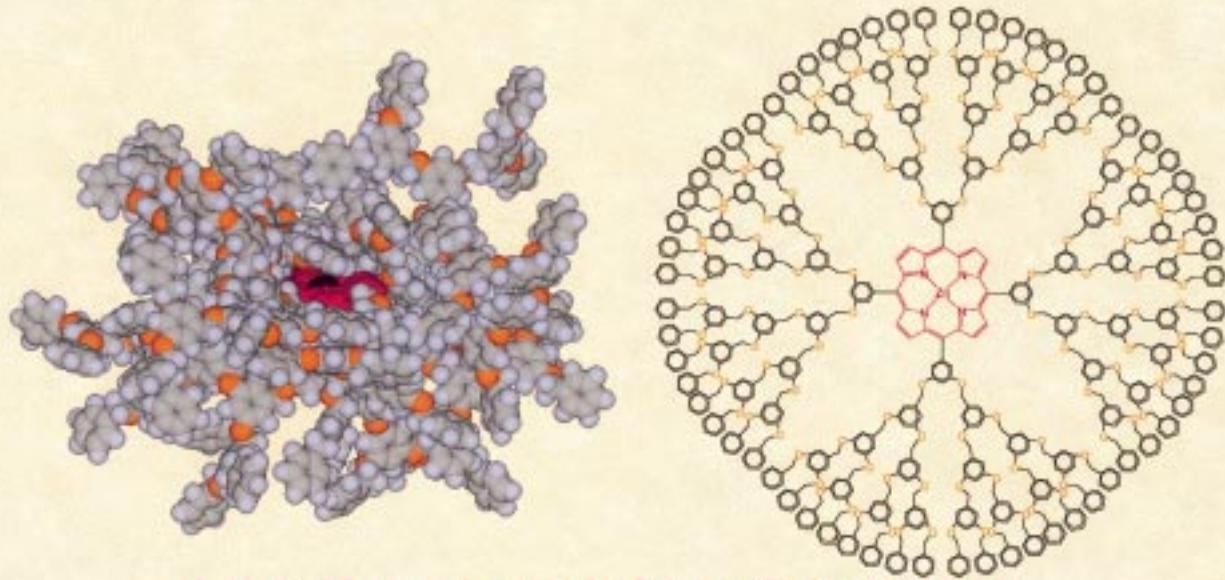
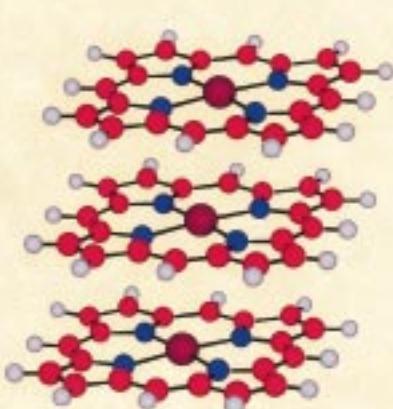


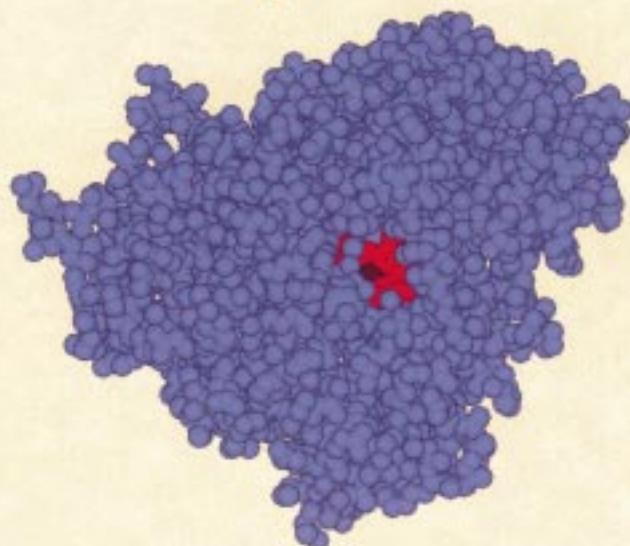
# Dendritische Einkapselung von aktiven Zentren



*Isolation des aktiven Zentrums*



Porphyrin-Aggregat



Cytochrom P450

# Dendritisch eingeschlossene aktive Zentren: Anwendung des Isolationsprinzips der Natur in der Biomimetik und den Materialwissenschaften

Stefan Hecht und Jean M. J. Fréchet\*

Unser gestiegenes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen einiger ausgewählter Biomakromoleküle hat – zusammen mit unseren verbesserten Fertigkeiten, Makromoleküle mit einer strukturellen Genauigkeit, die der Proteine nahekommt, herzustellen – den Horizont zu einem neuen Forschungsbereich geöffnet, der die Chemie und die Materialwissenschaften mit der Biologie verbindet. Während die Natur im Laufe der Evolution kontinuierlich Prozesse wie Energietransfer oder Katalyse durch Selbstreplikations- und Reparaturfunktionen vervollkommen konnte, hängen die Zugänglichkeit und der Nutzen synthetischer Makromoleküle in erster Linie von unserem präparativen Können und von unserer Fähigkeit ab, Struktur und Funktion in unserem Design miteinander zu verbinden. So können wir Nutzen aus unserem Verständnis der natürlichen Systeme ziehen, um strukturelle Charakteristika nachzuahmen und Funktionen zu optimieren. Um Eigenschaf-

ten zu realisieren, die im nichtorganisierten isotropen Zustand (bulk) unerreichbar wären, nutzen zahlreiche biologische Systeme das Isolationskonzept, bei dem ein aktives Zentrum oder eine katalytisch aktive Stelle innerhalb eines Proteins eingekapselt wird. Diesem Konzept folgend wurde die Fähigkeit dendritischer Hüllen, funktionelle Zentren einzuschließen und so spezifische, isolierte Nanoumgebungen zu schaffen, die die molekularen Eigenschaften des Zentrums beeinflussen, intensiv erforscht. Unter Nutzung der besonderen Eigenschaften der Dendrimerarchitektur wurden aktive Zentren mit photophysikalischen, photochemischen, elektrochemischen oder katalytischen Eigenschaften im Mittelpunkt des Dendrimers (als Dendrimerkern) platziert. Eine solche Anwendung des Isolationskonzeptes auf Probleme in der Materialforschung ist auf lange Sicht sehr viel versprechend, und bereits heute zeichnen sich erste Anwendungen u.a. beim Design verbesserter optoelektronischer Bauelemen-

te ab. Dieser Aufsatz konzentriert sich auf die Entwicklung dieses natürlichen Designprinzips, das wesentlich dazu beiträgt, die Lücke zwischen zwei historisch so unterschiedlichen Disziplinen wie der Biologie und den Materialwissenschaften zu schließen. Aktuelle Fortschritte sowohl in der Synthese von dendritisch eingekapselten Molekülen als auch in der Untersuchung ihrer Eigenschaften mit Hilfe einer Vielzahl von unterschiedlichen Methoden werden behandelt. Aus diesen Studien ergeben sich Erkenntnisse für viele Anwendungen, die vom Design künstlicher Enzyme und Katalysatoren sowie supermolekularer Lichtsammelsysteme bis hin zum Aufbau von isolierten molekularen Drähten, Leuchtdioden und Glasfaseroptiken reichen.

**Stichwörter:** Dendrimere • Materialwissenschaften • Molekulare Maschinen • Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

## 1. Einleitung

Das Gebiet der Dendrimerchemie<sup>[1]</sup> hat eine rasante Entwicklung durchlaufen, die von der Entdeckung und Etablierung von Synthesemethoden bis hin zur Bestimmung der Dendrimer-eigenschaften und dem Design funktioneller Dendrimere reicht.<sup>[2]</sup> Das Dendrimergerüst kann aufgrund

der Wechselwirkungen zwischen den individuellen Struktur-einheiten für die räumliche Anordnung von Funktionalitäten und das Maßschneidern von Eigenschaften benutzt werden. Wegen der präzisen Kontrolle ihrer Größe sowie ihrer molekularen Architektur und folglich auch ihrer dreidimensionalen nanometergroßen Struktur sind Dendrimere zweifellos besondere künstliche Bausteine.<sup>[3]</sup>

Hinsichtlich der Umhüllung aktiver Moleküle mit dendritischen Makromolekülen wurden bedeutende Fortschritte erzielt. Der Ansatz basiert auf den topologischen Besonderheiten eines Dendrimers, die darin bestehen, dass ein Dendrimerkern von einer verzweigten Hülle, die funktionelle Gruppen an ihrer Oberfläche trägt, umgeben ist. Die den-

[\*] Prof. J. M. J. Fréchet, S. Hecht  
Department of Chemistry  
University of California  
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)  
Fax: (+1) 510-643-3079  
E-mail: frechet@cchem.berkeley.edu

dritische Abschirmung führt zu einer Einkapselung, die eine besondere Mikroumgebung in unmittelbarer Nähe des Kerns schafft und so dessen Eigenschaften ändern kann. Dieser Effekt beruht auf einem synergistischen Zusammenspiel der chemischen Eigenschaften der einzelnen Dendrimerkomponenten und der herabgesetzten Zugänglichkeit des Kerns.

Das Einkapselungsmotiv ist eine Erkenntnis aus der Molekularbiologie. Enzyme zeigen auf eindrucksvolle Weise den enormen Einfluss, den eine Proteinhülle auf das Reaktionszentrum ausübt. So wären die bemerkenswerten C-H-Bindungsaktivierungen des Hämproteins Cytochrom P450<sup>[4]</sup> und die weit reichenden Elektronentransferprozesse, die durch andere Cytochrome<sup>[5]</sup> vermittelt werden, bei „unge- schützten“ Hämproteinen völlig undenkbar.<sup>[6]</sup> In vielen Fällen scheint die Natur Mannigfaltigkeit in funktioneller Hinsicht durch Variation der die aktive Funktionalität umgebenden Architektur zu erreichen statt durch eine direkte chemische Modifikation. Als Beispiel sei hier der lichtsammelnde Antennenkomplex von Photosynthese-Bakterien genannt, in dem die beiden chemisch identischen Bacteriochlorophyllmoleküle bedingt durch ihre räumliche Anordnung als verschiedene Chromophoruntereinheiten mit unterschiedlichen Absorptionseigenschaften vorliegen.<sup>[7]</sup> Traditionsgemäß stellt der mit vorwiegend niedermolekularen Verbindungen arbeitende Synthesechemiker neue Derivate<sup>[8]</sup> her, um neue Eigenschaften erschließen zu können.<sup>[9]</sup> Die Herausforderung des Nachahmens der Natur besteht jedoch u.a. darin, Eigenschaften durch geschickte Änderung der Architektur zu variieren – ein heute wie damals faszinierendes Konzept.

In dem hier vorliegenden Versuch, die neuesten Untersuchungen auf dem Gebiet dendritisch eingeschlossener Funktionalitäten zusammenzufassen, konzentrieren wir uns hauptsächlich auf Dendrimere mit kovalent angebundenen Kernbausteinen, die photochemisch, elektrochemisch oder katalytisch aktiv sind. Zwar können die bisherigen Errungenschaften auf diesem Gebiet einem Vergleich mit natürlichen Systemen bei weitem nicht standhalten, doch wurden einige überraschende Aspekte entdeckt.

*Stefan Hecht, geboren 1974, studierte von 1992 bis 1997 Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin. Als Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes fertigte er 1996 seine Diplomarbeit bei Prof. William G. Dauben an der University of California, Berkeley, an. Nach erfolgreichem Diplomabschluss an der Humboldt-Universität kehrte er 1997 nach Berkeley zurück, wo er derzeit im Arbeitskreis von Prof. Jean M. J. Fréchet an seiner Dissertation arbeitet.*

*Jean M. J. Fréchet erhielt seinen ersten akademischen Grad vom Institut de Chimie et Physique Industrielles (jetzt CPE) in Lyon (Frankreich) und seinen Doktorgrad (Ph.D.) vom College of Environmental Sciences and Forestry (SUNY-CESF) und von der Syracuse University. Nach Professuren an der University of Ottawa (1973–1986) und der Cornell University (1987–1996) nahm er den Ruf auf einen Lehrstuhl am Department of Chemistry an der University of California, Berkeley, an. Er erhielt u.a. die American Chemical Society Awards in Polymer Chemistry und in Applied Polymer Science; er ist Mitglied der American Academy of Arts and Sciences, der National Academy of Sciences und der National Academy of Engineering.*

## 2. Designkonzepte, Syntheserouten und experimentelle Methoden

Die erstaunliche strukturelle Mannigfaltigkeit natürlicher Systeme wie der Enzyme wird durch eine Kombination unterschiedlicher Aminosäurebausteine und deren vielfältigen Wechselwirkungen untereinander erreicht, die in ihrer Summe zu makroskopischer Organisation führen. Komplexe Faltungsprozesse bilden hierbei die Grundlage für Sekundär- und Tertiärstrukturen. Weitere Wechselwirkungen zwischen den Proteinuntereinheiten können sogar zu höher geordneten Quartärstrukturen führen, wie „molekulare Maschinen“ z.B. die ATP-Synthetase eindrucksvoll demonstrieren. Die globuläre Struktur der Proteine basiert hauptsächlich auf dem hydrophoben Effekt, der dazu führt, dass die hydrophilen Substituenten dem umgebenden Medium präsentiert werden, während die hydrophoben Fragmente im Inneren abgeschirmt werden. Nahe dem Reaktionszentrum tragen spezifisch gerichtete Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Stabilisierung der Übergangszustände des gewünschten Reaktionsweges bei. Selbst ohne den Vorteil der evolutionären Optimierung auf ihrer Seite bieten Dendrimere zumindest sterischen Schutz und eine besondere – wenn auch nicht sonderlich komplexe – „innere“ Umgebung, die die chemischen Eigenschaften ihrer einzelnen Komponenten widerspiegelt.

