur herstellen. Lassen sich derartige Monomere tatsächlich polymerisieren? Falls ja, was für Eigenschaften haben die resultierenden Polymere mit diesen ungewöhnlich sperrigen Substituenten? Diese für die Polymerchemie faszinierenden Fragestellungen führen zu verblüffenden Resultaten.

Ein Copolymer auf der Basis von Styrol mit ca. 40 Gew.-% (2 Mol-%) an dendrontragenden Wiederholungseinheiten wurde von Hawker und Fréchet 1992 beschrieben.^[18] Erst in den letzten vier Jahren wurde es durch weitere Fortschritte bei der Synthese und Charakterisierung von Dendrimeren möglich, Dendron-Makromonomere gezielt herzustellen und für den Aufbau von Polymeren mit Dendronseitenketten einzusetzen. Bei der Polymerisation von Dendron-Makromonomeren lassen sich bereits intuitiv Schwierigkeiten erwarten, die durch den sterischen Anspruch der Dendrone sowie durch die mit der Generationenzahl anwachsende Abschirmung der polymerisierbaren funktionellen Gruppen bedingt sind. Diese problematischen Aspekte bei der Polymerisation von Monomeren mit großen Substituenten sind aus der Chemie der Makromonomere bekannt^[19] und sollten erwartungsgemäß im Fall der Dendronmonomere noch gravierender sein als für Makromonomere mit linearen Substituenten. Dies wurde in der Tat in den letzten Jahren in einer Reihe von Arbeiten bestätigt,^[20] die sich mit der Polymerisation von Methacrylaten mit verschiedenen Dendronfragmenten befassen. Polymere mit hohem Polymerisationsgrad ließen sich in diesen Fällen nur erhalten, wenn ein Spacer zwischen die sterisch anspruchsvolle Dendroneinheit und die polymerisierbare Einheit eingebaut wurde. Ferner waren sehr lange Polymerisationszeiten von mehreren Tagen unumgänglich.

Im Unterschied dazu ergaben Untersuchungen der Polymerisation von mit G2-Dendronen substituiertem Styrol oder Methylmethacrylat kürzlich, daß in Lösung oberhalb einer kritischen Monomerkonzentration die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich zunimmt.^[21] Dies läßt sich durch Selbstorganisation der wachsenden Polymerkette zu nanometergroßen, micellartigen oder columnaren Überstrukturen erklären, die vom Polymerisationsgrad abhängt (Abb. 2). Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sowie die geringe

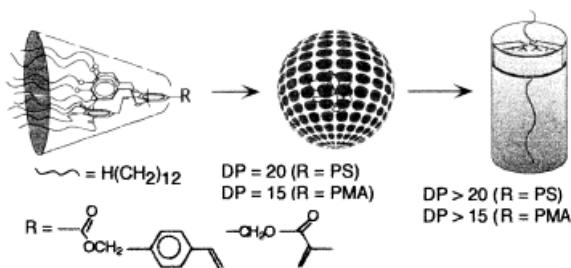


Abb. 2. Selbstorganisation dendronisierter Polymere in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad: Monomere und kurze Polymerketten haben kugelförmige Überstrukturen, längere Ketten bilden zylindrische Überstrukturen. Dieser Effekt führt zu einer Beschleunigung der Polymerisation der Dendron-Monomere in einer Polymerisation unter Selbstverkapselung.^[21]

Initiatoreffizienz erlauben die Schlußfolgerung, daß solche selbstorganisierten Strukturen sich wie supramolekulare Nanoreaktoren verhalten und lokal eine hohe Konzentration der polymerisationsfähigen Einheiten bedingen. Die Kinetik dieser ungewöhnlichen Polymerisation wird somit durch die Selbstorganisation der Dendrone bestimmt, und die Polymerisation verläuft unter Selbstverkapselung und ist selbstbeschleunigt.

Die Polykondensation von Monomeren ist eine alternative Route zu dendronisierten Polymeren hoher Molekulargewichte. So wurde kürzlich über PPP mit Dendronseitenketten berichtet, das durch Suzuki-Kreuzkupplung von dendronsubstituierten Dibrombenzolen mit alkylsubstituierten Diboronsäuren hergestellt wurde.^[17c] Dabei konnte dendronisiertes PPP mit Polymerisationsgraden von > 100 hergestellt werden.

