

Vertiefung einer 96-Microwell-Platte gegeben. Das Lösungsmittel wurde bei 37 °C verdampft und die verbliebenen Bindungsstellen mit 200 µL PBS (PBS = phosphate buffered saline; 0.15 M NaCl, 8.1 mM Na₂HPO₄, 1.5 mM NaH₂PO₄), das 2 % BSA (BSA = bovine serum albumin) enthielt (→PBS-BSA), 12 h bei 4 °C blockiert. Danach wurden die Vertiefungen fünfmal mit PBS gewaschen. Von einer Lösung des Polymers (200 pmol) in 0.2 % PBS-BSA wurde eine Reihe von Verdünnungen angefertigt, die sich jeweils um den Faktor Zwei unterschieden. Diese verdünnten Lösungen wurden 2 h bei 4 °C mit 50 µL der Influenzavirus-Suspension (32 HA-Einheiten) vorinkubiert und dann in die Vertiefungen gegeben. Die Platten wurden 12 h bei 4 °C inkubiert, anschließend fünfmal mit PBS gewaschen, dann 2 h bei 4 °C mit einer mit 0.2 % PBS-BSA 1000fach verdünnten Lösung von 50 µL Antiinfluenzavirus-Antikörpern inkubiert und 2 h bei 4 °C mit Meerrettich-Peroxidase -konjugiertem Protein A (1000fach verdünnt mit Lösung A) umgesetzt. Die an GM₃ gebundenen und in den Vertiefungen immobilisierten Virionen wurden mit einer *o*-Phenyldiamin(OPD)-Lösung nachgewiesen, die 4 mg OPD und 0.01 % H₂O₂ in 100 mM Phosphatpuffer (mit Citronensäure auf pH=5.0 eingestellt) enthielt. Die Reaktionen wurden durch Zusatz von 4 N H₂SO₄ unterbrochen und die Virusbindung über die Farbentwicklung bei 492 nm bestimmt (Referenzwellenlänge 630 nm). Verdünnungsreihen (Verdünnungsfaktor Zwei) von Sialyllactose (2 µmol), PGA (800 pmol) und Lyso-GM₃ (20 nmol) wurden in der beschriebenen Weise zum Vergleich untersucht.

- [17] Im HA-Trimer des Influenzavirus vom Serotyp H1 gibt es insgesamt 15 Trp-Reste.

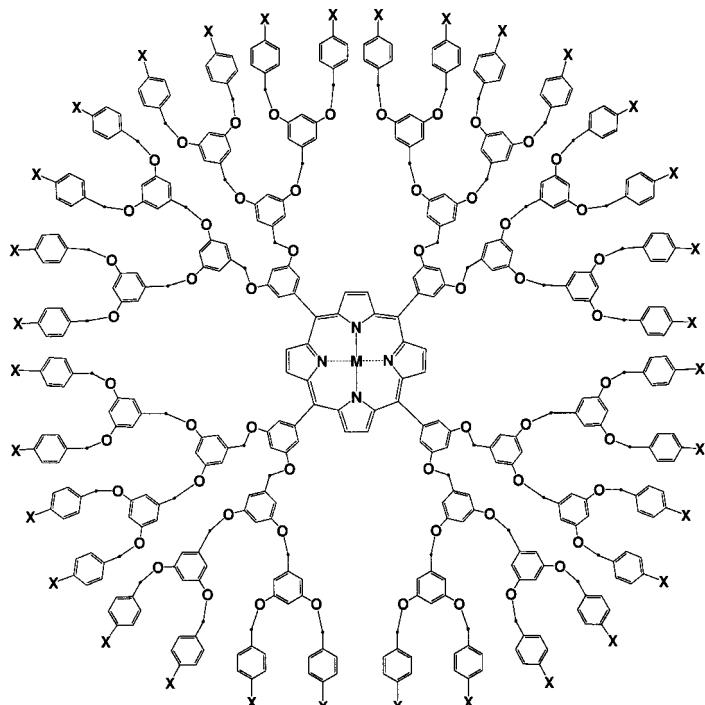
Elektrostatische Aggregation von dendritischen Elektrolyten: negativ und positiv geladene Porphyrin-Dendrimere**