Die Umhüllung eines Kernbausteins durch dendritische Substituenten führt im Idealfall zu einer Kugel oder einem Ovoid mit einem Radius, der durch die Größe des Kerns und die Größe und die Zahl der ihn umgebenden Dendronen bestimmt wird. Bei einer anderen, seltener anzutreffenden Topologie ist der Kern länglich oder starr und stabförmig, sodass zylindrische Dendrimere entstehen<sup>[10]</sup> (Abbildung 1). Dabei ist zu betonen, dass die Form des Makromoleküls in allen Fällen durch die sterische Abstoßung zwischen den dendritischen Segmenten verursacht wird. Diese sterische Spannung hängt im Wesentlichen von der Flexibilität der dendritischen Bausteine, dem Verzweigungsmuster und der



S. Hecht

J. M. J. Fréchet

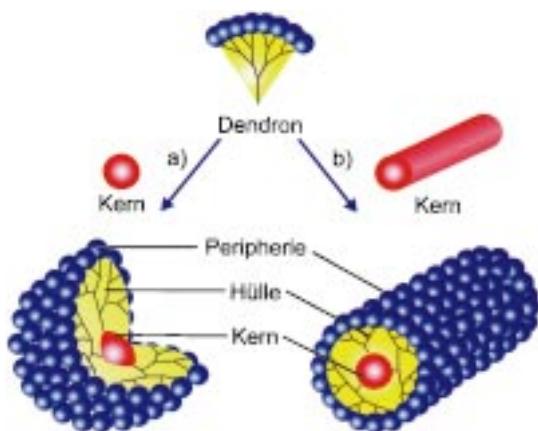
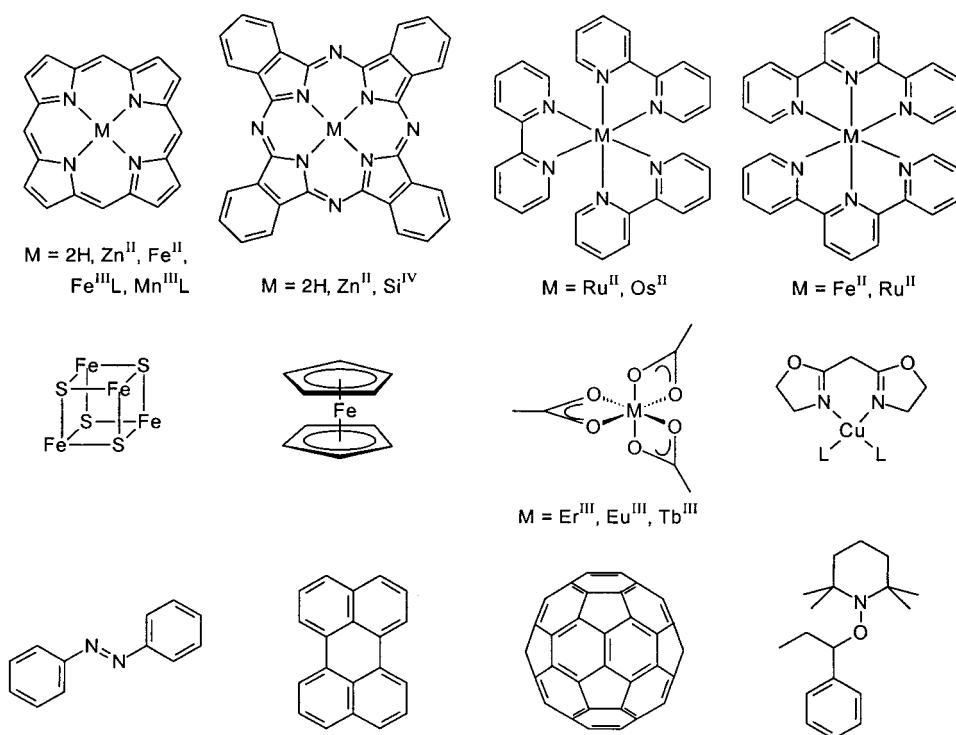


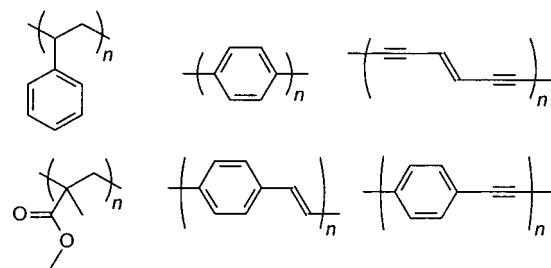
Abbildung 1. Das Verankern mehrerer Dendronen an polyfunktionellen Kernen führt entweder zu sphärischen (a) oder zu zylindrischen Dendrimeren (b). Idealisierte, vollständig gestreckte Konformationen sind gezeigt, in denen die Endgruppen (blau) nicht mit dem Dendrimerinneren (gelb) oder dem Kern (rot) vermischt sind.

Größe (d.h. Generationenzahl) der Dendronen sowie von deren Wechselwirkungen mit den Endgruppen als auch mit dem umgebenden Medium ab. Der Grad der Isolation des Kerns ist darüber hinaus eine Funktion seiner eigenen Größe und der spezifischen Orientierung der angeknüpften Dendronen.

Einige der am häufigsten untersuchten Kernfunktionalitäten sind in Schema 1 und 2 gezeigt. Die für sphärische Dendrimere verwendeten Kerne schwanken beträchtlich in ihrer Größe, ausgehend von kompakten Metallionenkomplexen bis hin zu großen Buckyballs oder sogar Porphyrinen. Im Falle der zylindrischen Dendrimere sind konjugierte, rigide Polymerrückgrate die am intensivsten erforschten Kernmo-



Schema 1. Beispiele für Kernfunktionalitäten sphärischer Dendrimere.

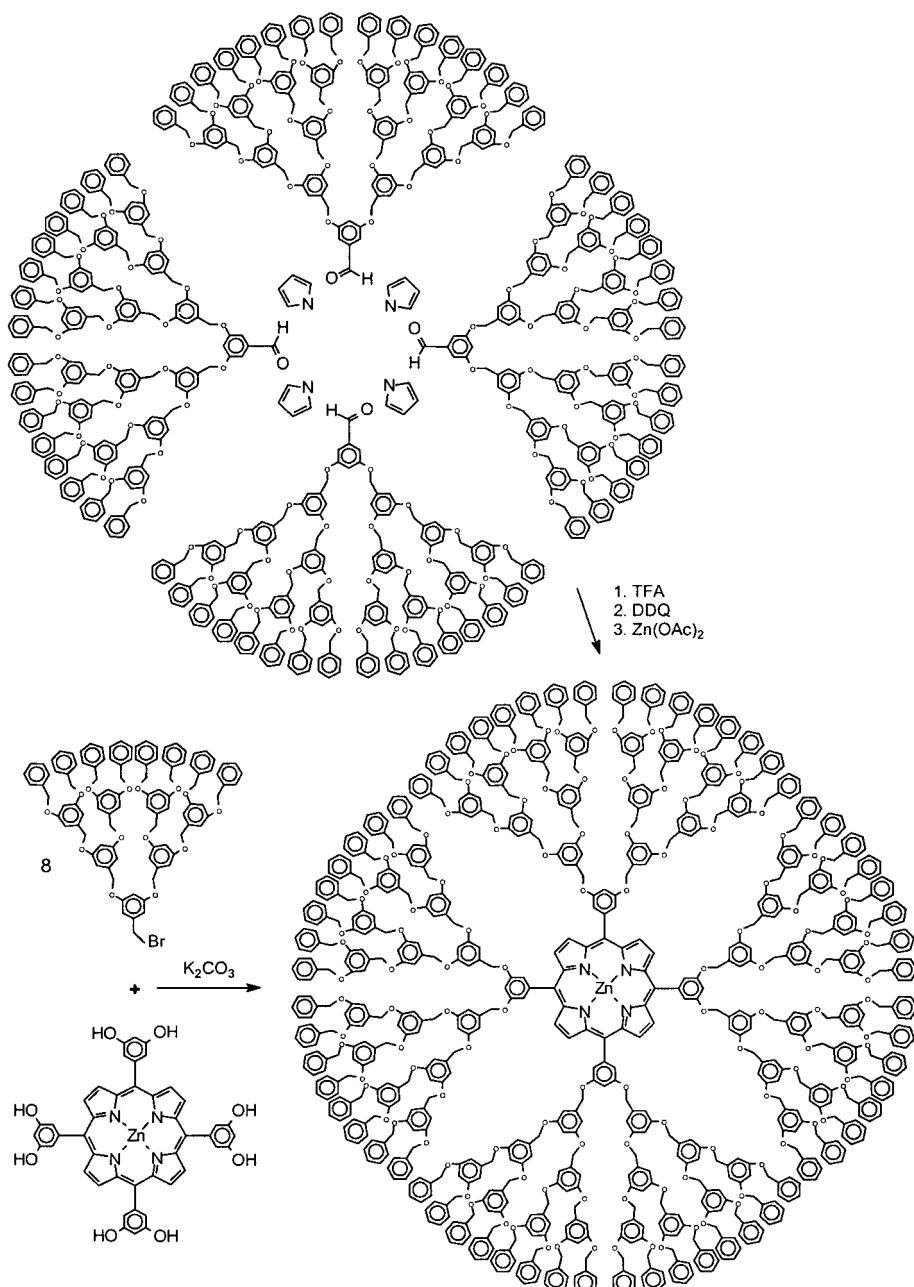


Schema 2. Beispiele für Kernfunktionalitäten zylindrischer Dendrimere.

tive, aber auch flexible Kerne können zu zylinderförmigen Strukturen im Festkörper führen.

Obwohl konvergent als auch divergente Synthesestrategien<sup>[1]</sup> zur Einkapselung von Kernbausteinen verwendet wurden, erscheint die konvergente Methode vielseitiger zu sein, da bei ihr vermieden wird, viele Syntheseoperationen am häufiger eher exotischen Kern durchzuführen, und sie zu exakteren und einheitlicheren Materialien führt.<sup>[2b]</sup> Des Weiteren sind innerhalb der letzten Jahre einige interessante Synthesekonzepte entwickelt worden, bei denen der Kernbaustein erst im letzten Syntheseschritt aus einer dendritischen Vorstufe gebildet wird.<sup>[11]</sup> Solche direkten Methoden erleichtern in der Regel die chromatographische Reinigung, da Substrat und Produkt sich stark im Retentionsverhalten unterscheiden; der herkömmliche Prozess des Verankerns von Dendronen an einen polyfunktionellen Kern liefert hingegen bessere Ausbeuten und weist eine höhere präparative Flexibilität auf. Für den Fall der Synthese von Dendrimeren mit Porphyrinkern verglichen Fréchet und Mitarbeiter das Vorgehen bei chemischer Modifikation eines bereits vorliegenden Kerns mit einer Kondensationsroute, bei der der

Kern erst im letzten Schritt aufgebaut wird (Schema 3).<sup>[12]</sup> Die Reaktion von Zinktetrakis(3,5-dihydroxyphenyl)porphyrin mit Poly(benzylether)-Dendronen unter den Bedingungen einer klassischen Williamson-Ether-synthese lieferte die gewünschten Dendrimere. Die verwendeten Dendronen mussten mit zunehmender Größe in höherem Überschuss eingesetzt werden, um vollständige Reaktionen zu erzwingen; dies war seinerseits erforderlich, da eine Abtrennung der nur teilweise substituierten Nebenprodukte vom gewünschten, vollständig modifizierten Produkt nicht möglich war. Trotz dieses Nachteils ist eine solche modulare Syntheseroute vorteilhaft, da sowohl die Dendronen als auch der funktionalisierte Porphyrinkern leicht zugänglich sind. Auf einem alternativen Weg lieferte



Schema 3. Synthese eines Dendrimers der vierten Generation mit Zinkporphyrinkern durch chemische Modifikation des Kerns oder durch direkte Kondensation.<sup>[12]</sup> TFA = Trifluoressigsäure; DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon.

die Lindsey-Kondensation<sup>[13]</sup> dendritischer Aldehyde mit Pyrrol und die anschließende Metallierung die gleichen Produkte. Zwar ist die chromatographische Reinigung bei diesem Vorgehen mühevoll, doch ist leider die Ausbeute dieses Weges verhältnismäßig niedrig, nicht zuletzt wegen der hohen sterischen Hinderung in diesem konkreten Fall.

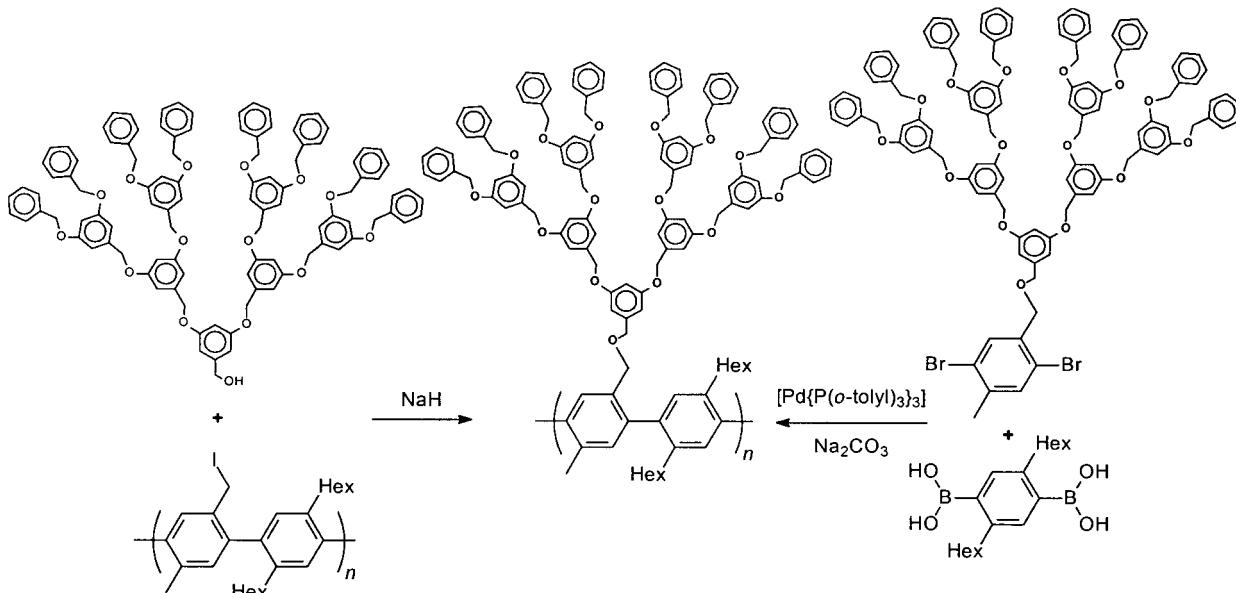
Schlüter und Mitarbeiter synthetisierten zylindrische Dendrimere auf direktem Wege durch Polymerisation von Makromonomeren sowie durch Funktionalisierung eines polymeren Rückgrats mit Dendrimerbausteinen (Schema 4).<sup>[14]</sup> Im letzten Fall wurde Poly(*p*-phenylen) mit einem drei- bis fünf-fachen Überschuss von Fréchet-Dendronen unter Williamson-Bedingungen alkyliert. Dabei war nicht überraschend,

dass bei Verwendung von Dendronen höherer Generationen die Kupplungen nicht mehr quantitativ verliefen. Demgegenüber führte eine Suzuki-Polykondensation von geeigneten Dendronen, die im fokalen Punkt eine entsprechende Monomereinheit trugen, auch bei höheren Generationen zum Erfolg. Wegen der automatisch perfekten dendritischen Beladung ist diese direkte Makromonomeroute gegenüber dem Aufpflanzen von Dendronen klar überlegen und wurde daher weiter verbessert.<sup>[15]</sup> Für Einzelheiten zur Synthese und Reinigung von Dendrimeren sei an dieser Stelle auf zahlreiche Übersichtsartikel verwiesen.<sup>[1]</sup>

Neben der häufig komplizierten und zeitraubenden Synthese und Reinigung der Verbindungen ist die Wahl der experimentellen Methode zur Analyse des Einflusses der Dendrimerhülle entscheidend und wird hauptsächlich von der zu untersuchenden Kernfunktionalität bestimmt. Eine Vielzahl experimenteller Methoden wurde verwendet, um die Molekülgestalt in Lösung zu studieren und die Abschirmung des Kerns zu quantifizieren (Tabelle 1).