Eigenschaften und molekulare Abbildung dendronisierter Polymere

Durch die Anbindung der keilförmigen Dendronfragmente sollte auch die Konformation und damit die Dimensionen einer Polymerkette stark beeinflußt werden. „Dendronisierte“ Polymere lassen sich als eine Unterkategorie der Kammpolymeren betrachten. Dies sind lineare Polymere, die extrem dicht mit Polymerseitenketten functionalisiert sind. Von Kammpolymeren ist bekannt, daß sie in Lösung sehr steif sind und Kuhn-Segmentlängen von 100–200 nm aufweisen (Polystyrol und Polymethylmethacrylat: 1–2 nm).^[22] Dieses Verhalten spiegelt sich im Begriff „zylindrische Bürsten“ wider, der im Zusammenhang mit solchen Kammpolymeren gebraucht wird.

Eine zylindrische Gestalt läßt sich somit auch für Polymerketten erwarten, die dicht mit dendritischen Seitenketten functionalisiert sind. Biomoleküle wie die DNA oder RNA mit steifer, zylindrischer oder wurmartiger Gestalt sind seit langem bekannt. In diesem Fall ist die zylindrische Überstruktur jedoch eine Folge hochgeordneter Wasserstoffbrückenbindungen (d.h. der Sekundär- und Tertiärstruktur.)

Bei flexiblen synthetischen Polymeren wird die globale Struktur der Polymerkette gewöhnlich vom Polymerisationsgrad (DP) bestimmt, wobei Polymere mit niedrigem Polymerisationsgrad eine eher gestreckte Struktur aufweisen, während Polymerketten bei höherem Polymerisationsgrad in Lösung die Gestalt eines statistischen Knäuels annehmen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschreiben Percec,

Möller et al. Untersuchungen zur Kettenkonformation und supramolekularen Struktur von mit Dendronseitenketten substituiertem Polystyrol und Polymethylmethacrylat.^[23] In diesem Fall wird bei niedrigem Polymerisationsgrad (d.h. bei kurzen Polymerketten) eine sphärische Überstruktur der konischen Dendronfragmente mit gekrümmelter Kette festgestellt (Abb. 3a). Erhöht man den Polymerisationsgrad der

(d.h. der Kettenkonformation) und dem Polymerisationsgrad ist somit in diesem Fall umgekehrt als bei den meisten synthetischen oder natürlichen Polymeren: Erhöhung des Polymerisationsgrads führt zu einer weniger gekrümmelten Struktur!

Bedingt durch die dichte Funktionalisierung der Polymerketten mit Dendronseitenketten und die dadurch verursachte Steifheit lassen sich nun einzelne, zylindrische Polymermoleküle sichtbar machen. Möller et al. konnten beispielsweise durch SFM zeigen, daß die Abbildung einzelner dendronbedeckter Polystyrol- oder Polymethylmethacrylatketten sich zur Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung einsetzen läßt.^[24] Die in Abbildung 4 gezeigte Aufnahme