Nobuyuki Tomioka, Daisuke Takasu, Toshie Takahashi und Takuzo Aida*

Als Dendrimere bezeichnet man stark verzweigte Makromoleküle mit einer wohldefinierten dreidimensionalen Gestalt, deren Größe im Nanometerbereich liegt.^[1] Sie sind als Bausteine für organisierte funktionelle Materialien mit extremer Genauigkeit interessant. Die Entwicklung von Methoden zur kontrollierten räumlichen Anordnung funktioneller Dendrimere ist daher besonders wichtig. Kürzlich wurde über die spontane Zusammenlagerung einiger keilförmiger Dendrimere (Dendrone) aufgrund von van-der-Waals-Kräf-

ten, Wasserstoffbrückenbindungen oder metallvermittelten Wechselwirkungen zu unter anderem kugel- sowie scheibenförmigen Superstrukturen berichtet.^[2,3] Wir berichten hier über die Ergebnisse einer ersten Untersuchung über elektrostatische Zusammenlagerungen von Dendrimer-Elektrolyten.^[4] Zu diesem Zweck haben wir negativ und positiv geladene Dendrimere verwendet, die eine freie Porphyrinbase oder deren Zinkkomplex als fluoreszenzaktives Zentrum enthielten.

In einer früheren Arbeit haben wir die konvergente Synthese eines negativ geladenen, wasserlöslichen dendritischen Zinkporphyrins (32[–]DPZn) beschrieben,^[5] das in seiner Molekülperipherie 32 Carboxylatfunktionalitäten aufwies.^[6] Dieses photofunktionelle Makromolekül besteht aus einem vierstufigen Arylether-Dendrimergerüst, das wahrscheinlich eine kugelförmige Konformation mit einem geschätzten Durchmesser von 4–5 nm annimmt.^[7] Ausgehend von 32[HO₂C]DPZn^[6] haben wir nun ein positiv geladenes dendritisches Zinkporphyrin (32[+]DPZn) hergestellt, das 32 Ammoniumfunktionalitäten in seiner Peripherie enthält.



[*] Prof. Dr. T. Aida, N. Tomioka, D. Takasu
Presto Research for Embryonic Science and Technology
(PRESTO), JST

and

Department of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 (Japan)
Fax: (+81) 3-5802-3363
E-mail: aida@macro.t.u-tokyo.ac.jp
Dr. T. Takahashi^[+]
Department of Biochemistry and Molecular Biology
Graduate School of Medicine, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033 (Japan)

[+] Massenspektren

[**] Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.

32[MeO ₂ C]DPH ₂ :	X = CO ₂ Me, M = H ₂
32[MeO ₂ C]DPZn:	X = CO ₂ Me, M = Zn
32[HO ₂ C]DPH ₂ :	X = CO ₂ H, M = H ₂
32[HO ₂ C]DPZn:	X = CO ₂ H, M = Zn
32[–]DPH ₂ :	X = CO ₂ K ⁺ , M = H ₂
32[–]DPZn:	X = CO ₂ K ⁺ , M = Zn
32[Me ₂ N]DPZn:	X = CONH(CH ₂) ₂ NMe ₂ , M = Zn
32[+]DPZn:	X = CONH(CH ₂) ₂ N ⁺ Me ₃ Cl [–] , M = Zn

Das elektrostatische Zusammenlagern der negativ und positiv geladenen dendritischen Elektrolyte 32[–]DPH₂ (freie Porphyrinbase) und 32[+]DPZn wurde nach Mischen der phosphatgepufferten Lösungen (pH 6.9, 1.5 µM) bei 20 °C

anhand der Transmission bei 500 nm^[8] bestimmt. Abbildung 1 zeigt, daß die Transmission der Lösung sehr vom molaren Mischungsverhältnis der beiden dendritischen Elektrolyte abhängt und daß sie stark abnimmt, wenn deren Konzentrationen annähernd gleich groß sind. Fluoreszenzmikroskopisch

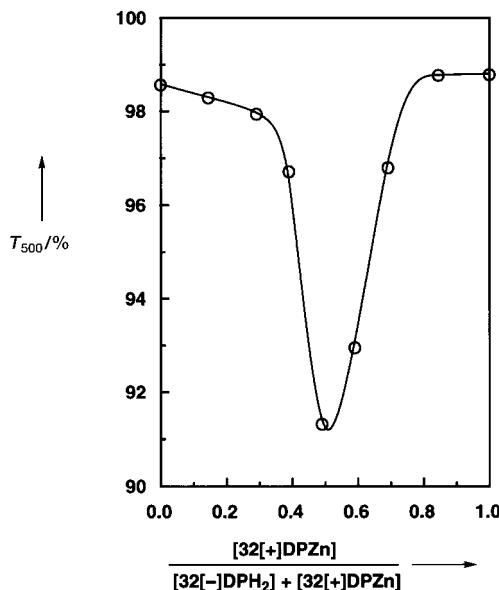


Abb. 1. Änderung der Transmission bei 500 nm während des Mischens phosphatgepufferter Lösungen (pH 6.9, 1.5 µM) von 32[−]DPH₂ und 32[+]DPZn bei 20 °C.^[8]