Veränderungen der Mikroumgebung geeigneter Farbstoffe im Dendrimerzentrum, die auf einer die elektronischen Zustände des Chromophors stabilisierenden oder destabilisierenden Wirkung des lokalen Mediums beruhen, können mit Hilfe der optischen Absorptions- und Emissionsspektroskopie analysiert werden. Parameter wie die Lösungsmittelpolarität oder die Viskosität können aus solchen Messungen anhand der spektralen Verschiebungen<sup>[16]</sup> bzw. des Abklingverhaltens

der Fluoreszenzanzisotropie<sup>[17]</sup> abgeleitet werden. Klassische Stern-Volmer-Experimente sind ebenfalls häufig verwendet worden. Hierbei erlaubt die bimolekulare Desaktivierung eines angeregten Zustandes durch ein extern zugegebenes, durch die Dendrimerhülle gelangtes Quenchermolekül eine Aussage über die Zugänglichkeit des Kerns.<sup>[18]</sup> Andere kinetische Methoden, die nicht auf der Fluoreszenz basieren, umfassen u. a. die Cyclovoltammetrie (CV)<sup>[19]</sup> und chemische Reaktionen, die im Inneren des Dendrimers durchgeführt werden. CV-Experimente liefern über die Reversibilität eines Elektronenübergangs und die Änderung des Redoxpotentials wertvolle Informationen zur Isoliertheit des Kerns, während die in kinetischen Versuchsreihen bestimmten Reaktionsge-



Schema 4. Synthese eines Dendrimers der dritten Generation mit Poly(*p*-phenylen)-Kern durch chemische Modifikation des Kerns oder durch Polymerisation dendritischer Makromonomere.<sup>[14]</sup>

schwindigkeiten, Ausbeuten und Selektivitäten nähere Einblicke und Aussagen zu Diffusion und Bindung des Substrats zum bzw. an das reaktive oder katalytische Zentrum zulassen. Eine beträchtliche Zahl von physikalischen Methoden ist heutzutage vorhanden, die die genannten Techniken ergänzen. So können durch NMR-Relaxationsexperimente mit paramagnetischen Kernen<sup>[20]</sup> oder mit Protonen<sup>[21]</sup> teilweise sogar Aussagen über die gesamte Dendrimerarchitektur erhalten werden.<sup>[11]</sup> Weitere Methoden zur Bestimmung der Dendrimerkonformation und -dynamik, wie die Gelpermeationschromatographie (GPC), die Differenzviskometrie oder theoretische Methoden, sind erst vor kurzem durch Bosman, Janssen und Meijer zusammengefasst worden.<sup>[1b]</sup>

### 3. Photoaktive Systeme

Die Umgebung eines Chromophors ist in der Lage, sowohl dessen photophysikalische Eigenschaften wie Absorption und Emission als auch dessen photochemisches Verhalten zu beeinflussen. Wir haben bereits auf die Perfektion hingewiesen, mit der die Natur solche Umgebungen schafft und sogar mehrere Chromophore räumlich anordnet, um unter

Nutzung von Synergieeffekten deren Charakteristika zu verbessern. In einem ersten, einfachen Versuch, den Effekt der Mikroumgebung auf die optischen Eigenschaften eines Farbstoffmoleküls im Zentrum eines Dendrimers zu studieren, wurden Dendronen mit einer solvatochromen Sonde als Kern oder fokalem Punkt von Hawker, Wooley und Fréchet untersucht.<sup>[16a]</sup> Die Analyse der UV/Vis-Absorptionsspektren einer Serie von Fréchet-Dendronen mit einem solvatochromen *p*-Nitroanilinderivat am fokalen Punkt (Abbildung 2) ergab, dass mit zunehmender Generation die Absorptionsmaxima in apolaren Lösungsmitteln wie CCl<sub>4</sub> oder Toluol signifikant bathochrom verschoben werden. Eine extreme Veränderung trat zwischen der dritten und der vierten Generation auf, vermutlich als Folge des Übergangs von einer eher ausgedehnten zu einer kugelförmigeren, kompakteren Struktur, die den Kern effektiver umhüllt. Anhand des Taft-Polarisierbarkeitsparameters  $\pi^*$ <sup>[22]</sup> konnte gezeigt werden, dass in Dendrimeren höherer Generationen die lokale Umgebung des Chromophors hochpolaren Lösungsmitteln wie DMF ähnelt.

Moore und Mitarbeiter nutzten die Emission von Phenylacetylen-Dendrimeren, die am fokalen Punkt mit einem Elektronendonator substituiert waren, um die lokale Umge-

Tabelle 1. Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Mikroumgebung und der Zugänglichkeit des Kerns.

Methode	Information zur Analyse der dendritischen Abschirmung	Lit.
UV/Vis- und Emissionsspektroskopie	spektrale Verschiebung und Intensitätsänderung	[16, 21, 25, 29, 30b, 31, 58–60]
zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie/Fluoreszenzanisotropie	Lebensdauer des angeregten Zustands (aus dem Abklingverhalten)	[17, 21c, 25, 27, 34b]
Emissionslöschung	Geschwindigkeit der bimolekularen Löschung mittels Stern-Volmer-Analyse	[18, 23–26, 27b, 30a,c, 85]
Cyclovoltammetrie	Elektronentransferkinetik an der Elektrodenoberfläche/Verschiebung des Redoxpotentials	[24, 39, 40, 42, 43, 45–47, 58]
Kinetik	Geschwindigkeitskonstanten und Selektivitäten einer gegebenen chemischen Reaktion	[21a,b, 30d, 32, 65–68, 71–79, 86]
NMR	Spin-Gitter-Relaxationszeiten	[11, 20, 21]

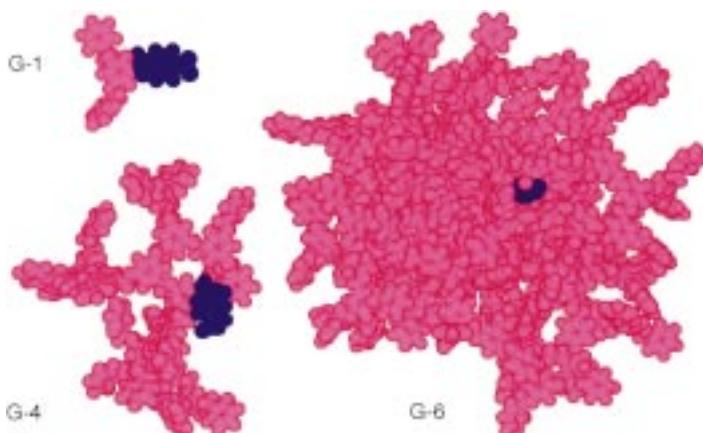


Abbildung 2. Dendritische *p*-Nitroaniline als solvatochrome Sonden. Das Modell veranschaulicht die zunehmende Einschließung des fokalen Chromophors (blau) durch das Dendrimergerüst (pink).<sup>[16a]</sup>

bung zu untersuchen.<sup>[16b]</sup> Dendrimere höherer Generation wiesen hierbei eine anomale Verschiebung des Fluoreszenzmaximums des korrespondierenden Charge-Transfer-Zustandes auf. Die gefundene abrupte Änderung zwischen der vierten und fünften Generation bestätigte die früheren Ergebnisse von Hawker et al.<sup>[16a]</sup> und damit das Vorliegen einer dendritischen Einkapselung. Smith und Müller stellten fest, dass die spektralen Verschiebungen der von ihnen untersuchten Newkome-Dendrimere (mit einem Tryptophankern) mit der Fähigkeit des Lösungsmittels, den emittierenden angeregten Zustand durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zu stabilisieren, korrelieren.<sup>[16c]</sup>

Aufgrund ihres enormen Potentials sowohl für die Katalyse als auch für die künstliche Photosynthese haben Dendrimere mit einem Porphyrinkern ein besonderes Interesse hervorgerufen und sind intensiv in den Laboratorien von Aida, Diederich und Fréchet studiert worden. In ihrer ersten diesbezüglichen Publikation<sup>[23]</sup> beschrieben Aida und Mitarbeiter, dass die Fluoreszenz eines Dendrimers der vierten Generation durch ein verhältnismäßig kleines Molekül wie Vitamin K<sub>3</sub> besser gelöscht wurde als die eines Dendrimers niedrigerer Generation. Der umgekehrte Effekt trat auf, wenn ein größeres Molekül, z.B. ein dendritisches Porphyrin der ersten Generation in Form der freien Base als Löscher eingesetzt wurde. Diese Ergebnisse führten zu der Schlussfolgerung, dass in Dendrimeren höherer Generation die Dendronen als eine Falle für kleinere Moleküle dienen, für die sie eine Affinität aufweisen, dass sie in ihrer Gesamtheit aber als Barriere für größere Moleküle fungieren. Nachfolgende Untersuchungen von Fréchet und Mitarbeitern<sup>[24]</sup> an ähnlichen Dendrimeren unter Verwendung von Benzylviologen als Löscher ergaben eine analoge Zunahme der Löscheffizienz mit steigender Generation. Durch die Einführung anionischer peripherer Gruppen und die Komplexierung von kationischem Methylviologen waren Sadamoto et al. in der Lage, die erste Elektronentransferreaktion durch ein Dendrimerrückgrat zu realisieren.<sup>[25]</sup> Ein selbstorganisiertes System basierend auf Dendrimeren mit Porphyrin- und Zinkporphyrinkernen und entgegengesetzt geladenen Gruppen an ihren Oberflächen weist ebenfalls eine effiziente Fluoreszenzlös-

schung auf.<sup>[26]</sup> In einer anderen eleganten Arbeit zur Zugänglichkeit des Kerns sowie zum Einfluss der Größe des eindringenden Moleküls studierten Aida und Mitarbeiter die Wechselwirkung zwischen dendritischen Imidazolen und Dendrimeren mit Zinkporphyrinkern (Abbildung 3).<sup>[21a]</sup> Anhand der Bindungskonstanten konnte gezeigt werden, dass bei Kombination von Komplex- und Ligandendrimeren höherer Generation die dendritische Durchdringung stark verringert ist.

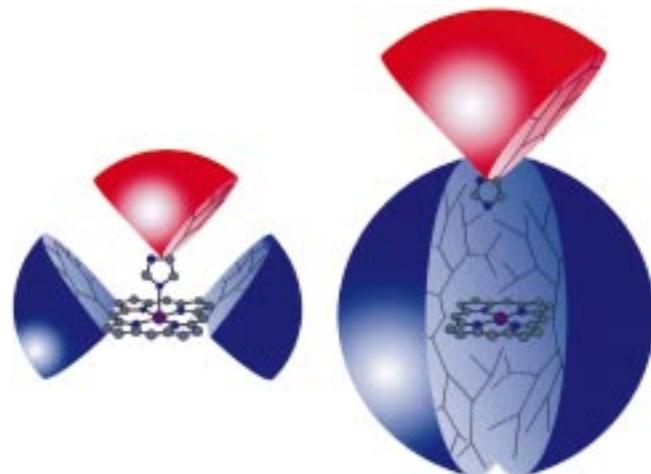
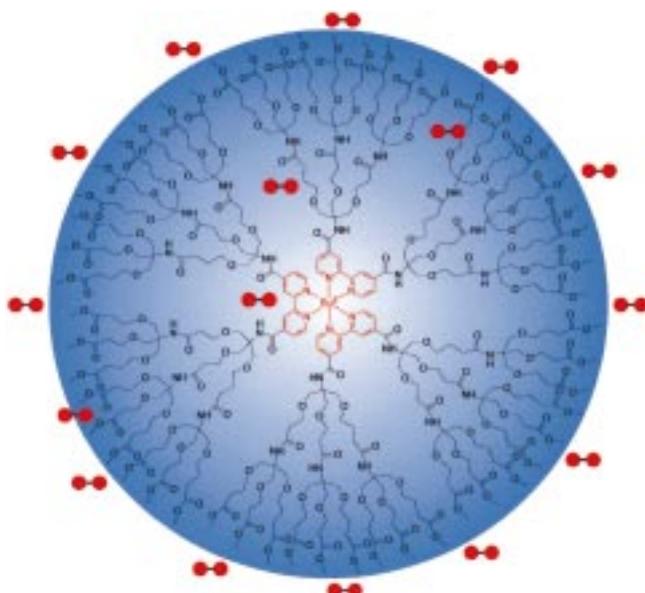
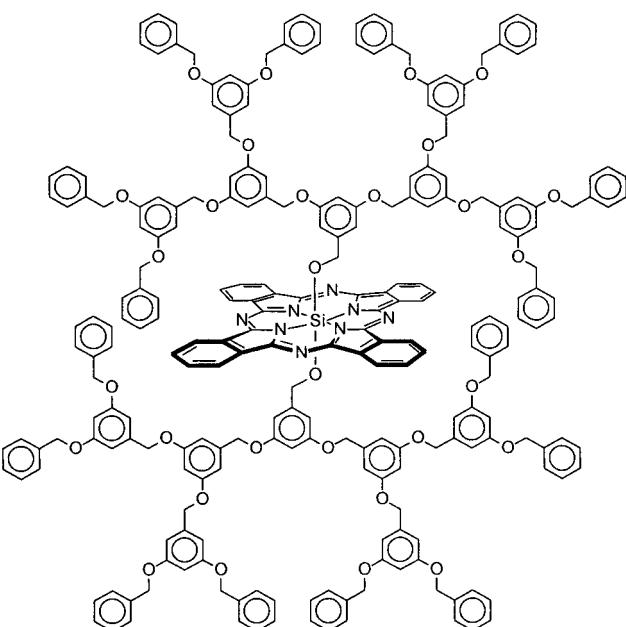


Abbildung 3. Koordination von dendritischen Imidazolen (rot) an Dendrimere mit einem Zinkporphyrinkern (blau). Die Wechselwirkung zwischen einem Komplex und einem Ligand jeweils niedriger Generation weist eine hohe Bindungskonstante auf (links), die zwischen einem Komplex und einem Ligand jeweils höherer Generation dagegen eine niedrige (rechts).<sup>[21a]</sup>

Weitere Aufschlüsse über die Rolle der Dendrimerhülle als Barriere für externe Löscher (die so die Lebensdauer des angeregten Zustand erhöht) wurden durch die Gruppen von Balzani und Vögtle anhand von Dendrimeren mit Tris(bipyridin)rutheniumkernen erhalten.<sup>[27, 28]</sup> In sauerstoffhaltiger Lösung wiesen Poly(etheramid)-Dendrimere des Newkome-Typs (Schema 5) beim Übergang zu höheren Generationen höhere Emissionsquantenausbeuten und längere Lebensdauern auf. Ursache hierfür ist die Abschirmung durch die Dendrimerhülle, wodurch die Lösung durch gelösten Sauerstoff unterdrückt wird.<sup>[27a]</sup> Die verringerte Löscheffizienz kann auf eine geringere Löslichkeit des Sauerstoffs im Dendrimerinneren, eine möglicherweise herabgesetzte Diffusion und/oder eine bessere Kernsolvatation zurückgeführt werden. Erst kürzlich fanden dieselben Autoren eine ähnliche Tendenz bei Poly(benzylether)-Dendrimeren.<sup>[27b]</sup> Diese Studien gestatten einen Vergleich des Effektes der chemisch unterschiedlichen Dendrimerhüllen, d.h. der vom Newkome- und der vom Fréchet-Typ. In sauerstoffhaltiger Acetonitrillösung weist ein Newkome-Dendrimer der zweiten Generation unter identischen Bedingungen gegenüber einem Fréchet-Dendrimer der dritten Generation eine doppelt so lange Lebensdauer und eine um 30 nm verschobene Emission auf. Die polareren Polyamid-Dendronen stabilisieren offensichtlich den angeregten Metall→Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Zustand wesentlich effektiver als die weniger polaren Polyether-Dendronen.



Schema 5. Emissionquantenausbeute und Lebensdauer des angeregten Zustandes eines Tris(bipyridin)rutheniumkern-Dendrimers nehmen mit der Erschwerung der Lösung durch molekularen Sauerstoff (rot) zu.<sup>[27a]</sup>



Schema 6. Dendritische Substituenten in den axialen Positionen eines Siliciumphthalocyanins verhindern die durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung hervorgerufene Aggregation im Feststoff.<sup>[29]</sup>

Eines der Ziele, das man durch den Einschluss der zentralen Funktionalität mit Hilfe großer, sperriger Dendronen zu erreichen sucht, besteht darin, die Selbstaggregation von Farbstoffmolekülen im Feststoff zu verhindern. Die Bildung stapelartiger Aggregate ist dabei häufig auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zurückzuführen. Die Isolierung individueller Chromophore bietet den Vorteil einer beträchtlichen Verbesserung der optischen Eigenschaften, da die Selbstlöschung herabgesetzt wird. Um jedoch zunehmend größere Kerne effektiv voneinander abschirmen zu können, müssen Dendronen immer höherer Generation verwendet werden.<sup>[17b]</sup> Ein Ansatz zur Lösung dieser Aufgabe wurde von McKeown und Mitarbeitern vorgestellt, die zwei Fréchet-Dendronen an den beiden axialen Positionen eines Siliciumphthalocyanins verankerten.<sup>[29a, 30]</sup> Die in beiden axialen Positionen mit Dendrimeren der dritten Generation substituierten Verbindungen (Schema 6) wiesen aufgrund der räumliche Trennung der einzelnen Chromophore eine stark erniedrigte Excitonenkopplung im Feststoff auf, während äquatorial substituierte Analoga stark zur Aggregation neigten.