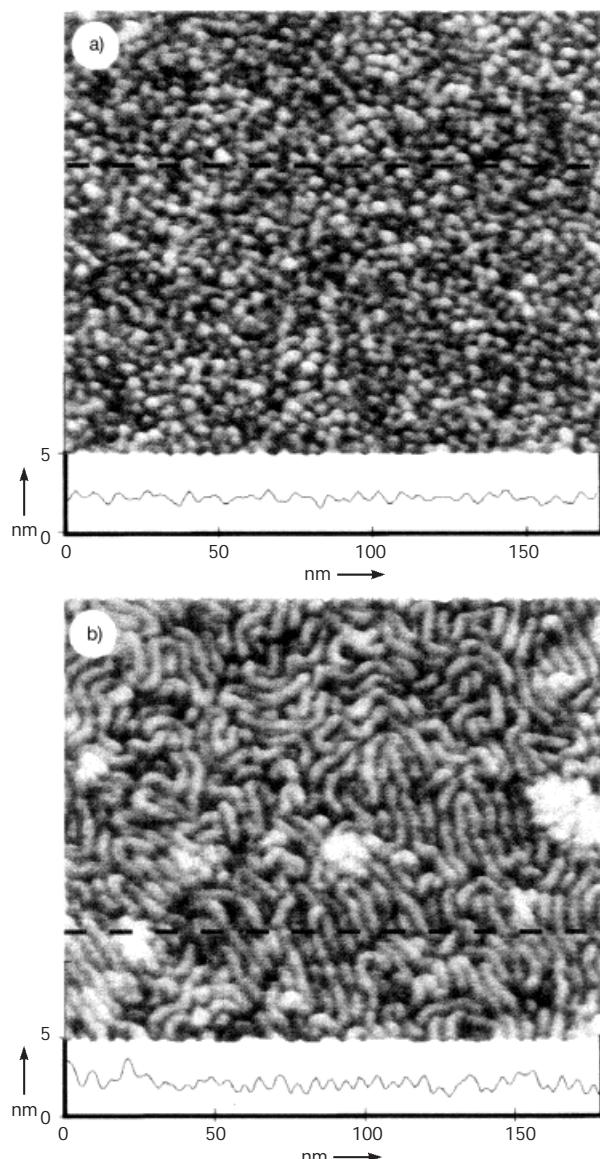


Abb. 3. Topographische rasterkraftmikroskopische Aufnahme (im „Tapping“-Modus) einer Monoschicht von „dendronisiertem“ Polystyrol. a) $M_n = 10800$; b) $M_n = 186\,500$. Man stellt in Abhängigkeit vom Molekulargewicht kugelartige und zylindrische Überstrukturen fest; die gebogenen Zylinder („wurmartige“ Strukturen) sind einzelne dendronisierte Makromoleküle.^[23]

dendronisierten Polymere, so verändert sich die Überstruktur grundlegend, und man erhält zylindrische, „wurmartige“ Polymerketten, die sich durch eine eher gestreckte Rückgratstruktur auszeichnen (Abb. 3b). Beide Strukturen lassen sich durch Rasterkraftmikroskopie (SFM) gut sichtbar machen. Der Zusammenhang zwischen der Polymerstruktur

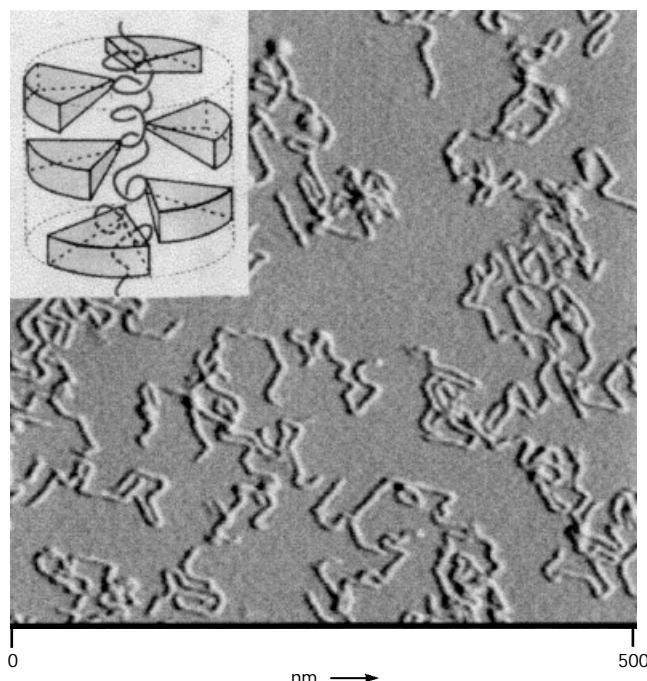


Abb. 4. Einzelne „wurmartige“ Polymerketten aus dendronisiertem Polystyrol, die auf pyrolytischem Graphit abgeschieden sind, abgebildet durch SFM;^[24] der Einschub verdeutlicht die Struktur der Polymerketten.

wurde durch SFM erhalten; sie zeigt einzelne Polymerketten eines dendronisierten Polystyrols, die auf pyrolytischem Graphit abgeschieden wurden. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Makromoleküle kurze, gerade Segmente aufweisen. Diese werden von charakteristischen Knickstellen mit Winkeln von 60 und 120° unterbrochen, die die dreizählig Symmetrie des Graphitsubstrats widerspiegeln. Zudem weisen die Makromoleküle in kleinen Bereichen parallel geordnete Domänen auf. Hierbei werden haarnadelartige Knickstellen gebildet. Die Höhe der Ketten liegt bei ca. 1.6 nm, der laterale Kettendurchmesser beträgt 5.3 nm (SFM, im „Tapping“-Modus). Dies belegt, daß die Makromoleküle auf der Oberfläche kollabiert vorliegen. Die Konturlänge der abgeschiedenen Einzelmoleküle läßt sich aus den SFM-Abbildungen bestimmen, indem man die Länge der 10–20 nm langen Einzelsegmente addiert.