unter Anregung bei 400–440 nm (Soret-Bande) erhaltene Bilder einer 100 µM phosphatgepufferten Lösung von 32[−]DPZn (Abb. 2 a) oder 32[+]DPZn zeigten eine homogene, starke Emission der gesamten Lösung. Wurden die beiden Lösungen im gleichen Molverhältnis gemischt ([32[−]DPZn]:[32[+]DPZn] = 1:1), wurde das Bild unter dem Mikroskop dunkel, und es waren 10–20 µm große, fluoreszierende Aggregate zu erkennen (Abb. 2 b). Ließ man die äquimolare Mischung einen Tag bei Raumtemperatur stehen, vergrößerten sich die Aggregate noch und kristallisierten aus der Lösung aus. War allerdings entweder 32[−]DPZn oder 32[+]DPZn im Überschuß zum jeweiligen Partner vorhanden, konnten keine Aggregate nachgewiesen werden. 32[−]DPZn und 32[+]DPZn lagern sich also in wäßriger Lösung aufgrund elektrostatischer Anziehung zu einem Polyelektrolytkomplex zusammen, dessen Größe stark vom Molverhältnis der negativ und positiv geladenen Dendrimere abhängt. Dies steht in Widerspruch zum generellen Trend elektrostatischer Aggregation linearer Polyelektrolyte in wäßrigen Medien, wo über einen weiten Bereich des Polyanion-Polykation-Molverhältnisses Niederschläge gebildet werden.

In Alkoholen wurden, unabhängig von der Zusammensetzung, keine Niederschläge der beiden dendritischen Elektrolyte gebildet. Wir haben daher die Wechselwirkungen zwischen diesen Elektrolyten spektroskopisch untersucht. Zuerst wurde ein Fluoreszenz-Polarisationsprofil von 32[−]DPH₂ unter Zugabe von 32[+]DPZn erstellt.^[9] Wird ein Chromophor mit eingeschränkter Rotationsfähigkeit mit polarisier-

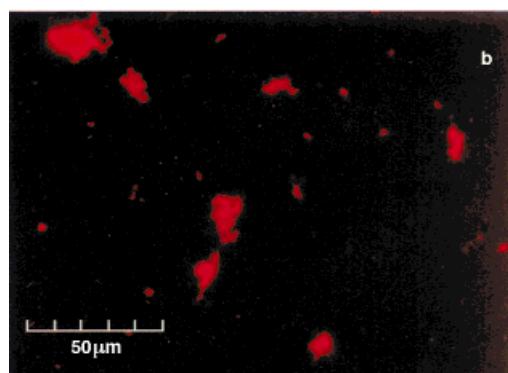
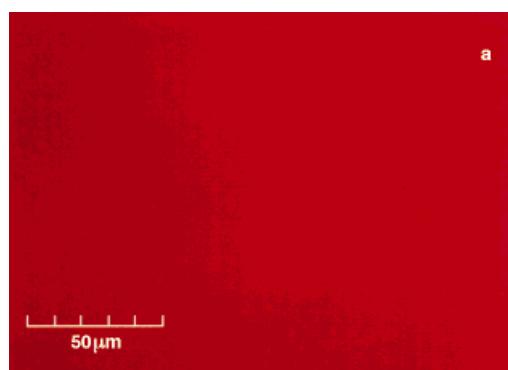


Abb. 2. Fluoreszenzmikroskopisch erhaltenen Bilder wäßriger Lösungen (100 µM) von 32[−]DPZn (a) und von einer äquimolaren Mischung aus 32[−]DPZn und 32[+]DPZn (b) nach Anregung bei 400–440 nm (Soret-Bande) bei Raumtemperatur.