Kawa und Fréchet verwendeten selbstorganisierte dendritische Carboxylatliganden, um Lanthanoidionen zu umhüllen und somit deren Lumineszenzeigenschaften wesentlich zu verbessern.<sup>[31]</sup> Ein Arrangement von drei anionischen Dendronen um Erbium(III)-, Europium(III)- oder Terbium(III)-Ionen (Abbildung 4) führte mit zunehmender Generation infolge der Isolation der Lumophore voneinander und der damit verbundenen drastisch verringerten Selbstlöschung zu einer Verbesserung der Lumineszenzausbeuten. Aufgrund der Übereinstimmung der Anregungswellenlänge von 980 nm mit der gewöhnlich verwendeten Wellenlänge des Pumplasers sind die Dendrimere mit Erbiumkern und deren Analoga für Anwendungen als glasfaseroptische Verstärker interessant. Darüber hinaus tritt ein Antenneneffekt auf, der auf der

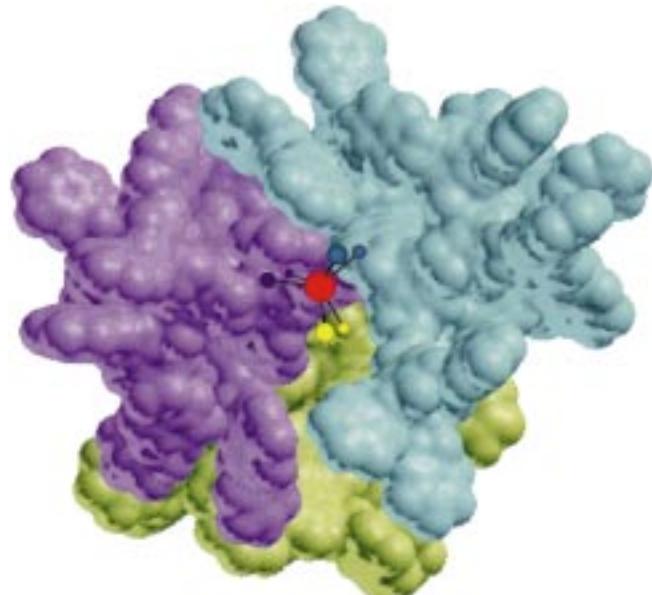


Abbildung 4. Durch Selbstorganisation von drei Dendronen (hellblau, violett, gelb) mit je einer fokalen Carboxylatfunktion um ein Lanthanoid-Ion (rot) wird dieses isoliert, was drastisch verbesserte Lumineszenzeigenschaften zur Folge hat.<sup>[31]</sup> Der Kern ist der Übersichtlichkeit wegen in den Vordergrund verschoben worden.

Sensibilisierung der Lumineszenz des Kerns durch die dendritischen Liganden beruht. In einem isomeren Komplex, der am fokalen Punkt ein 1,2,5- statt des üblicheren 1,3,5-Substitutionsmusters aufwies, war der Energietransfer stark eingeschränkt. Offenbar spielt die fokale aromatische Struktur eine entscheidende Rolle beim beobachteten Antenneneffekt.

Jiang und Aida haben ähnliche Morphologieabhängigkeiten des Antenneneffekts in einer Reihe von Porphyrinen, die mit unterschiedlich vielen Dendronen höherer Generation

substituiert waren, studiert (Abbildung 5).<sup>[2c]</sup> In den vollständig funktionalisierten Porphyrinen war die Übertragung der Anregungsenergie besonders effizient, was auf eine vollkommene Einkapselung und die damit verbundene erniedrigte Fremdlösung als auch auf eine Kooperativität der einzelnen dendritischen Untereinheiten hindeutet.

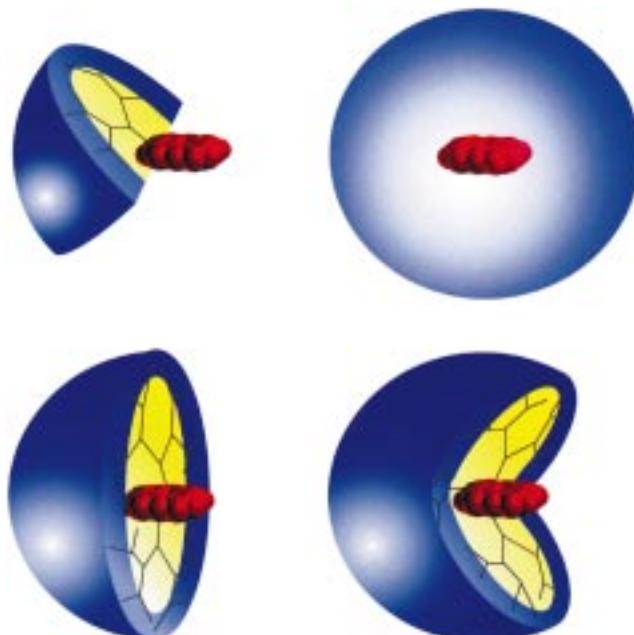
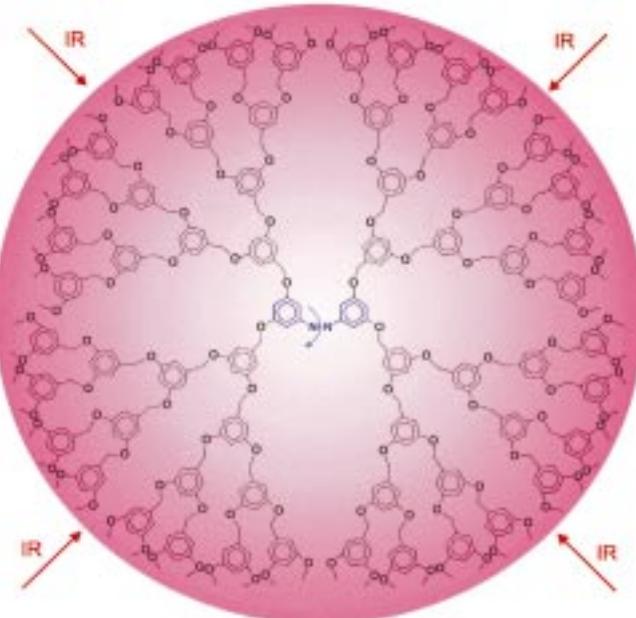


Abbildung 5. Mit zunehmender Zahl der dendritischen Substituenten resultiert eine immer effektivere Einkapselung des Porphyrinkerns (rot) durch die Dendrimerhülle. In der sphärischen Morphologie (oben rechts) ist der Energietransfer vom Dendrimergerüst zum Kern besonders effizient.<sup>[21c]</sup>

Mit ihrer Studie zur IR-beschleunigten *cis-trans*-Isomerisierung des Azobenzolkerns eines Dendrimers (Schema 7) lieferten dieselben Autoren eine eindrucksvolle Demonstration eines solchen Einflusses der Morphologie auf Energietransferprozesse.<sup>[21b]</sup> Bei vollständiger Isolation des Kerns, wie sie in den Dendrimeren der vierten sowie der fünften Generation vorliegt, konnte durch IR-Bestrahlung eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um zwei Größenordnungen verglichen mit der der thermischen Reaktion erreicht werden – allerdings nur dann, wenn die IR-Streckschwingung der aromatischen Verzweigungsgruppen ( $1597\text{ cm}^{-1}$ ) angeregt wurde. Die Autoren schlussfolgerten, dass die *cis-trans*-Isomerisierung in Anbetracht ihrer hohen Aktivierungsenergie ( $21.4\text{ kcal mol}^{-1}$ ) ca. fünf niedrigerenergetische IR-Photonen benötigt ( $1597\text{ cm}^{-1}$  entspricht  $4.6\text{ kcal mol}^{-1}$ ). Anhand ähnlicher Verbindungen untersuchten Junge und McGrath den Einfluss sperriger Dendronen auf die Kinetik der thermischen *cis-trans*-Reversion der photoisomerisierbaren Gruppen.<sup>[32, 33]</sup> In Anbetracht der enormen Zahl konformativer Freiheitsgrade in den untersuchten Poly(benzylether)-Dendrimeren erwies sich die Isomerisierung am Kern nur als kleine Störung, die schnell und effektiv durch die große und flexible Hülle dissipiert wurde.

Zusätzlich zum sterischen Schutz bietet ein Dendrimermolekül die besondere Möglichkeit, viele periphere funktionelle



Schema 7. Die Absorption mehrerer IR-Photonen durch ein Dendrimer der fünften Generation mit Azobenzolkern führt zu einer beschleunigten *cis-trans*-Isomerisierung.<sup>[21b]</sup>

Gruppen um eine einzelnen Kern anzutragen. Dies liefert einen Ansatz zum Design dendritischer Lichtsammelsysteme durch den gezielten Aufbau einer elektronischen „Kommunikation“ zwischen Peripherie und Kern, z. B. in Form einer Energieübertragung. In solchen Systemen ist die Absorption einer großen Zahl von Photonen sowohl durch eine Reihe terminaler Donorchromophore als auch unabhängig davon durch das Zentrum möglich. Wegen des effizienten Energietransfers vom Dendron zum Kern emittiert nur dieser, sodass das System Energie räumlich und spektral zu bündeln vermag und somit eine „molekulare Linse“ bildet (Abbildung 6). Im Wesentlichen wird hierbei der erste Schritt der Photosynthese modelliert, bei der die Anregungsenergie mit Hilfe eines Lichtsammelkomplexes zum Spezialpaar übertragen wird, wo anschließend eine Ladungstrennung erfolgt. Zwei Arten von dendritischen Systemen, bei denen die Dendrimerarchitektur

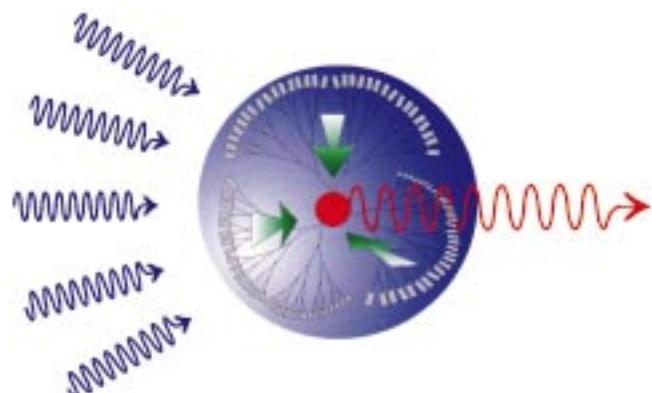
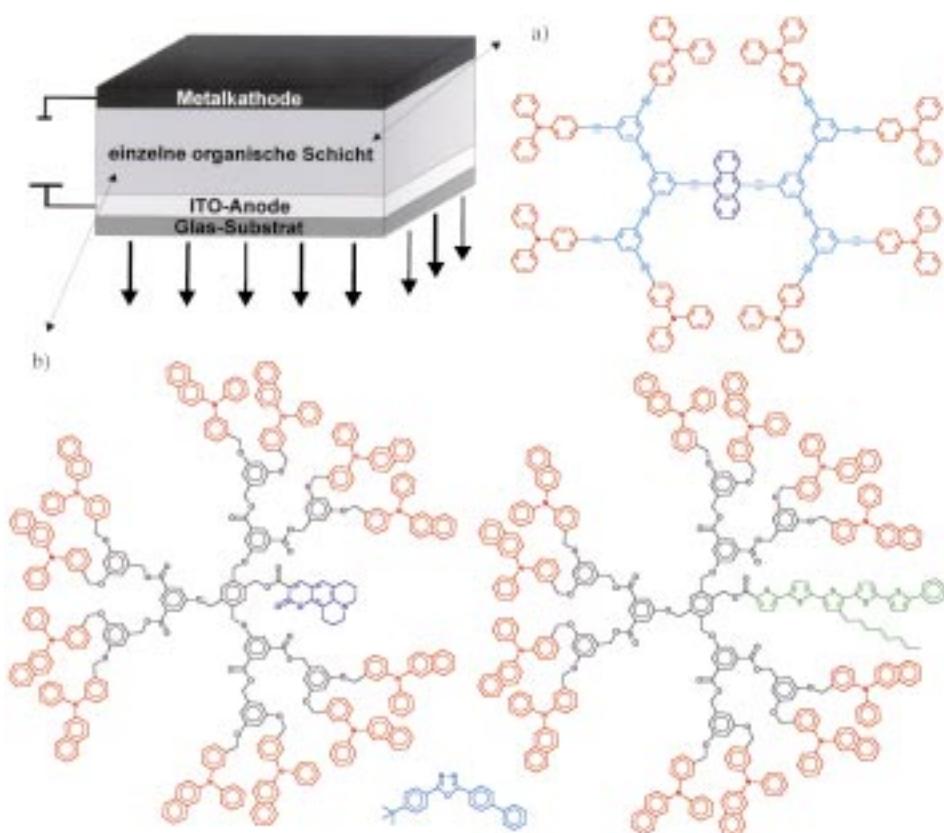


Abbildung 6. Schematische Darstellung einer dendritischen lichtsammelnden Antenne. Die Absorption von Licht aus einem breiten Spektralbereich durch periphere Chromophore führt aufgrund einer effizienten Energieübertragung (grüne Pfeile) zu einer erhöhten Emission des Kerns (rot).

entweder unbeteiligt ist<sup>[34]</sup> oder aber in den Energietransferprozess einbezogen wird.<sup>[21b,c, 30c, 31, 35]</sup> wurden beschrieben. Neueren Ergebnissen unserer Gruppe zufolge ist die Kernemission in Dendronen höherer Generation, d. h. in solchen mit vielen Donorchromophoren, verstärkt.<sup>[34a-c]</sup> Dieser Verstärkungseffekt beruht auf dem erhöhten Donorabsorptionsquerschnitt und der extrem hohen Geschwindigkeit der Through-Space-Energieübertragung auf den Kern, die eine effiziente „Photonenernte“ ermöglichen.<sup>[34b]</sup> Ein weiteres wichtiges Ergebnis stammt von Moore und Mitarbeitern, die Dendrimere mit internen Energiegradienten, d. h. in Richtung des Acceptors abnehmenden HOMO-LUMO-Abständen an den Verzweigungsseinheiten, untersuchten und einen stark beschleunigten Energietransfer beobachteten.<sup>[35b]</sup> Durch geeignete Metallierung mehrkerniger Bipyridinmetallkomplexe und der damit verbundenen Energieänderung der beteiligten angeregten Zustände war es Balzani und Mitarbeitern möglich, die Richtung des Energietransfers zu kontrollieren.<sup>[35]</sup> Dieser supramolekulare Ansatz ist sehr viel versprechend für die Anordnung mehrerer Chromophore unter Kontrolle ihrer relativen Orientierungen.

In einer anwendungsnahen Untersuchung wurden dendritische Gerüste benutzt, um die für Leuchtdioden auf organischer Basis benötigten unterschiedlichen Funktionalitäten räumlich anzutragen. Hierbei sind die hervorragenden Eigenschaften der durch „spin casting“ erhaltenen Monoschichtfilme aus einer oder mehreren Komponenten von potentiell großem ökonomischem Vorteil für die Fertigung derartiger elektronischer Bauelemente (Schema 8). So haben Moore und Mitarbeiter Leuchtdioden auf der Basis ihrer Phenylacetylen-Dendrimere mit einem lumineszierenden Anthracenkern und peripheren tertiären aromatischen Amiden beschrieben.<sup>[36]</sup> In diesen Dendrimeren dienten die Triarylamine als Lochleiter und die Phenylacetylen-Dendronen als Elektronentransporter. Die effiziente Energieübertragung durch das Dendrimergerüst<sup>[35a,b]</sup> und schließlich die Ladungsrekombination im Inneren des Dendrimers gewährleisteten zusammen einen gerichteten Transfer der Anregungsenergie zum emittierenden Kern. Zwar war die Korrelation zwischen den Photo- und den Elektroluminesenzspektren gut, aber die Effizienz der angefertigten Bauelemente war aufgrund von Selbstlöschvorgängen, die durch im Feststoff auftretende Aggregation verursacht wurden, sehr niedrig.