Weiterhin läßt sich aus solchen Abbildungen sogar eine Verteilung der Konturlängen der Makromoleküle bestimmen

– ein weiteres, ungewöhnliches Charakteristikum dieser neuartigen Klasse von Kammpolymeren. Es ist eine Frage von grundlegender Bedeutung, ob sich so tatsächlich eine Molekulargewichtsverteilung aus der SFM-Abbildung der Einzelketten sozusagen „im Festkörper“ gewinnen lässt. Ein Vergleich der aus den Abbildungen bestimmten apparenten Kettenlänge mit den Ergebnissen anderer Methoden ergibt jedenfalls, daß für große Dendronseitenketten eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Länge der gestreckten Ketten erzielt wird, während für niedrigere Generationen der Dendronseitenketten die aus den Abbildungen bestimmte Konturlänge wesentlich kleiner ist als die berechnete Länge der gestreckten Ketten. Offensichtlich wird die Streckung und somit das Ausmaß der Entknäuelung der Polymerkette von der Größe der sperrigen dendritischen Seitenketten bestimmt.

Da die Wechselwirkung mit einem Substrat zu veränderten Eigenschaften der Polymerketten führt, bleibt die Frage offen, ob solche Polymere in Lösung tatsächlich zylindrische Gestalt haben. In jüngster Zeit wurden Kleinwinkel-Neutronenstreuungs(SANS)-Experimente durchgeführt, um diese Frage zu beantworten. In Abbildung 5 sind die Streukurven

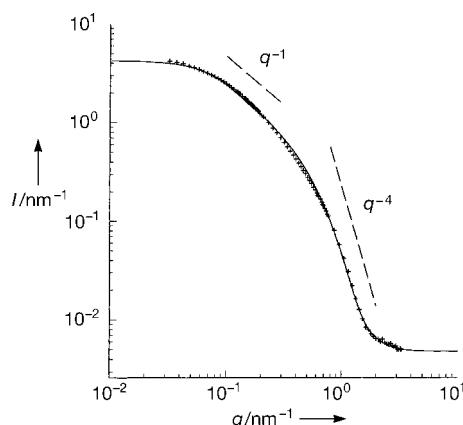


Abb. 5. SANS-Streukurve ($I(q)$ gegen q ; q = Streuvektor) eines G3-dendronisierten Polystyrols nach Förster, Schlüter et al.^[25] Die Streukurve folgt bei größeren q dem Porod- q^{-4} -Gesetz, wie man es für Neutronenstreuung an der Oberfläche eines Zylinders erwarten würde. Das Streuverhalten belegt die steife, zylindrische Kettenstruktur.

eines dendronisierten Polystyrols (G3-Dendron) dargestellt.^[25] Die erhaltene Streukurve ist im Einklang mit der zylindrischen Struktur der Polymere. Die Persistenzlänge der Moleküle in Lösung liegt im Bereich der Konturlänge, was die steife, zylindrische Struktur der Polymermoleküle bestätigt.

Zusammenfassung und Ausblick

Wie beschrieben, führt die Anbindung von Dendronbausteinen an altbekannte Monomere zu verblüffenden kinetischen und strukturellen Effekten. Dies ist vor allem bemerkenswert, weil die Struktur und Konformation der Polymerketten in den beschriebenen Beispielen ausschließlich von der Form der Seitenketten bestimmt wird, nicht von Wasserstoffbrückenbindungen, einem allgegenwärtigen Strukturprinzip bei der Selbstorganisation biologischer Makromoleküle.

Die jüngsten Durchbrüche bei der Synthese und Abbildung dendronisierter Makromoleküle machen die Voraussage einfach, daß diese neue Klasse extrem steifer Polymere verstärkte interdisziplinäre Untersuchungen anregen wird, die zu einem besseren Verständnis der physikalischen Eigenschaften im Festkörper sowie in Lösung führen werden. Spannend bleibt auch die Frage, ob diese Strategien zu „molekularen Objekten“ führen können, die im Rahmen einer zukünftigen Nanotechnologie von Bedeutung sein könnten. Auf der Basis der geschilderten Arbeiten lassen sich nun ganze Bibliotheken verschiedener nanometergroßer Strukturen mit definierter Form vorstellen, die den Zugang zu beliebigen zylindrischen molekularen Objekten mit programmiert Länge und programmiertem Durchmesser zulassen.^[26] Auch Block-Copolymeren mit einem „dendronisierten“ zylindrischen Block und einem flexiblen, gekrümmten Block werden nicht mehr lange auf sich warten lassen.^[27] Dendrone mit geschützten funktionellen Gruppen, wie sie von Schlüter et al. vorgestellt wurden, eröffnen weitere Möglichkeiten zur Funktionalisierung solcher Nanozyylinder.^[20c] Es bleibt also die Spannung, welche neuen formtreuen und gleichzeitig funktionellen Nanometergebilde Dendronäste in Zukunft ermöglichen werden.