tem Licht angeregt, kann eine polarisierte Fluoreszenzbeobachtet werden. Der Polarisationsgrad P ist gegeben durch $(I_{\parallel} - I_{\perp})/(I_{\parallel} + I_{\perp})$, wobei I_{\parallel} und I_{\perp} die Fluoreszenzintensitäten der parallelen und rechtwinkligen Komponenten sind. P sollte daher mit der Größe des fluoreszierenden Moleküls oder Aggregates zunehmen. Wurde eine Lösung von 32[−]DPH₂ (1.25 µM) in 0.1M KOH-Lösung in MeOH bei 20 °C mit polarisiertem Licht von 520 ± 1 nm (Q-Bande) angeregt, emittierte die freie Porphyrinbase im Innern des Moleküls bei 654 und 718 nm mit $P(718 \text{ nm}) = 0.04$. Gab man 32[+]DPZn^[10] zu dieser Lösung, nahm P zu, wobei die entsprechende Kurve einen deutlichen Knickpunkt bei einem Molverhältnis von [32[+]DPZn]:[32[−]DPH₂] = 4:1 aufweist (Abb. 3 a, ●).^[11] Wurde dagegen das negativ geladene 32[−]DPZn^[10] anstelle von 32[+]DPZn mit 32[−]DPH₂ unter ansonsten identischen Bedingungen gemischt, nahm P nur geringfügig zu (○),^[12] wobei allerdings keine Tendenz für eine Sättigung zu erkennen ist.

Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten haben wir die Zusammenlagerung dendritischer Elektrolyte in unterschiedlichen Alkoholen untersucht und anhand von Energietransfermessungen verfolgt. Unter Einhaltung bestimmter räumlicher Abstände wechselwirken das Zinkporphyrin und die freie Porphyrinbase photochemisch, wobei Energie vom Zinkporphyrin auf die freie Base übertragen wird.^[13] Wir haben daher die Eignung von 32[+]DPZn (1.25 µM) als Donor und 32[−]DPH₂ als Acceptor in 0.1M KOH in Methanol untersucht. Bei Anregung von 32[+]DPZn mit Licht der

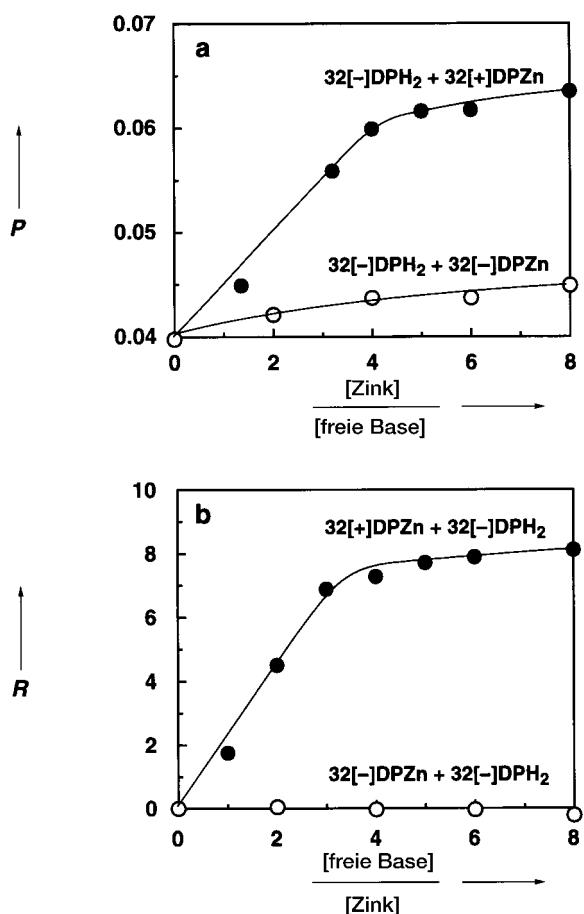


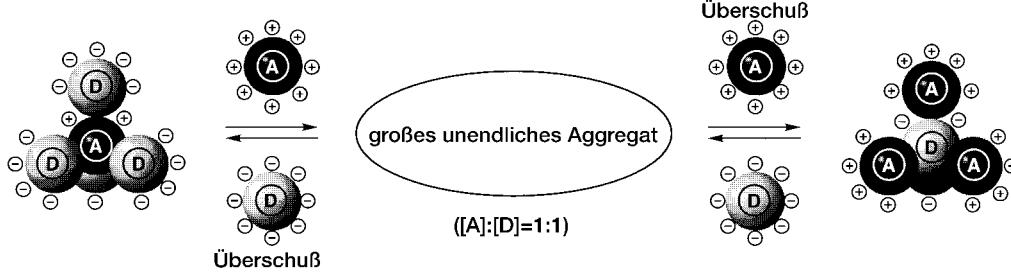
Abb. 3. Fluoreszenzprofile der Systeme $32[-]\text{DPH}_2/32[+]\text{DPZn}$ und $32[-]\text{DPH}_2/32[-]\text{DPZn}$ in sauerstofffreier KOH-Lösung in Methanol bei 20°C : a) Fluoreszenzpolarisation, $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$, von $32[-]\text{DPH}_2$ in Gegenwart von $32[+]\text{DPZn}$ (●) oder $32[-]\text{DPZn}$ (○) nach Anregung bei $520 \pm 1 \text{ nm}$ (I_{\parallel} und I_{\perp} sind die Fluoreszenzintensitäten paralleler bzw. rechtwinkliger Komponenten) und b) Grad der Energieübertragung, $R = I_{\text{freie Base}} / I_{\text{Zink}}$, von $32[+]\text{DPZn}$ (●, gemessen bei 718 und 613 nm) oder $32[-]\text{DPZn}$ (○, gemessen bei 718 und 608 nm) auf $32[-]\text{DPH}_2$ nach Anregung bei $439 \pm 1 \text{ nm}$.^[14]