Erneut bestätigt wurde das Isolationskonzept durch die Untersuchung eines ähnlichen, auf Stilbendendrimeren basierenden Systems,<sup>[37]</sup> dessen Effizienz beim Übergang von



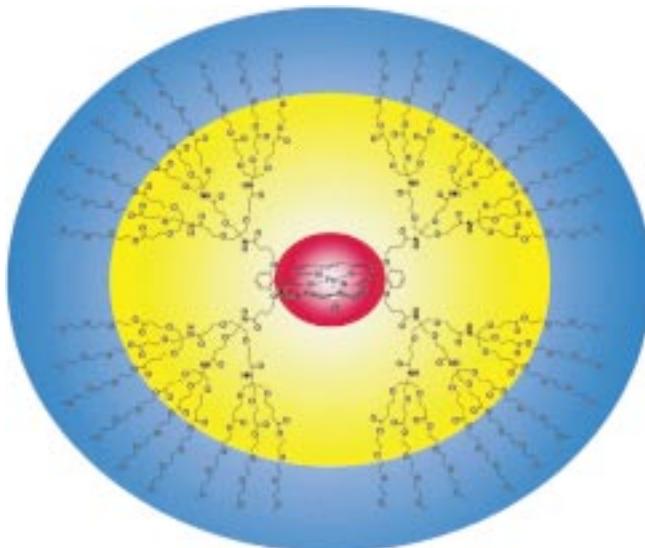
Schema 8. Leuchtdioden auf der Basis einer einzelnen organischen Schicht aus einer (a)<sup>[36]</sup> oder mehreren Komponenten (b)<sup>[38]</sup> zur Farbeinstellung. Die lochleitenden Einheiten sind rot, die elektronenleitenden hellblau und die Kerne in der entsprechenden Farbe ihrer Lumineszenz dargestellt.

der ersten zur zweiten Generation um fast eine Größenordnung anstieg. Erst kürzlich beschrieben Freeman et al. Naphthyldiphenylamin-terminierte Poly(benzylether)-Dendrimere mit Cumarin- oder Pentathiophen-substituierten Kernen (Schema 8b).<sup>[38]</sup> Leuchtdioden mit einem Film aus einem solchen Dendrimer, das als Lochtransporter und als Emitter diente, und einem Oxadiazolderivat als Elektronentransporter wiesen eine gute Übereinstimmung der Photo- und Elektrolumineszenz auf. Zusätzlich zur bereits erwähnten Isolierung des zentralen Chromophors durch die dendritische Hülle bietet dieser modulare Ansatz die Möglichkeit, verschiedene Dendrimere mit unterschiedlich emittierenden Kernen zu kombinieren, um eine farblich flexible Leuchtdiode zu erhalten.

#### 4. Elektroaktive Systeme

Elektronentransferproteine faszinieren aufgrund ihres überlegenen Designs, das die effiziente Ladungsübertragung auch über große Abstände zulässt, seit Jahrzehnten Biologen und Chemiker. Cytochrom C und Ferrodoxin beispielsweise sind essentielle Bestandteile der Atmungskette und versorgen das zugehörige Reaktionszentrum mit den notwendigen Elektronen, um Sauerstoff zu Wasser zu reduzieren. Die Elektrochemie von dendritisch umhüllten Metalloporphyrin-Komplexen wurde in diesem Zusammenhang besonders

grundlich studiert, da diese Verbindungen einfache synthetische Modelle für auf dem Häm basierende Elektronentransferproteine sind. Um einen genaueren Einblick in die Rolle der Proteinhülle für das Erreichen der bemerkenswert hohen Oxidationspotentiale in solchen Enzymen zu gewinnen, veränderten Diederich und Mitarbeiter systematisch die Mikroumgebung des Kerns durch Variation der Dendrimergeneration.<sup>[39]</sup> In ihrer ersten Mitteilung hierzu berichteten die Autoren über eine erleichterte Oxidation und eine erschwerete Reduktion der untersuchten Newkome-Dendrimere mit Zinkporphyrinkern beim Übergang zu höheren Generationen aufgrund der zunehmend elektronenreichen Umgebung.<sup>[39a,c]</sup> Daraufhin wurden die ersten wasserlöslichen dendritischen Eisenporphyrine synthetisiert.<sup>[39b,c]</sup> Im Vergleich zum Dendrimer der ersten Generation wies eines der zweiten Generation (Schema 9) eine äußerst bemerkenswerte



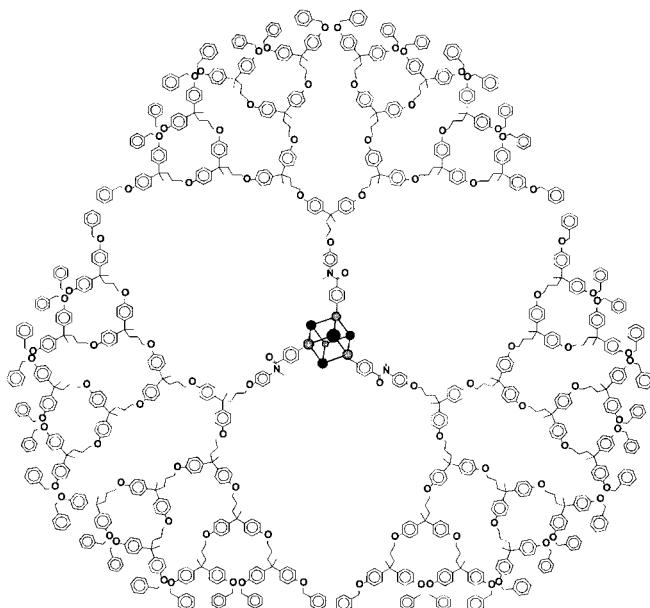
Schema 9. Unimolekulares Dendrimer mit einem Eisenporphyrinkern als dendritisches Cytochrom-C-Mimetikum.<sup>[39]</sup> Das hydrophobe Innere (gelb) schirmt das Redoxzentrum (rot) ab und ist durch eine hydrophile Peripherie (blau) umgeben.

positive Verschiebung des  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Reduktionspotentials um 420 mV in Wasser auf. Als Ursache wurden die erhöhte Abschirmung des Eisenporphyrinkerns und folglich der verringerte Kontakt mit dem externen Lösungsmittel, wodurch die höhere Oxidationsstufe destabilisiert wird, verantwortlich gemacht. In einer neueren Arbeit berichteten Diederich und Mitarbeiter über die erfolgreiche Synthese ähnlicher Dendrimere mit Eisenporphyrinkern, in denen zwei kovalent angebundene Imidazolliganden das Eisenzentrum intramolekular in beiden axialen Positionen koordinieren.<sup>[39d]</sup> Auch hier wurde das Reduktionspotential bei ausreichender dendritischer Abschirmung zu einem deutlich positiveren Wert verschoben.

Eine Studie unserer Arbeitsgruppe an Poly(benzylether)-Dendrimeren mit Zinkporphyrinkern (Schema 3) zeigt, welche drastischen Auswirkungen die dendritische Umgebung auf die elektrochemischen Eigenschaften des Kerns hat.<sup>[24]</sup> Mit zunehmender Dicke der dendritischen Hülle nimmt die Geschwindigkeit des Elektronentransfers stetig ab, wie aus

einer Abnahme des Peakstromes und der gleichzeitigen Zunahme der Peakpotentialdifferenz hervorgeht. Tatsächlich ist die Abschirmung beim Dendrimer der vierten Generation so ausgeprägt, dass ein Elektronentransfer nicht mehr stattfindet, da sich der Kern der Elektrode nicht mehr hinreichend nähern kann. Völlig unabhängig voneinander veranschaulichen diese beiden Studien,<sup>[24, 39]</sup> dass Änderungen im Redoxpotential mit zunehmender Isolation des Kerns hauptsächlich auf die Solvatation des Kerns durch die Dendrimerhülle zurückgeführt werden können, d.h. auf den chemischen Unterschied zwischen Dendrimerinnerem und externem Lösungsmittel.

Mit Blick auf die Nachahmung eisenhaltiger Elektronentransferproteine ohne aktives Häm, wie Ferrodoxin, untersuchten Gorman und Mitarbeiter kubische Eisen-Schwefel-Cluster (Schema 10),<sup>[40]</sup> die durch Ligandenaustauschreaktio-

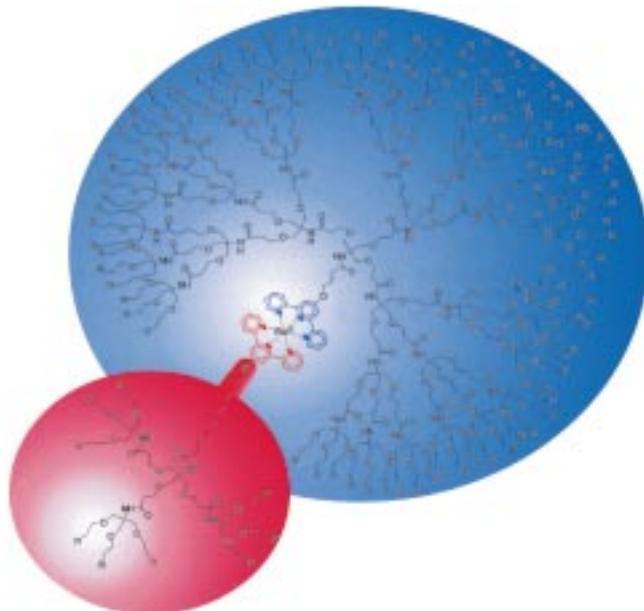


Schema 10. Dendrimere mit einem Eisen-Schwefel-Cluster-Kern als dendritische Ferrodoxin-Mimetika.<sup>[40]</sup>

nen mit fokal Thiol-funktionalisierten Poly(arylether)-Dendronen<sup>[41]</sup> zugänglich waren. Infolge der sterischen Abschirmung der Dendronen höherer Generationen war die Reduktion des Kerns zunehmend erschwert. Die Gründe hierfür sind sowohl kinetisch als auch thermodynamisch, wie die zu negativeren Werten verschobenen Reduktionspotentiale und die zunehmenden Peakpotentialunterschiede vermuten lassen. Wie bereits angesprochen nimmt die Geschwindigkeit des Elektronentransfers zwischen Kern und Elektrode in höheren Generationen aufgrund zunehmender Isolation ab.

Newkome et al. benutzten elektrochemische Detektionsmethoden (CV), um die von einem Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplex vermittelte Wechselwirkung zwischen dendritischen „Schlüssel“- und „Schloss“-Segmenten zu analysieren.<sup>[42]</sup> Während eine Kombination aus einem Schlüssel der zweiten Generation mit einem Schloss ebenfalls der zweiten Generation einen völlig reversiblen Redoxzyklus aufwies,

führte die Verwendung eines Schlüssels der vierten Generation (Schema 11) zu einem vollständig irreversiblen Redoxverhalten, d.h. zu einer effektiven Abschirmung des Ruthenium(II)-Kerns. In der Folge publizierten Chow und Mitarbeiter eine systematische Studie<sup>[43]</sup> an ähnlichen, in Polyether-Dendrimere eingehüllten Bis(terpyridin)eisen(II)-Komplexen.<sup>[44]</sup> Eine Analyse der Bindungsverhältnisse des zentralen



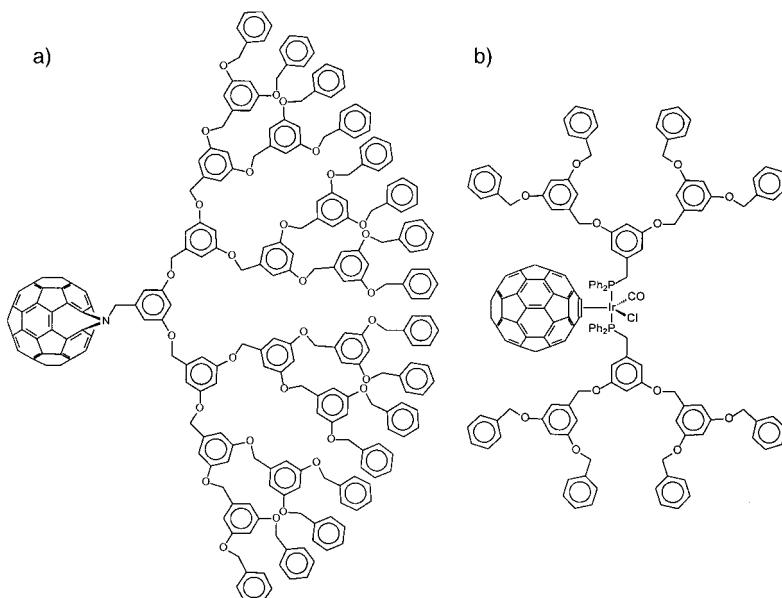
Schema 11. Die Wechselwirkung eines „Schlüssels“ der zweiten Generation (rot) mit einem „Schloss“ der vierten Generation (blau) führt zu einer starken Abschirmung des Kerns.<sup>[42]</sup>

Eisenatoms mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wies auf keine bedeutenden Unterschiede bei den Dendrimeren unterschiedlicher Generation hin. CV-Messungen ergaben auch hier, dass der Redoxprozess mit zunehmender Generationenzahl schwieriger wird, was auf die zunehmend dicke Isolierende Dendrimerschicht und die daraus resultierende, größere Entfernung des Metallzentrums von der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist.

Eine detaillierte Analyse der häufig beobachteten elektrochemischen Irreversibilität wurde von Kaifer und Mitarbeitern veröffentlicht, die mit Dendronen substituierte Ferrocene untersuchten.<sup>[45]</sup> Die Autoren konnten zeigen, dass sowohl die Geschwindigkeitskonstante für den heterogenen Elektronentransfer als auch die Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Generationenzahl abnehmen.<sup>[45a, 46]</sup> Des Weiteren traten nach Einführung von ionisierbaren Gruppen auf der Dendrimeraußenseite und deren Wechselwirkung mit einer modifizierten Elektrodenoberfläche beträchtliche Orientierungseffekte hinsichtlich des heterogenen Elektronentransfers auf.<sup>[45b]</sup>

Die Fullerenechemie hat im Laufe der vergangenen zwei Jahrzehnte viele kreative Impulse geliefert und stimuliert auch weiterhin die verschiedensten Forschungsaktivitäten. Während  $C_{60}$  erheblich kleiner ist als die meisten Dendrimere, bilden Kombinationen dieser beiden sphärischen Spezies mit ihren vielseitig interessanten und kontrollierbaren Eigenschaften ein attraktives Ziel. Die ersten  $C_{60}$ -Dendrimer-Hybride wurden von Wudl, Fréchet und Mitarbeitern beschrieben und auf herkömmlichem Wege durch eine Williamson-Ethersynthese von Bisphenol-Fullerenen mit dendritischen Benzylbromiden des Fréchet-Typs hergestellt.<sup>[47a]</sup> Dieser erste Syntheseweg wurde durch Nebenreaktionen des funktionalisierten Fulleren erschwert, sodass für die Reinigung eine Trennung mittels präparativer Gelpermeationschromatographie (GPC) nötig war. Eine alternative Route über die Kupplung dendritischer Azide mit  $C_{60}$  erwies sich von Vorteil, und die isolierte Verbindung (Schema 12a) war deutlich besser löslich als das unsubstituierte Fullerene.<sup>[47b]</sup> CV-Experimente ließen auf eine isolierende Wirkung des Dendrons auf den  $C_{60}$ -Kern schließen. In einer eleganten Arbeit untersuchten Catalano und Parodi die reversible Koordination eines Vaska-artigen Iridiumkomplexes mit dendritischen Phosphanliganden durch  $C_{60}$  (Schema 12b).<sup>[48]</sup> Durch eine Cyclopropanierung gelang es Hirsch und Mitarbeitern sogar, zwölf Fréchet-Dendronen auf einen Fullerenkern aufzupropfen.<sup>[49]</sup> Später gelang es, neben den Dendronen auch ein Tetraphenylporphyrin zu verankern; in der so erhaltenen Donor-Acceptor-Dyade konnte ein photoinduzierter Elektronentransfer nachgewiesen werden.<sup>[50]</sup>

Zusätzlich zu den hier aufgeführten zahlreichen Beispielen organischer Dendrimerhüllen zur Einkapselung unterschiedlichster elektroaktiver Kerne haben metallorganische Dendrimere, die durch koordinative Bindungen zwischen multifunktionellen Liganden und verknüpfenden Metallzentren aufgebaut sind, große Aufmerksamkeit erregt.<sup>[3c,d, 51]</sup>



Schema 12. Dendrimer mit kovalent (a)<sup>[47]</sup> und koordinativ (b)<sup>[48]</sup> angebundenem Fullerenkern.