Stichwörter: Dendrimere • Kraft-Mikroskopie • Nanostrukturen • Polymere

- [1] a) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175; b) D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 193–313; c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Macromolecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**; d) J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *React. Funct. Polym.* **1995**, *26*, 127–150; e) B. I. Voit, *Acta Polym.* **1995**, *46*, 87–99; f) H. Frey, K. Lorenz, L. Lach, *Chem. Unserer Zeit* **1996**, *75*–85; g) O. A. Matthias, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1–56.
- [2] H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 279–293.
- [3] C. Gorman, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 295–309.
- [4] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1304–1306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1213–1215.
- [5] a) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681–1712; b) S. C. Zimmerman, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1997**, *2*, 89–99; c) J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402–413.
- [6] a) V. Percec, P. W. Chu, G. Ungar, J. P. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11441–11454; b) J. F. Li, K. A. Crandall, P. W. Chu, V. Percec, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7813–7819.
- [7] a) K. Lorenz, D. Höller, B. Stühn, R. Mühlhaupt, H. Frey, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 414–416; b) S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 1–12; c) K. Lorenz, H. Frey, R. Mühlhaupt, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6860–6868.
- [8] a) S. Watanabe, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8855–8856; b) M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3988–3989; c) S. S. Sheiko, G. Eckert, G. Ignat'eva, A. M. Muzafarov, J. Spikermann, H. J. Räder, M. Möller, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 283–297; d) M. Collaud Coen, K. Lorenz, J. Kressler, H. Frey, R. Mühlhaupt, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8069–8076.
- [9] a) S. A. Kuzdzal, C. A. Monnig, G. R. Newkome, C. N. Moorefield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2139–2140; b) P. G. H. M. Muijselaar, H. A. Claessens, C. A. Cramers, J. F. G. A. Jansen, E. W. Meijer, E. M. de Brabander-Van den Berg, S. Vanderwal, *J. High Res. Chromat.* **1995**, *18*, 121–123.
- [10] a) I. Gitsov, K. L. Wooley, C. J. Hawker, P. T. Ivanova, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5621–5627; b) I. Gitsov, J. M. J. Fréchet,

Macromolecules **1993**, *26*, 6536–6546; c) J. M. J. Fréchet, I. Gitsov, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 441–465.

[11] a) J. C. M. van Hest, D. A. P. Delnoye, M. W. P. L. Baars, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *Science* **1995**, *268*, 1592–1595; b) J. C. M. van Hest, M. W. P. L. Baars, R. C. Elissenroman, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6689–6691.

[12] T. M. Chapman, G. L. Hillyer, E. J. Mahan, K. A. Shaffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11195–11196.

[13] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647.

[14] S. C. Zimmerman, F. W. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* **1996**, *271*, 1095–1098.

[15] a) V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1539–1555; b) S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W. D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science* **1997**, *278*, 449–452.

[16] a) D. A. Tomalia, P. M. Kirchhoff, Dow Chemical Co., US-Patent 834993, **1987** [*Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 56832]; b) R. Yin, Y. Zhu, D. A. Tomalia, H. Ibuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2678–2679.

[17] a) R. Freudenberger, W. Claussen, A. D. Schlüter, H. Wallmeier, *Polymer* **1994**, *35*, 4496–4501; b) B. Karakaya, W. Claussen, A. Schäfer, A. Lehmann, A. D. Schlüter, *Acta Polym.* **1996**, *47*, 79–84; c) B. Karakaya, W. Claussen, K. Gessler, W. Saenger, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3296–3301.

[18] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Polymer* **1992**, *33*, 1507–1513.

[19] *Chemistry and Industry of Macromonomers* (Hrsg.: Y. Yamashita), Hüthig & Wepf, Basel, **1993**.

[20] a) G. Draheim, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2211–2222; b) Y. M. Chen, C.-F. Chen, Y.-F. Liu, Y. F. Li, F. Xi, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 401–407; c) I. Neubert, R. Klöpsch, W. Claussen, A. D. Schlüter, *Acta Polym.* **1996**, *47*, 455–459.

[21] V. Percec, C.-H. Ahn, B. Barboiu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12978–12979.