Wellenlänge $439 \pm 1 \text{ nm}$ (Soret-Bande), fluoreszierte das Zinkporphyrin im Inneren des Moleküls bei 613 und 664 nm. In Gegenwart einer äquimolaren Menge an $32[-]\text{DPH}_2$ verschwanden die Fluoreszenzbanden von $32[+]\text{DPZn}$ und es traten neue bei 654 und 718 nm auf, die auf $32[-]\text{DPH}_2$ zurückzuführen sind^[14] und offenbar durch einen Singulett-Energietransfer von $32[+]\text{DPZn}$ auf $32[-]\text{DPH}_2$ hervorgerufen wurden. Erstellte man eine Kurve entsprechend der in Abbildung 3a gezeigten, in der der Grad des Energietransfers ($R = I_{\text{freie Base}} / I_{\text{Zink}}$) gegen das Konzentrationsverhältnis $[\text{freie Base}] / [\text{Zink}]$ aufgetragen wurde,^[14] erhielt man wieder einen Sättigungspunkt bei einem Molverhältnis $[32[-]\text{DPH}_2] : [32[+]\text{DPZn}]$

von etwa 4:1 (Abb. 3b, ●). Für eine effiziente Energieübertragung von $32[+]\text{DPZn}$ auf $32[-]\text{DPH}_2$ ist dementsprechend eine bestimmte Konzentration an $32[-]\text{DPH}_2$ erforderlich. Dagegen fand für die sich elektrostatisch abstoßende Kombination $32[-]\text{DPZn}/32[-]\text{DPH}_2$ unter den gleichen Bedingungen keine Energieübertragung von $32[-]\text{DPZn}$ auf $32[-]\text{DPH}_2$ statt (○). Berücksichtigt man das Sättigungsphänomen der Fluoreszenzpolarisierung (Abb. 3a), so zeigt das Energietransferprofil in Abbildung 3b (●), daß die $32[+]\text{DPZn}$ maximal vier Moleküle $32[-]\text{DPH}_2$ in einem Abstand binden kann, in dem eine Energieübertragung möglich ist (Schema 1). Zum Vergleich wurde ein Energietransferprofil von $32[+]\text{DPZn}$ mit 5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphin (TCPPH₂), einem anionischen Acceptor mit nur vier negativen Ladungen, erstellt. Die Fluoreszenz von $32[+]\text{DPZn}$ wurde durch Zugabe von TCPPH₂ nur unvollständig gelöscht ($I_{\text{freie Base}} / I_{\text{Zink}} = 1.6$ für $[\text{TCPPH}_2] : [32[+]\text{DPZn}] = 4:1$).

Es ist bekannt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Energieübertragung in Zusammenhang mit dem Abstand von Donor und Acceptor steht.^[13] Die Fluoreszenzlebensdauer τ_0 von $32[+]\text{DPZn}$ in KOH/MeOH (2.5 μM) betrug bei 20°C 1.7 ns, was etwa mit der von $32[-]\text{DPZn}$ (1.4 ns)^[6] unter den gleichen Bedingungen übereinstimmt. In Gegenwart von $32[-]\text{DPH}_2$ (1.25 μM) als Acceptor trat dagegen eine neue, kurzlebige Komponente ($\tau = 0.3 \text{ ns}, 70\%$) im Fluoreszenzzerfallsprofil von $32[+]\text{DPZn}$ auf. Die Konstante der Energieübertragungsgeschwindigkeit k_{ENT} ($k_{\text{ENT}} = \tau^{-1} - \tau_0^{-1}$) betrug $3.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Ein Vergleich mit den bekannten k_{ENT} -Werten von Energieübertragungsgeschwindigkeit mit festen Abständen^[13] legt für den von uns bestimmten k_{ENT} -Wert nahe, daß der Donor $32[+]\text{DPZn}$ und der Acceptor $32[-]\text{DPH}_2$ direkt miteinander wechselwirken.