## 5. Zylindrische Einkapselung und elektroaktive Systeme

Die Form eines Zylinders (Abbildung 1) erscheint prinzipiell von Vorteil für gerichtete Prozesse wie Ladungsübertragungen. Hier sind daher dendritisch substituierte, konjugierte starre Stäbchen<sup>[52, 53]</sup> in Hinblick auf eine Verwendung als isolierte „molekulare Drähte“ für elektrische Schaltungen auf molekularer Ebene<sup>[54]</sup> ein attraktives Ziel. Unabhängig voneinander schlugen Schlüter und Percec zylinderförmige Dendrimere vor, deren Form im Wesentlichen auf der sterischen Abstoßung zwischen den einzelnen dendritischen an einem linearen Polymerrückgrat befestigten Segmenten beruht und die somit eine Stäbchenform erhalten (Abbildung 7).<sup>[10]</sup> Aufbauend auf frühe Arbeiten von Hawker

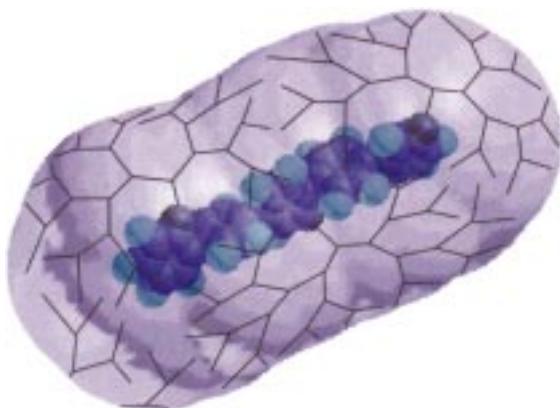


Abbildung 7. Schematische Darstellung eines zylindrischen Dendrimers auf der Grundlage der sterischen Abstoßung zwischen den dendritischen Substituenten am starren stäbchenförmigen Kern, z. B. Poly(*p*-phenylen).

und Fréchet über Polymere mit dendritischen Substituenten<sup>[55]</sup> führten Schlüter und Mitarbeiter detaillierte Untersuchungen an „dendronisierten“ Polymeren durch.<sup>[10a, 14, 15, 56]</sup> Ihre leistungsfähigen Syntheserouten ebneten den Weg zu definierten Makromolekülen aus mit Fréchet-Polyether-Dendronen substituierten Polystyrol- oder Poly(*p*-phenylen)-Kernen. Hierbei konnte durch Kleinwinkelneutronenstreuexperimente gezeigt werden, dass der Durchmesser des zylinderförmigen Moleküls sowohl durch die Generationenzahl als auch durch periphere, ionische Gruppen stark beeinflusst wird.<sup>[56d]</sup> Durch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen konnten die Abmessungen der Poly(*p*-phenylen)-Nanostäbchen (Abbildung 7) genauer bestimmt werden: Für die Zylinder wurde eine Länge von ca. 90 nm und ein Durchmesser von 4.8 nm erhalten.<sup>[15]</sup>

Ein interessanter und vollständig anderer Ansatz wurde von Percec et al. beschrieben. Die Selbstorganisation dendritischer Polystyrole und Poly(methacrylate) führte hierbei zu zylindrischen Strukturen im Feststoff (Abbildung 8).<sup>[57]</sup> Dieser Prozess ähnelt in hohem Maße der Organisation des natürlichen Tabakmosaikvirus. Die Autoren konnten u.a. zeigen, dass die Polymerisation dendritischer Monomere innerhalb der Dendrimerhülle beschleunigt wurde<sup>[57b]</sup> und dass als Folge maximaler Selbsteinkapselung die Form des Makromoleküls, d.h. zylinderförmig oder kugelförmig, in

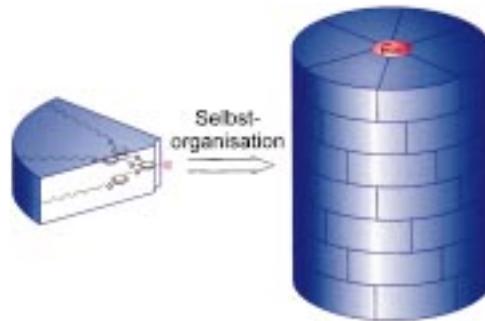


Abbildung 8. Selbstorganisation von linearem Polystyrol (rot) mit dendritischen Seitenketten (blau) unter Bildung einer zylindrischen Struktur.<sup>[57]</sup>

erster Linie durch den Polymerisationsgrad des resultierenden Polymers bestimmt wird.<sup>[57c]</sup>

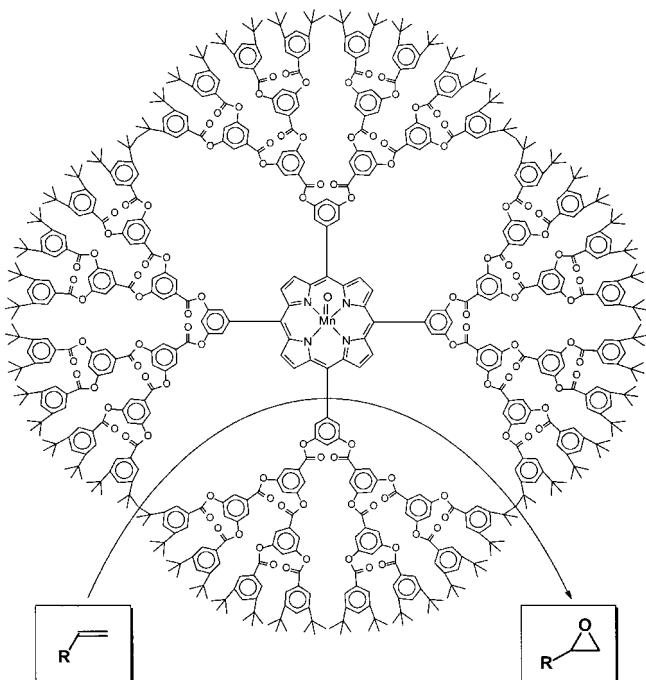
Aufbauend auf diesen Prinzipien wurden kürzlich einige viel versprechende konjugierte stäbchenförmige Systeme beschrieben. Diederich und Mitarbeiter berichteten über die Synthese dendritischer Poly(triacetylen)-Oligomere mit exakt einstellbarer Länge.<sup>[58]</sup> Wie aus CV- und UV/Vis-Experimenten hervorging, schützt und isoliert die Dendrimerhülle das zentrale Rückgrat, ohne dabei dessen elektronische Eigenschaften zu beeinflussen. Ein wesentlicher Vorteil monodisperser Oligomere gegenüber den entsprechenden polymeren Spezies besteht darin, dass die Länge des „molekularen Drahtes“ genau eingestellt werden kann. Bao et al. untersuchten emittierende Dendrimere mit Poly(phenylenvinyl)-Kern und konnten mittels Röntgenbeugung zeigen, dass der Abstand zwischen zwei Polymerketten aufgrund der sperrigen Dendronen erhöht ist.<sup>[59]</sup> Folglich ist die Selbstlöschung im Feststoff verringert – eine nötige Voraussetzung für hohe Photo- und Elektrolumineszenzausbeuten. Blau fluoreszierende dendritische Zylinder auf der Basis von Dendrimeren mit Poly(phenylenethinyl)-Kern wurden von Sato et al. synthetisiert; sie weisen im Falle der Dendrimeren der vierten Generation selbst in konzentrierter Lösung fast quantitative Lumineszenzausbeuten auf.<sup>[60]</sup> Durch Anregung der Dendronen und effizienten Energie-Transfer zum Kern konnte der Absorptionsquerschnitt vergrößert und somit die Quantenausbeute weiter erhöht werden. Des Weiteren wurde kürzlich von Bo et al. ein amphiphiler Zylinder beschrieben.<sup>[61]</sup> Dieser Strukturtyp ist nur ein erstes Beispiel für höher organisierte Strukturen, die den natürlich vorkommenden, aus amphiphilen Peptidhelices bestehenden Ionenkanälen ähneln. Die längsseitige Differenzierung der Oberfläche wurde durch die Verankerung hydrophober und hydrophiler Dendronen am Monomer und anschließende Polymerisation erzielt.

## 6. Katalytisch aktive Systeme

Dendrimere sind ungefähr so groß wie viele Enzyme, und ebenso wie Enzyme können Dendrimere eine Mikroumgebung um ein reaktives Zentrum schaffen. Während die Natur ausreichend Gelegenheit hatte, ihre Enzyme durch evolutionäre Prozesse zu perfektionieren, können Dendrimere in

erster Linie nur durch Nachahmung auf der Basis grob vereinfachter Modelle optimiert werden. Bedeutende Fortschritte auf diesem Gebiet wurden in den letzten Jahren gemacht. Zunehmend verfeinerte dendritische Moleküle, die verschiedenste katalytische Operationen ausführen, werden in Zukunft konstruiert werden. Bereits in zahlreichen Publikationen wurden entsprechende Ansätze zur Verwendung von Dendrimeren als molekulare chemische Reaktoren umrissen. Idealerweise sollte man mit der Dendrimerarchitektur sowohl die Aktivität als auch die Selektivität eines einzelnen, eingekapselten aktiven Reaktionszentrums kontrollieren können.<sup>[62, 63]</sup>

Eines der attraktivsten Ziele sind hier Mimetika natürlicher Oxidationskatalysatoren, insbesondere sich vom Häm ableitender Oxygenasen.<sup>[64]</sup> Die von Moore und Mitarbeitern beschriebenen, mit oxidativ robusten Poly(phenylester)-Dendronen substituierten Manganporphyrine<sup>[65]</sup> katalysierten die formselektive<sup>[66]</sup> Epoxidierung von Alkenen mit Iodosobenzol (Schema 13). Sowohl durch intra- als auch intermoleku-



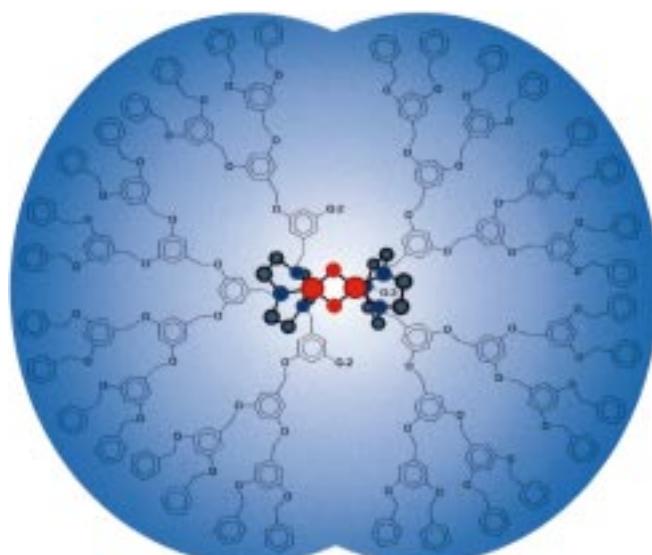
Schema 13. Formselektive Alkenepoxidierung, katalysiert durch ein Dendrimer mit einem Mangan(II)-porphyrin-Kern.<sup>[65]</sup>

lare Konkurrenzexperimente konnte gezeigt werden, dass der dendritische Katalysator der zweiten Generation eine ca. viermal höhere Selektivität zugunsten sterisch zugänglicherer terminaler Doppelbindungen aufwies als das zu Vergleichszwecken eingesetzte Mangantetraphenylporphyrin. Des Weiteren erwiesen sich die Dendrimerkatalysatoren aufgrund ihrer effektiven Abschirmung als wesentlich stabiler gegenüber Oxidation. Kimura et al. berichteten über Dendrimere mit einem Cobaltphthalocyanin-Kern als Katalysatoren für die Oxidation von Thiolen zu Disulfiden mit molekularem Sauerstoff.<sup>[30d]</sup> Die katalytische Aktivität des Katalysators der zweiten Generation war 20% niedriger als die des Katalysators der ersten Generation, was auf keine erhebliche Einschränkungen der Substratdiffusion im Dendrimer schließen

lässt. Wie erwartet war der Katalysator der zweiten Generation wegen der besseren Einkapselung durch die Dendrimerhülle stabiler.

Hämproteine binden molekularen Sauerstoff, der dann unter Bildung der katalytisch aktiven Oxoform aktiviert wird oder einfach weitertransportiert wird, wie z.B. in monomerem Myoglobin oder tetramerem Hämoglobin. Im Bestreben, dieses Sauerstoffbindungsvermögen nachzuahmen, wurden dendritische Eisen(II)-porphyrine intensiv untersucht. Jiang und Aida fanden, dass die Lebensdauer des Sauerstoffaddukts mit zunehmender dendritischer Abschirmung drastisch anstieg. Im Falle eines Dendrimers der fünften Generation lagen nach zwei Monaten noch 95 % des Adduktes vor.<sup>[67]</sup> Die Autoren führten ihre Befunde auf die dichte dendritische Poly(benzylether)-Barriere zurück, die vermutlich zum einen die effektive Gaspermeabilität herabsetzt und zum anderen das Eindringen von Wassermolekülen verhindert. Somit fungiert die Dendrimerhülle als sterischer und als hydrophober Schutz für den Sauerstoffkomplex. Collman, Diederich und Mitarbeiter bestimmten die Gleichgewichtskonstanten der Bindung von Sauerstoff als auch von Kohlenmonoxid an Poly(etheramid)-Dendrimere vom Newkome-Typ. In diesen Untersuchungen wurde zur Bildung des fünffach koordinierten High-Spin-Eisen(II)-Vorstufenkomplexes 1,2-Dimethylimidazol als axialer Ligand verwendet.<sup>[68]</sup> Die gefundene bemerkenswert hohe Sauerstoffaffinität, die 1500-mal größer war als im T-Zustand von Hämoglobin, wurde mit möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidprotonen und dem terminalen Sauerstoffatom erklärt. Die gemessene Affinität für Kohlenmonoxid war hingegen überraschend niedrig.

Als Modelle für den Sauerstofftransport, die nicht auf Häm basieren, erfreuen sich in der letzten Zeit mehrkernige Kupferkomplexe<sup>[69]</sup> zunehmenden Interesses.<sup>[70]</sup> So beschrieben Enomoto und Aida die durch Sauerstoff vermittelte Selbstorganisation eines dendritischen Kupferkomplexes zu einem Bis( $\mu$ -oxo)kupferdimer (Schema 14).<sup>[71]</sup> Die Zerfalls-



Schema 14. Dendritischer Nicht-Häm-Disauerstofftransportkomplex. Das dargestellte Bis( $\mu$ -oxo)dimere wurde ausgehend von einem Triazacyclonan(TACN)-Kupfer(II)-Komplex hergestellt.<sup>[71]</sup>

geschwindigkeit für die dimeren Sauerstoffkomplexe hing stark von der Dendrimergröße ab, bei höherer Generation war die Lebensdauer länger. Die kinetische Analyse ergab, dass die Ursache für den langsameren unimolekularen Zerfall in der negativeren Aktivierungsentropie lag. Mit Dendrimeren besondere hoher Generation konnte das Sauerstoffaddukt wegen der enorm hohen sterischen Beanspruchung nicht mehr gebildet werden.