[22] a) Y. Tsukahara, Y. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* **1990**, *23*, 5201–5208; b) M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa, K. Kajiwara, Y. Tsukahara, *Macromolecules* **1996**, *29*, 978–983; c) S. S. Sheiko, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Langmuir* **1997**, *13*, 5368–5372; d) P. Dziezok, S. S. Sheiko, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2894–2897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2812–2815.

[23] V. Percec, C.-H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yeadley, M. Möller, S. S. Sheiko, *Nature* **1998**, *391*, 161–164.

[24] S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, M. Möller, C.-H. Ahn, V. Percec, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, im Druck.

[25] W. Stocker, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, S. Förster, P. Lindner, I. Neubert, A. D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1998**, im Druck.

[26] V. Percec, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, **1998**.

[27] A. D. Schlüter, *Top. Curr. Chem.* **1998**, im Druck.

Strecken, Auseinanderreißen und Trennen einzelner DNA-Moleküle**

Bruno Samorì*

Früher brauchten Chemiker für ihre Experimente Mengen an Molekülen, die im Bereich der Avogadro-Zahl liegen; die gemessenen Eigenschaftenmittelten sie über die Gesamtheit dieser Moleküle und die ihnen zugänglichen Konformationen. Nun hat sich eine neue, aufregende Dimension aufgetan: Ein einzelnes Molekül kann gleichzeitig berührt und beobachtet werden. Durch anschließendes Zerteilen oder mechanische Manipulationen wird das Molekül dazu gebracht, neue Konformationen oder Zustände einzunehmen, die sonst nur schwer erreichbar sind.

Experimente mit großen Substanzmengen haben gezeigt, daß DNA von der nativen B-Form in die A- und Z-Formen übergehen kann. Das Repertoire der Strukturänderungen, welche die Doppelhelix vollziehen kann, ist aber viel umfangreicher. Zum Beispiel wird die DNA während der Rekombination durch das Protein RecA über ihre normale Konturlänge hinausgedehnt. Während der Transkription wird die DNA von der RNA-Polymerase lokal entwunden und die

Einzelstränge auseinandergezogen. Topoisomerasen entwinden die DNA und zwingen die DNA-Kette, sich unter Bildung einer Superhelix um sich selbst zu wickeln wie ein Telefonkabel, wenn man den Hörer verdreht. Durch eine beträchtliche Zahl an Experimenten, die in den letzten Jahren in verschiedenen Laboratorien durchgeführt wurden, konnten alle diese Strukturmodifikationen an Einzelmolekülen reproduziert und untersucht werden. Alle Untersuchungen folgten auf die Pionierarbeit von Bustamante und Mitarbeitern, die Kraft-Dehnungs-Messungen an DNA-Einzelmolekülen durchführten.^[1] Dabei wurde das DNA-Molekül an einem Ende auf einem Objektträger und am anderen Ende an einem Magnetkügelchen befestigt und die Kräfte gemessen, die zur Streckung der Polymerkette erforderlich waren. Um ein einzelnes DNA-Dimer des Bakteriophagen λ (97 kb) fast bis auf seine Konturlänge zu dehnen, waren Kräfte von 5 pN erforderlich. Dieses Experiment ist bis heute der genaueste Test für die Entropieelastizität eines Polymers und zeigt die Grenzen des Freely-jointed-chain(FJC)- im Vergleich zum Worm-like-chain(WLC)-Modell für ein Polymer wie DNA. Während das erste Modell die DNA als eine Kette aus über drehbare Gelenke miteinander verbundenen starren Stäben betrachtet, behandelt das zweite die DNA als einen einheitlichen elastischen Stab und beschreibt ihren Verlauf durch eine kontinuierliche Kurve.^[2]

Bei Folgeexperimenten, in denen an der DNA mit einer Kraft von mehr als 10 pN gezogen wurde, wurden optische Pinzetten (OP) und biegsame Mikronadeln (BM) als Kraft-

[*] Prof. Bruno Samorì
Dipartimento di Biochimica, Università di Bologna
via Irnerio 48, I-40126 Bologna (Italien)
Fax: (+39)051-354387
E-mail: samori@alma.unibo.it

[**] Ich danke C. Bustamante, S. Smith, E. Evans, G. V. Shivashankar, G. Lee und K. Schultze sowie meinen Studenten I. Jacoboni und G. Zuccheri für hilfreiche Diskussionen und Anmerkungen zu diesem Manuskript. Für ihre finanzielle Unterstützung danke ich dem MURST (Programma Biologia Strutturale, 1997) und dem CNR (Comitato Biotec. e Biol. Mol., 5%).