Wir konnten zeigen, daß entgegengesetzt geladene dendritische Elektrolyte in protischen Medien elektrostatisch wechselwirken und so eine organisierte Anordnung entsteht (Schema 1). Die Topologie der Funktionalitäten im Inneren der Moleküle kann vorab festgelegt werden. Die vorliegende Arbeit liefert somit eine neue Strategie zur kontrollierten, nanometergenauen räumlichen Anordnung zweier miteinander kommunizierender Funktionalitäten, was für die Nanochemie und die Materialwissenschaften von erheblicher Bedeutung sein könnte. Zwar ähneln dendritische Elektrolyte in morphologischer Hinsicht ionischen Micellen, doch verlieren sie bei der elektrostatischen Zusammenlagerung nicht ihre strukturelle Identität, da sie aus einzelnen, kovalent gebundenen Molekülen bestehen.



Schema 1. Schematische Darstellung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen negativ und positiv geladenen dendritischen Elektrolyten. D stellt einen Donor und A einen Acceptor der Energieübertragung dar.

Experimentelles

32-[–]DPH₂: Der Methylester 32[MeO₂C]DPH₂^[15] wurde mit KOH in THF/Wasser in 30 h hydrolysiert. Die Reaktionsmischung wurde in Essigsäure gegeben, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und mit verdünnter wässriger HCl gewaschen. Nach Gefriertrocknung wurde 32[HO₂C]DPH₂ erhalten. ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]DMSO, 80 °C): δ = 8.84 (s, 8 H, Pyrrol-β), 7.80, 7.32 (je ein d, ³J = 8.10 Hz, 128 H, Ar-o-H, Ar-m-H), 7.48 (s, 8 H, Ar-o-H), 7.14 (s, 4 H, Ar-p-H), 6.76 (d, ⁴J = 2.7 Hz, 16 H, Ar-o-H), 6.61 (d, ⁴J = 2.7 Hz, 32 H, Ar-o-H), 6.58 (s, 8 H, Ar-p-H), 6.51 (d, ⁴J = 2.7 Hz, 16 H, Ar-p-H), 5.18 (s, 16 H, OCH₂), 4.95 (s, 64 H, OCH₂), 4.93 (s, 32 H, OCH₂). 32[HO₂C]DPH₂ wurde in Phosphatpuffer (pH 6.8) oder 0.1 M KOH in Methanol gelöst, worauf man 32-[–]DPH₂ erhielt. UV/Vis (KOH/MeOH): λ_{max} (logε) = 427 (5.29), 517.8, 553, 592, 648.4 nm; Fluoreszenz (KOH/MeOH): λ = 654, 718 nm.

32-[–]DPZn: 32[HO₂C]DPZn wurde durch alkalische Hydrolyse der äußeren Methylestergruppen aus 32[MeO₂C]DPZn erhalten und wurde ähnlich wie für 32-[–]DPH₂ beschrieben isoliert. MALDI-TOF-MS (3-Indolacrylsäure-Matrix): *m/z*: 8030 (ber. 8028); ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]DMSO, 80 °C): δ = 8.81 (s, 8 H, Pyrrol-β), 7.81, 7.33 (je ein d, ³J = 8.34 Hz, 128 H, Ar-o-H, Ar-m-H), 7.43 (s, 8 H, Ar-o-H), 7.09 (s, 4 H, Ar-p-H), 6.74 (s, 16 H, Ar-o-H), 6.60 (s, 32 H, Ar-o-H), 6.55 (s, 8 H, Ar-p-H), 6.50 (s, 16 H, Ar-p-H), 5.17 (s, 16 H, OCH₂), 4.96 (s, 64 H, OCH₂), 4.91 (s, 32 H, OCH₂); ¹³C-NMR (68 MHz, [D₆]DMSO, 20 °C): δ = 166.85 (CO₂H), 159.32, 159.10, 141.59, 139.24, 129.91, 129.22, 127.06, 106.30, 101.04 (aromat. C), 69.07, 68.58 (CH₂O). Man erhielt 32-[–]DPZn nach Lösen von 32[HO₂C]DPZn in 0.1 M KOH/MeOH.^[6] UV/Vis (KOH/MeOH): λ_{max} (logε) = 429.5 (5.44), 559.8, 600.4 nm; Fluoreszenz (KOH/MeOH): λ = 608, 660 nm.