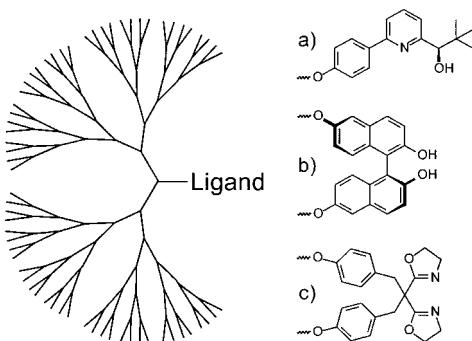
Eine interessante Anwendung von Dendrimeren ist die Verwendung von Poly(phenylester)-Dendrimeren mit mehreren peripheren Platinchelatkomplexeinheiten als Sensor für Schwefeldioxid.<sup>[72]</sup> Die Vorteile dieser metallierten dendritischen Sensoren liegen in ihrer direkten optischen Antwort, ihrer hohen Selektivität für Schwefeldioxid, der vollständigen Reversibilität der Adduktbildung und der Möglichkeit, die Detektorsensibilität durch Variation der Zahl der Platinzentren zu kontrollieren.

Die enantioselektive Katalyse mit dendritischen Liganden, die optisch aktive Gruppen enthalten, wurde erstmals von Brunner beschrieben.<sup>[73]</sup> Bei diesen so genannten „Dendrizymen“ wird die chirale Information des Dendrimerrückgrates über große Entfernung auf das asymmetrische Metallzentrum übertragen. Leider waren die erhaltenen Enantioselektivitäten in den meisten Fällen recht niedrig. In einem Fall wurde allerdings die Reaktion mit einem 1,3,5-verzweigten Liganden beschleunigt, während sie mit dem entsprechenden 1,2,5-Isomer verzögert wurde. Dieses Ergebnis stimmt mit den Befunden anderer, bereits erwähnter Studien<sup>[21c, 31]</sup> überein, die den enormen Einfluss des dendritischen Verzweigungsmusters auf die letztendlichen Eigenschaften der Verbindung bzw. des Materials veranschaulichen. Mit dendritisch erweiterten chiralen Liganden wurden asymmetrische Additionen an Carbonylgruppen durchgeführt. So setzten Bolm und Mitarbeiter dendritische Pyridylalkohole (Schema 15a) in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd ein,<sup>[74]</sup> und Yoshida et al. berichteten über Dendrimer mit einem Binaphtholkern (Schema 15b) als chirale Liganden für die titanvermittelte Allylierung des gleichen Substrates.<sup>[75]</sup> Ein wichtiges Ergebnis beider Studien ist, dass die Enantioselektivität unabhängig von der Generationenzahl ist. Eine ausführliche mechanistische Analyse wurde von Chow und Mitarbeitern veröffentlicht, die dendritische Bis(oxazolin)kupfer(II)-Katalysatoren (Ligand siehe Schema 15c) in Diels-Alder-Reaktionen untersuchten.<sup>[76]</sup> Mit zunehmen-

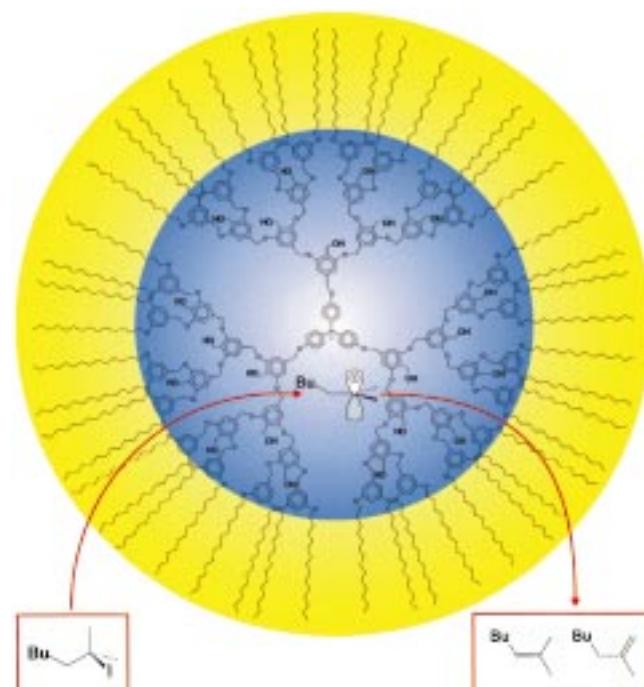
der Größe des Dendrimers wird die Vorkomplexierung des Dienophils an den Katalysator erschwert. Die Geschwindigkeit der nachfolgenden Reaktion des Katalysator-Substrat-Komplexes mit dem Dien blieb anfänglich konstant und fiel beim Übergang von der zweiten zur dritten Generation ab. Der Katalysator der höheren Generation wies dabei eine etwas erhöhte Selektivität für sterisch weniger anspruchsvolle Dienophile auf. Ähnliche Ergebnisse wurden von van Leeuwen und Mitarbeitern vorgestellt, die eine palladiumkatalysierte Allylierung mit einem in ein Carbosilandendrimer eingebauten Bisphosphanliganden untersuchten.<sup>[77]</sup> Eine Zunahme der Generationenzahl führte zu einer Reaktionsverlangsamung und einer veränderten Regioselektivität des Katalysators.

Für eine enzymartige Katalyse reicht es offenbar nicht, einfach eine chirale Gruppe in dendritische Analoga kleiner molekularer Katalysatoren einzubauen. Je nach Flexibilität der Dendrimer und der genauen chemischen Natur der Dendrimerbausteine schlagen mit zunehmender Generationenzahl und damit dickerer Dendrimerhülle ein immer schwieriger werdender Massentransport und die folglich verminderte katalytische Aktivität negativ zu Buche. Ein wesentlich komplexeres Design, das wichtige Konzepte beinhaltet wie die Schaffung von maßgeschneiderten Mikroumgebungen (Isolationsprinzip) und von Struktureigenschaften, die den Transport und die Energie relevanter Übergangszustände und Intermediate günstig beeinflussen, ist offensichtlich erforderlich, bevor dendritische Katalysatoren ihr volles Potential entfalten werden können.

Gemeinsam mit Hawker haben wir vor kurzem einen sehr einfachen Dendrimerkatalysator entworfen (Schema 16).<sup>[78]</sup> Dieser ist nicht nur in der Lage, die Energie des Übergangs-



Schema 15. Dendritisch modifizierte chirale Liganden für die asymmetrische Katalyse.<sup>[74-76]</sup>



Schema 16. Eine unimolekulare (inverse) Micelle als Katalysator für die Eliminierung von tertiären Alkylhalogeniden.<sup>[78]</sup> Die apolare Korona (gelb) schirmt das polare Dendrimerinnere (blau) mit dessen Hydroxyfunktionen, die das carbokationische Intermediat stabilisieren, ab.

zustandes abzusenken, sondern er begünstigt auch den Zugang der Reagentien und gleichzeitig die thermodynamisch kontrollierte Ausschleusung des Produktes, sodass eine Produktinhibierung des katalytischen Zentrums vermieden wird. Das Dendrimer verhält sich wie eine Art (inverse) unimolekulare Micelle mit einem hydrophilen Inneren, das polare Übergangszustände und Zwischenstufen stabilisiert, und einem hydrophoben Äußeren, das dem Katalysator Löslichkeit verleiht und das Produkt von der katalytisch aktiven Stelle wegführt. Der Katalysator wurde in E1-Eliminierungen von tertiären Alkylhalogeniden getestet. Aufgrund ihrer Polarität begeben sich die Alkylhalogenidmoleküle zum polaren Kern, wo die carbokationische Zwischenstufe gebildet und anschließend die Eliminierung zum unpolaren Alken stattfindet. Die Alkenmoleküle werden daraufhin schnell vom Kern zur unpolaren Korona und zum umgebenden Lösungsmittel transportiert, wodurch die Freie Energie des Systems herabgesetzt wird. Die hohe Umsatzzahl (17400) lässt sich mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier erklären, wobei das Substrat zum und das Produkt weg vom katalytischen Zentrum transportiert wird. Somit fungiert das Dendrimer quasi als eine Art „katalytische Pumpe“. Aus diesem Grunde können selbst mit sehr niedrigen Katalysatormengen (weniger als 0.01 Mol-%) fast quantitative Umsetzungen erzielt werden. Die Verwendung von Poly(benzylether)-Dendrimeren mit einem tertiären Aminkern als Katalysatoren für Nitroaldolreaktionen wurde von Morao und Cossío untersucht.<sup>[79]</sup>

Katalytisch aktive Zentren am fokalen Punkt von Dendronen wurden hinsichtlich ihrer Verwendung als makromolekulare Initiatoren intensiv von Fréchet und Mitarbeitern studiert.<sup>[80]</sup> Dieser Ansatz ermöglicht den Zugang zu einer neuen Klasse von Hybridmaterialien aus Dendrimeren und linearen Blockcopolymeren. Durch Wahl eines geeigneten Initiators konnte eine Vielzahl unterschiedlicher Monomere erfolgreich polymerisiert werden. So wurden Dendrimere mit einer Alkoxidgruppe am fokalen Punkt für die Ringöffnungspolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton eingesetzt,<sup>[80a]</sup> Dendrimere mit einer Benzylchloridgruppe am fokalen Punkt in der radikalischen Atomtransferpolymerisation von Styrol<sup>[80b]</sup> und Dendrimere mit einer Nitroxidfunktion am fokalen Punkt zur lebenden radikalischen Polymerisation von Styrol (Abbildung 9).<sup>[80b]</sup> Des Weiteren konnten bei Verwendung eines Dendrimerinitiators und einer dendritischen Abfanggruppe für die Kettenabbruchreaktion hantelförmige Dreiblockmaterialien synthetisiert werden.<sup>[80c]</sup>

## 7. Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir uns auf die Verwendung von Dendrimerbausteinen zur Einkapselung von Funktionalitäten konzentriert. Natürlich erfordert die Herstellung solcher Materialien große präparative Anstrengungen, da gewöhnlich mehrere Synthesestufen mit teilweise komplizierten chromatographischen Trennungen durchlaufen werden müssen. In der Praxis stellt dieser erhebliche Nachteil nach wie vor ein schwer wiegendes Manko für die gesamte Dendrimerchemie dar, weshalb alternative Synthesemethoden dringend benötigt werden.<sup>[81, 82]</sup> Einige Alternativen zur Umhüllung einzelner aktiver Kernfunktionalitäten sind seit kurzem bekannt, wie die Synthese verzweigter Sternpolymere<sup>[83]</sup> und dendritisch quervernetzter Polystyrolharze.<sup>[84]</sup> Außerdem wurden auf der Grundlage von Polymerprägetechniken hohle Dendrimere synthetisiert, die passende kleine Gastmoleküle binden können.<sup>[85]</sup> Neben der Suche nach alternativen Strategien zur Einkapselung hat man sich mit neuen Kernfunktionalitäten und hier insbesondere mit nanometergroßen anorganischen Clustern beschäftigt. In solchen Materialien werden die besonderen Eigenschaften der anorganischen Bausteine mit den vorteilhaften Herstellungsverfahren und Verarbeitungseigenschaften organischer Polymere kombiniert. Beispiele hierfür sind Materialien mit Siliciumdioxidkernen<sup>[86]</sup> und solche mit eingekapselten Quantenpunkten.<sup>[87]</sup> Des Weiteren wurden von Crooks et al. sowie von Tomalia et al. viel versprechende Methoden zur nichtkovalenten Umhüllung entwickelt, bei denen Dendrimere als Wirte für solche Nanopartikel verwendet werden.<sup>[88]</sup>

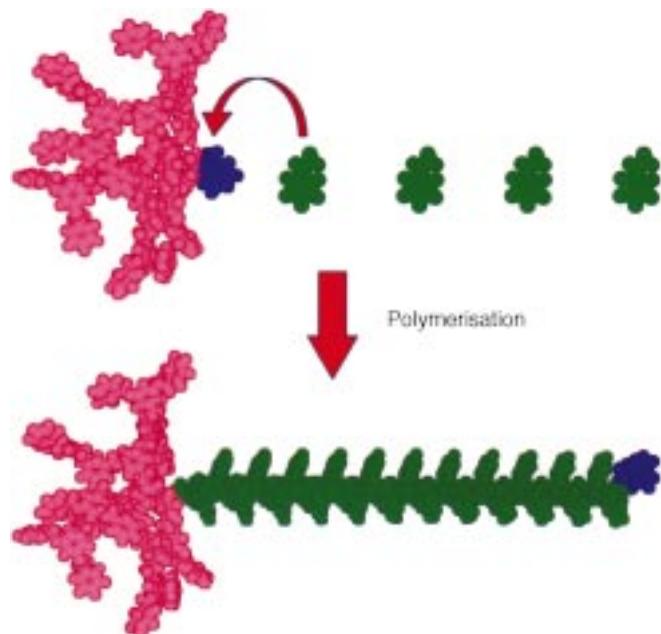


Abbildung 9. Ein Poly(benzylether)-Dendron (pink) der vierten Generation mit Nitroxid (blau) am fokalen Punkt als Initiator für die lebende radikalische Polymerisation von Styrol (grün).<sup>[80b]</sup>

Ohne Frage werden wir in naher Zukunft umfangreiche Forschungsaktivitäten an dieser Schnittstelle zwischen Anorganischer Chemie und Polymerwissenschaften insbesondere in Hinblick auf entsprechende neue Hybridmaterialien erleben. Die Synthese immer größerer und komplexerer Strukturen unter Nutzung supramolekularer Wechselwirkungen wird ein weiterer, bedeutender Meilenstein sein. Dabei wird die Kontrolle über die räumliche Anordnung isolierter Zentren der Schlüssel für die Herstellung von Materialien mit neuen, kollektiven Eigenschaften sein. Schließlich werden weitere Untersuchungen einen wesentlich detaillierteren Einblick in die wichtige Rolle der Dendrimermorphologie bei Energietransferphänomenen ermöglichen. Dies wird letztlich zu einem tieferen Verständnis der Vorgänge bei der Photosynthese führen und das Design besserer Systeme

für die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische oder chemische Energie sowie effizienter lichtemittierender Materialien vorantreiben.

*Wir danken allen unseren Mitarbeitern, deren Namen im Literaturverzeichnis aufgeführt sind, herzlich für ihre wertvollen Beiträge. S.H. dankt Dr. Jürgen Bendig (Humboldt-Universität zu Berlin) für seine langjährige, großzügige Unterstützung. Unsere Arbeiten wurden von der National Science Foundation (NSF-DMR 9816166) und durch das AFOSR-MURI-Programm gefördert.*

Eingegangen am 26. April 2000 [A409]

- [1] a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; neuere Übersichtsartikel: b) A. W. Bosman, H. M. Jansen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665–1688; c) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934–955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 885–905; d) J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845–880; e) „Dendrimers“: *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*; f) O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1–56; g) H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 279–293; h) J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker in *Comprehensive Polymer Science*, 2nd Suppl. (Hrsg.: S. L. Aggarwal, S. Russo), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 140–206.
- [2] Eine umfangreiche Zusammenfassung über funktionelle Dendrimere: a) H.-F. Chow, T. K.-K. Mong, M. F. Nongrum, C.-W. Wan, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8543–8660; siehe auch: b) J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710–1715; c) D. K. Smith, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1353–1361; d) A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *27*, 233–240.
- [3] Übersichten zum Aufbau supramolekularer dendritischer Strukturen durch Selbstorganisation: a) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681–1712; b) T. Emrick, J. M. J. Fréchet, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1999**, *4*, 15–23; c) G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689–1746; d) M. Venturi, S. Serroni, A. Juris, S. Campagna, V. Balzani, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*, 193–228.
- [4] a) *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry* (Hrsg.: P. Ortiz de Montellano), Plenum, New York, **1995**; b) „Cytochrome P450: Significance, Reaction Mechanisms and Active Site Analogues“: *Top. Curr. Chem.* **1996**, *184*.
- [5] G. R. Moore, G. W. Pettigrew, *Cytochromes-c: Evolutionary, Structural, and Physicochemical Aspects*, Springer, Berlin, **1990**.
- [6] Siehe z. B.: P. J. Stephens, D. R. Jollie, A. Warshel, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2491–2513.
- [7] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornethwalte-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, *374*, 517–521.
- [8] Die Variation von Eigenschaften wurde durch den rasanten Fortschritt in der kombinatorischen Synthese revolutioniert. Seit kurzem wird diese effiziente Methode auch erfolgreich für die Entdeckung neuer Materialien verwendet. Neuere Übersichten: a) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494–2532; b) P. G. Schultz, X. D. Xiang, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 153–158.
- [9] Die direkte Variation molekularer Eigenschaften wurde am Beispiel π-konjugierter Oligomere erläutert: R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440–1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350–1377.
- [10] Übersichten zu zylindrischen Dendrimeren: a) A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 860–880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 864–883; b) A. D. Schlüter, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*, 165–192.
- [11] Beispiele siehe Lit. [12, 14, 15, 27, 28, 30]. Für eine Cyclotrimerisierung siehe: S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4084–4085.
- [12] K. W. Pollak, E. M. Sanford, J. M. J. Fréchet, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 519–527.
- [13] J. Lindsey, I. Scheirman, H. Hsu, P. Kearney, A. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
- [14] B. Karakaya, W. Claussen, K. Gessler, W. Saenger, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3296–3301.
- [15] W. Stocker, B. Karakaya, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7691–7695.
- [16] a) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4375–4376; b) C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1633–1635.; c) D. K. Smith, L. Müller, *Chem. Commun.* **1999**, 1915–1916.
- [17] a) S. De Backer, Y. Prinzie, W. Verheijen, M. Smet, K. Desmedt, W. Dehaen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5451–5455; b) M. S. Matos, J. Hofkens, W. Verheijen, F. C. De Schryver, S. Hecht, K. W. Pollak, J. M. J. Fréchet, B. Forier, W. Dehaen, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2967–2973.
- [18] Siehe z. B.: N. J. Turro, J. K. Barton, D. A. Tomalia, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 332–340.
- [19] Aktuelle Übersichten: a) P. L. Boulas, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 226–258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 217–247; b) C. M. Cardona, S. Mendoza, A. E. Kaifer, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 37–42.
- [20] C. B. Gorman, M. W. Hager, B. L. Parkhurst, J. C. Smith, *Macromolecules* **1998**, *31*, 815–822.
- [21] a) Y. Tomoyose, D.-L. Jiang, R.-H. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horie, E. Yashima, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5236–5238; b) D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, *388*, 454–456; c) D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10895–10901.
- [22] a) M. J. Kamlet, J. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877–2887; b) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**.
- [23] R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1260–1262.
- [24] K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, M. Maskus, H. D. Abruña, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 30–38.
- [25] R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3978–3979.
- [26] N. Tomioka, D. Takasu, T. Takahashi, T. Aida, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1611–1614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1531–1534.
- [27] a) J. Issberner, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 706–712; b) F. Vögtle, M. Plevoets, M. Nieger, G. C. Azzellini, A. Credi, L. De Cola, V. De Marchis, M. Venturi, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6290–6298.
- [28] Für verwandte dendritische Phenanthrolinkomplexe siehe: a) S. Serroni, S. Campagna, A. Juris, M. Venturi, V. Balzani, G. Denti, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, *124*, 423–427; b) D. Tzalis, Y. Tor, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8293–8296.
- [29] a) M. Brewis, G. J. Clarkson, V. Goddard, M. Helliwell, A. M. Holder, N. B. McKeown, *Angew. Chem.* **1998**, *111*, 1185–1187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1092–1094; b) N. B. McKeown, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 67–69.
- [30] Für Dendrimere mit einem Phthalocyaninkern siehe auch: a) M. Kimura, K. Nakada, Y. Yamaguchi, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **1997**, 1215–1216; b) M. Brewis, G. J. Clarkson, A. M. Holder, N. B. McKeown, *Chem. Commun.* **1998**, 696–670; c) A. C. H. Ng, X.-Y. Li, D. K. P. Ng, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5292–5298; d) M. Kimura, Y. Sugihara, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3495–3500.
- [31] M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 286–296.
- [32] a) D. M. Junge, D. V. McGrath, *Chem. Commun.* **1997**, 857–858; b) D. M. Junge, D. V. McGrath, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4912–4913.
- [33] Zum Konzept der lichtinduzierten Kontrolle der Struktur und der Funktion von (Bio)makromolekülen siehe: I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 419–439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 367–385.
- [34] a) S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1519–1524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1422–1427; b) A. Adronov, S. L. Gilat, J. M. J. Fréchet, K. Ohta, F. V. R. Neuwahl, G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1175–1185; c) A. Adronov, P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1463–1472; d) M. Plevoets, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *New J. Chem.*

- [39] a) G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354–4360.
- [40] a) Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polymer.* **1994**, *45*, 83–87; b) C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9635–9644; c) S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, M. Ciano, A. Juris, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2982–2984; d) S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, V. Ricevuto, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 211–221; e) S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, I. R. Resino, G. Denti, A. Credi, V. Balzani, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1227–1236; f) V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26–34; g) F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin, D. L. Singh, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10001–10017.
- [41] P.-W. Wang, Y.-J. Liu, C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 237–241.
- [42] M. Halim, J. N. G. Pillow, I. D. W. Samuel, P. L. Burn, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 371–374.
- [43] a) A. W. Freeman, J. M. J. Fréchet, S. C. Koene, M. E. Thompson, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1999**, *40*, 1246–1247; b) S. C. Koene, A. W. Freeman, K. A. Killeen, J. M. J. Fréchet, M. E. Thompson, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 238–239; c) A. W. Freeman, S. C. Koene, P. R. L. Malenfant, M. E. Thompson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [44] a) P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1821–1824; *Angew. Chem. Int. E. Engl.* **1994**, *33*, 1739–1742; b) P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2906–2909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2725–2728; c) P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. M. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1773–1801; d) P. Weyermann, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, F. Diederich, M. Gross, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3400–3404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3215–3219.
- [45] a) C. B. Gorman, B. L. Parkhurst, W. Y. Su, K.-Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1141–1142; b) C. B. Gorman, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1117–1119.
- [46] K.-Y. Chen, C. B. Gorman, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9229–9235.
- [47] G. R. Newkome, R. Güther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2159–2162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2023–2026.
- [48] H.-F. Chow, I. Y.-K. Chan, D. T. W. Chan, R. W. M. Kwok, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1085–1091.
- [49] H.-F. Chow, I. Y.-K. Chan, C. C. Mak, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8633–8636.
- [50] a) C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4023–4024; b) Y. Wang, C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9756–9757.
- [51] Demgegenüber ändert sich das elektrochemische Verhalten eines mit Poly(benzylether)-Dendronen niedriger Generation substituierten Ferrocens nicht: D. K. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1563–1565.
- [52] a) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9836–9837; b) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 925–926.
- [53] V. J. Catalano, N. Parodi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 537–541.
- [54] X. Camps, H. Schönberger, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 561–567.
- [55] X. Camps, E. Dietel, A. Hirsch, S. Pyo, L. Echegoyen, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2362–2373.
- [56] Repräsentative Beispiele: a) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759–833; b) 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; c) E. Constable, P. Harverson, *Chem. Commun.* **1996**, 33–34.
- [57] Übersicht zu einfachen, starren molekularen Stäbchen: P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863–1933.
- [58] Die alternative dendritische Einkapselung an den Enden einer konjugierten Oligomerkette führt zu hantelförmigen Strukturen: a) P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10990–10991; b) I. Jestin, E. Levillain, J. Roncali, *Chem. Commun.* **1999**, 2655–2656; c) L. L. Miller, B. Zinger, J. S. Schechte, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2313–2315.
- [59] a) *Molecular Electronics: Science and Technology*, Vol. 852 (Hrsg.: A. Aviram, M. Ratner), The New York Academy of Sciences, New York, **1998**; b) *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward, London, **1995**; c) *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [60] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Polymer* **1992**, *33*, 1507–1511.
- [61] a) W. Stocker, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, S. Förster, P. Lindner, I. Neubert, A. D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 793–797; b) I. Neubert, E. Aouloung-Kirstein, A. D. Schlüter, H. Dautzenberg, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 517–527; c) I. Neubert, A. D. Schlüter, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9372–9378; d) S. Förster, I. Neubert, A. D. Schlüter, P. Lindner, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4043–4049.
- [62] a) Y. K. Kwon, S. N. Chvalun, J. Blackwell, V. Percec, J. A. Heck, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1552–1558; b) V. Percec, C.-H. Ahn, B. Barboiu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12978–12979; c) V. Percec, C.-H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yeadley, M. Möller, S. S. Sheiko, *Nature* **1998**, *391*, 161–164; d) V. Percec, C.-H. Ahn, W.-D. Cho, A. M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Möller, S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, S. Z. D. Cheng, A. Zhan, G. Ungar, D. J. P. Yeadley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8619–8631; e) S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, C.-H. Ahn, V. Percec, M. Möller, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2653–2660.
- [63] a) P. H. J. Schenning, R. E. Martin, M. Ito, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Chem. Commun.* **1998**, 1013–1014.
- [64] Z. Bao, K. R. Amundson, A. J. Lovinger, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8647–8649.
- [65] T. Sato, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10658–10659.
- [66] a) Z. Bo, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2540–2542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2370–2372; b) Z. Bo, C. Zhang, N. Severin, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2688–2694.
- [67] Ausgewählte Übersichten zu künstlichen Enzymen: a) Y. Murakami, J.-i. Kikuchi, Y. Hisaeda, O. Hayashida, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 721–758; b) „Bioinorganic Enzymology“: *Chem. Rev.* **1996**, *96*(7); c) K. D. Karlin, *Science* **1993**, *261*, 701–708.
- [68] Für eine Zusammenfassung zu Dendrimeren mit mehreren katalytisch aktiven Zentren an der Peripherie siehe Lit. [2a]. Im Unterschied zu konventionellen, homogenen Katalysatoren bieten solche Systeme den Vorteil der einfachen Entfernung des Katalysators durch Filtration.
- [69] a) *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations* (Hrsg.: R. A. Sheldon), Marcel Dekker, New York, **1994**; b) *Metalloporphyrin Catalyzed Oxidations* (Hrsg.: F. Montanari, L. Casella), Kluwer, London, **1995**; c) M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841–2887; d) K. S. Suslick, S. van Deusen-Jeffries in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: J.-M. Lehn), Elsevier, London, **1996**.
- [70] a) P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708–5711; b) P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *113*, 109–116.
- [71] Zur formselektiven Koordination einiger Stickstoffbasen an Zinkporphyrinkerne von Dendrimeren siehe: P. Bhyrappa, G. Vaijayanthimala, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 262–263.
- [72] D.-L. Jiang, T. Aida, *Chem. Commun.* **1996**, 1523–1524.
- [73] J. P. Collman, L. Fu, A. Zingg, F. Diederich, *Chem. Commun.* **1997**, 193–194.
- [74] Zu mehrkernigen Kupferkomplex-Oxidasen und -Oxygenasen siehe: E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563–2605.
- [75] Zu Multi-O<sub>2</sub>-Komplexen auf der Basis von Kupferbis[2-(2-pyridyl)-ethyl]amin-terminierten Poly(propylenimin)-Dendrimeren mit mehreren Sauerstoffbindungszentren an der Peripherie siehe: R. J. M. K. Gebbink, A. W. Bosman, M. C. Feiters, E. W. Meijer, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 65–69.
- [76] M. Enomoto, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 874–875.
- [77] a) M. Albrecht, G. van Koten, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 171–174; b) M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1431–1445.
- [78] H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 39–46.
- [79] C. Bolm, N. Derrien, A. Seger, *Synlett* **1996**, 387–388.

- [75] S. Yamago, M. Furukawa, A. Azuma, J.-I. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3783–3786.
- [76] a) C. C. Mak, H.-F. Chow, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1228–1230; b) H.-F. Chow, C. C. Mak, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5116–5127.
- [77] G. E. Oosterom, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1999**, 1119–1120.
- [78] M. E. Piotti, F. Rivera, R. Bond, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9471–9472.
- [79] I. Morao, F. P. Cossío, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *36*, 6461–6464.
- [80] a) I. Gitsov, P. T. Ivanova, J. M. J. Fréchet, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 387–393; b) M. R. Leduc, C. J. Hawker, J. Dao, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11111–11118; c) T. Emrick, W. Hayes; J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. A* **1999**, *37*, 3748–3755.
- [81] Mehrere Strategien für ein beschleunigtes Wachstum wurden beschrieben: zweistufig konvergente Ansätze: a) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252–4261; b) H. Ihre, A. Hult, J. M. J. Fréchet, I. Gitsov, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4061–4068; doppelt exponentielles Wachstum: c) T. Kawaguchi, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2159–2165; Ansätze unter Verwendung von „Hypermonomeren“: d) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 123–126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 82–85; e) G. L’abbe, B. Forier, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **1996**, 1262–1263; Ansätze unter Verwendung von orthogonalen Monomeren: f) R. Spindler, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 913–918; g) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5326–5327; h) A. W. Freeman, J. M. J. Fréchet, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 685–687.
- [82] Große Fortschritte beim Erreichen dendrimerartiger Eigenschaften wurden mit hyperverzweigten Polymeren erzielt. Obwohl solche Materialien sehr einfach durch Eintopfverfahren zugänglich sind, ist die kovalente Einkapselung einer Funktion auf diesem Wege zurzeit noch nicht möglich. Übersichtsartikel zu hyperverzweigten Polymeren: a) Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, *36*, 1685–1698; b) B. I. Voit, *Acta Polym.* **1995**, *46*, 87–99; c) Lit. [1h].
- [83] a) S. Hecht, H. Ihre, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9239–9240; b) S. Hecht, N. Vladimirov, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [84] a) P. B. Rheiner, H. Sellner, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2027–2032; b) H. Sellner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2039–2041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1918–1920; c) P. B. Rheiner, D. Seebach, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3221–3236.
- [85] M. S. Wendland, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1389–1390.
- [86] a) N. Tsubokawa, H. Ichioka, T. Satoh, S. Hayashi, K. Fujiki, *React. Funct. Polym.* **1998**, *37*, 75–82; b) S. C. Bourque, F. Maltais, W.-J. Xiao, O. Tardif, H. Alper, P. Arya, L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3035–3038; c) T. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7409–7410.
- [87] Einige repräsentative Beispiele: a) D. E. Fogg, L. H. Radzilowski, R. Blanski, R. R. Schrock, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1997**, *30*, 417–426; b) K. J. Watson, J. Zhu, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 462–463; c) L. Erskine, T. Emrick, A. P. Alivisatos, J. M. J. Fréchet, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **2000**, *41*, 593–594.
- [88] Zur Herstellung von Nanopartikeln innerhalb von Poly(amidoamin)-Dendrimeren siehe: a) M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877–4878; b) L. Balogh, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355–7356; katalytische Anwendungen: c) M. Zhao, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1999**, *112*, 375–377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 364–365; Anwendung in Leuchtdioden: d) K. Sooklal, L. H. Hanus, H. J. Plochn, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1083–1087.