32[+]DPZn: Eine Lösung von 32[HO₂C]DPZn (20.4 mg, 2.54 × 10⁻³ mmol), 1-Methyl-2-chlorpyridiniumiodid (427 mg, 1.67 mmol)^[16] und *N,N*-Dimethylethyleniamin (0.7 mL, 6.3 mmol) in *N,N*-Dimethylacetamid (10 mL, dest.) wurde 6 d bei 50 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 4 d durch Dialyse gegen Wasser gereinigt. Nach Gefriertrocknung erhielt man 32[Me₂N]DPZn (23.2 mg, 88.9%). MALDI-TOF-MS (3-Indolacrylsäure-Matrix): *m/z*: 10261 (ber. 10268); ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]DMSO, 80 °C): δ = 8.87 (s, 8 H, Pyrrol-β), 8.14 (s, 32 H, Amid-NH), 7.74, 7.32 (je ein d, ³J = 8.23 Hz, 128 H, Ar-o-H, Ar-m-H), 7.45 (s, 8 H, Ar-o-H), 7.13 (s, 4 H, Ar-p-H), 6.76 (s, 16 H, Ar-o-H), 6.61 (s, 32 H, Ar-o-H), 6.58 (s, 8 H, Ar-p-H), 6.52 (s, 16 H, Ar-p-H), 5.17 (s, 16 H, OCH₂), 4.97 (s, 64 H, OCH₂), 4.93 (s, 32 H, OCH₂), 3.28 (br., 128 H, NCH₂ und NHCH₂, überlagert von H₂O), 2.22 (s, 192 H, NCH₃); ¹³C-NMR (68 MHz, [D₆]DMSO, 20 °C): δ = 165.65 (CONH), 159.28, 159.06, 139.72, 139.11, 133.48, 127.15, 126.89, 106.37, 100.98 (aromat. C), 69.14, 68.60 (CH₂O), 57.46 (CH₂N), 44.35 (CH₃N), 36.52 (NHCH₂). Die quantitative Umwandlung der Säure- in die Amidfunktion wurde durch das Fehlen des Signals bei δ = 166.85 bestätigt. Eine Mischung aus 32[Me₂N]DPZn (15.2 mg, 1.48 × 10⁻³ mmol) und Methyliodid (0.60 mL, 9.6 mmol) in DMSO (10 mL, dest.) wurde 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand 3 d durch Dialyse gegen Wasser gereinigt. Nach Gefriertrocknung erhielt man 32[+]DPZn in Form seines Iodids (17.3 mg, 79.0%). Dieses wurde 2 d gegen gesättigte NaCl-Lösung und weitere 2 d gegen Wasser dialysiert und anschließend gefriergetrocknet. ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]DMSO, 80 °C): δ = 8.97 (s, 8 H, Pyrrol-β), 8.73 (s, 32 H, Amid-NH), 7.84, 7.43 (d, ³J = 7.42 Hz, 128 H, Ar-o-H, Ar-m-H), 7.51 (s, 8 H, Ar-o-H), 7.23 (br. s, 4 H, Ar-p-H), 6.87 (s, 16 H, Ar-o-H), 6.72 (s, 32 H, Ar-o-H), 6.66 (s, 8 H, Ar-p-H), 6.57 (s, 16 H, Ar-p-H), 5.27 (s, 16 H, OCH₂), 5.07 (s, 64 H, OCH₂), 5.01 (s, 32 H, OCH₂), 3.68, (br. q, 64 H, CH₂), 3.54 (br. t, 64 H, CH₂), 3.14 (s, 288 H, NCH₃); ¹³C-NMR (68 MHz, [D₆]DMSO, 20 °C): δ = 166.02 (CONH), 159.30, 159.10, 140.25, 139.18, 132.82, 127.20, 106.68, 100.95 (aromat. C), 68.68 (CH₂O), 63.68 (CH₂N), 52.57 (CH₃N), 33.75 (NHCH₂); UV/Vis (KOH/MeOH): λ_{max} (logε) = 436.5 (5.49), 563, 608 nm; Fluoreszenz (KOH/MeOH): λ = 613, 664 nm.

Die Elektronenabsorptionsspektren wurden auf einem Jasco-UV/Vis-Spektrometer, Modell V-560, aufgenommen. Die Fluoreszenzpolarisations- und Energietransferexperimente wurden bei 20 °C mit einem Jasco-Fluoreszenzspektrometer, Modell FP-777, aufgenommen. Um bei den Energietransferexperimenten mit 32[–]DPH₂ als Acceptor eine unerwünschte Überlagerung mit den aus der direkten Anregung des Acceptors

resultierenden Fluoreszenzenbanden zu vermeiden, wurde ein Kontrollexperiment ohne den Donor durchgeführt. Das erhaltene Spektrum wurde dann vom Gesamtspektrum des Donor/Acceptor-Systems subtrahiert. Die Intensität der Banden im Spektrum von 32[–]DPH₂ aus dem Kontrollexperiment folgt dem Lambert-Beer-Gesetz.

Die Fluoreszenzlebensdauer wurde in sauerstofffreier 0.1 M KOH-Lösung in Methanol bei 20 °C mit einem Hamamatsu-Gerät, Modell C4780, zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern im Picosekunden-Bereich gemessen, das mit einem zeitauflösenden Spektrometer (streak scope) Modell C4334, ausgestattet war. Zur Anregung wurde ein N₂-Laser gepumpter Cumarin-440-Farbstoflaser verwendet. Bei dem N₂-Laser handelte es sich um ein LN120C2-Gerät (15 Hz, Peakbreite (FWHM) 350 ps, 10 mJ pro Puls), die Anregungswellenlänge war 430 nm. Die Fluoreszenzbanden wurden aus dem gestreuten Laserlicht mit einem Glasfilter mit einem Cutoff bei 600 nm herausgefiltert. Die Emissionen wurden in einem Wellenlängenbereich von 600–680 nm aufgefangen und mit dem Programm Photolumi Ver. 2.4.4 analysiert nach Transformation der gemessenen Daten (zeitliche Auflösung 50 ps).

Eingegangen am 2. Juli 1997 [Z 10627]

Stichwörter: Dendrimere • Elektrostatische Wechselwirkungen • Energietransfer • Photochemie • Porphyrinoide 

- [1] a) D. A. Tomalia, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 529–539; b) J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710–1715.
- [2] Siehe z. B.: a) S. C. Zimmerman, F. Zeng, *Science* **1996**, *271*, 1095–1098; b) G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules* **1996**, *29*, 646–660; c) S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science* **1997**, *278*, 449–452; d) 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; e) W. T. S. Huck, R. Hulst, P. Timmerman, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *ibid.* **1997**, *109*, 1046–1049 bzw. **1997**, *36*, 1006–1008.
- [3] Eine kürzlich erschienene Übersicht über die Zusammenlagerung von Dendrimeren: F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681–1712.
- [4] Die Idee der elektrostatischen Zusammenlagerung von Dendrimeren wurde vorgestellt in D. A. Tomalia, R. Esfand, *Chem. Ind.* **1997**, *11*, 416–417.
- [5] C. J. Howker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7642.
- [6] R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3978–3979.
- [7] Diese Annahme beruht auf einem vierstufigen Aryletherdendrimer-Porphyrin-Modell mit peripheren Methoxygruppen: Y. Tomoyose, D.-L. Jiang, R.-H. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horie, E. Yashima, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5236–5238.
- [8] 32[–]DPH₂ und 32[+]DPZn sind bei 500 nm durchlässig.
- [9] a) H. Forastieri, K. C. Ingham, *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 10546–10550; b) A. Jonas, *Biochim. Biophys. Acta* **1975**, *393*, 471–482.
- [10] 32[–]DPZn und 32[+]DPZn sind bei 520 nm durchlässig.
- [11] Die Zunahme von *P* bei der Titration von 32[–]DPH₂ mit Me₄NCl unter ähnlichen Bedingungen war vernachlässigbar klein ($\Delta P < +0.002$ selbst bei [Me₄NCl]:[32[–]DPH₂] = 8:1).
- [12] Dies ist einfach auf eine Zunahme der Viskosität der Lösung nach Zugabe von 32[–]DPZn zurückzuführen.
- [13] siehe z. B.: a) A. Osuka, N. Tanabe, S. Kawabata, I. Yamazaki, Y. Nishimura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7177–7185; b) C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9635–9644.
- [14] Die unerwünschten Fluoreszenzenbanden infolge der direkten Anregung des Acceptors 32[–]DPH₂ wurden von den Fluoreszenzspektren des gesamten Systems subtrahiert (siehe *Experimentelles*).
- [15] Eindeutig charakterisiert durch NMR-, UV/Vis- und MALDI-TOF-MS-Messungen.^[6]
- [16] K. Saigo, M. Usui, K. Kikuchi, E. Shimada, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1863–1866.