

Fritz Vögtle, Gabriele Richardt,
Nicole Werner

Dendritische Moleküle

Konzepte, Synthesen,
Eigenschaften, Anwendungen



Teubner

Teubner Studienbücher Chemie

Fritz Vögtle, Gabriele Richardt, Nicole Werner

Dendritische Moleküle

Teubner Studienbücher Chemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. rer. nat. Christoph Elschenbroich, Marburg

Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Friedrich Hensel, Marburg

Prof. Dr. phil. Henning Hopf, Braunschweig

Die Studienbücher der Reihe Chemie sollen in Form einzelner Bausteine grundlegende und weiterführende Themen aus allen Gebieten der Chemie umfassen. Sie streben nicht die Breite eines Lehrbuchs oder einer umfangreichen Monographie an, sondern sollen den Studenten der Chemie – aber auch den bereits im Berufsleben stehenden Chemiker – kompetent in aktuelle und sich in rascher Entwicklung befindende Gebiete der Chemie einführen. Die Bücher sind zum Gebrauch neben der Vorlesung, aber auch anstelle von Vorlesungen geeignet. Es wird angestrebt, im Laufe der Zeit alle Bereiche der Chemie in derartigen Lehrbüchern vorzustellen. Die Reihe richtet sie auch an Studenten anderer Naturwissenschaften, die an einer exemplarischen Darstellung der Chemie interessiert sind.

Fritz Vögtle, Gabriele Richardt, Nicole Werner

Dendritische Moleküle

**Konzepte, Synthesen,
Eigenschaften, Anwendungen**



Teubner

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Prof. Dr. Fritz Vögtle

Studium der Chemie und Medizin in Freiburg und Heidelberg; 1965 Promotion bei Prof. Dr. Dr. Heinz Staab in Heidelberg; nach der Habilitation 1969 Professur in Würzburg; seit 1975 Lehrstuhlinhaber für das Fach Organische Chemie am Kekulé-Institut der Universität Bonn; Autor von in mehrere Fremdsprachen, darunter Chinesisch und Japanisch, übersetzten Büchern („Supramolekulare Chemie“, „Reizvolle Moleküle in der Organischen Chemie“ und andere); Forschung im Bereich der Supramolekularen Chemie, Dendrimere, Molekulare Knoten, Gelatoren, Topologische Chiralität, Pyrolyse, Umlagerungen; Literaturpreis des Fonds der Chemischen Industrie, Lise Meitner-Alexander von Humboldt-Preis (Israel), IBC-Award for Macrocyclic Chemistry (USA), Ehrendoktorwürde der Universität Jyväskylä (Finnland), Adolf von Baeyer-Gedenkmünze der GDCh.

Dr. Gabriele Richardt

Studium der Chemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn; Promotion am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie bei Prof. Dr. H. Wamhoff auf dem Gebiet der Nukleosid-Chemie; von 2002 bis Ende 2006 wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Vögtle mit Schwerpunkt wissenschaftliche Betreuung von EU-Projekten; seit 2007 wissenschaftliche Angestellte an der Universität Bonn in der Polymerforschungsgruppe von Prof. Dr. S. Höger.

Dr. Nicole Werner

Studium der Chemie und Biologie in Bonn, 1999 Diplom in Chemie, von 2001 bis 2004 Graduiertenkolleg-Stipendiatin, Promotion 2004 bei Prof. Dr. F. Vögtle auf dem Gebiet dendritischer Moleküle, von 2004 bis 2006 Assistentin am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn; seit 2006 Referendarin für Sek. II am Gymnasium für die Fächer Chemie und Physik.

1. Auflage Juni 2007

Alle Rechte vorbehalten

© B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2007

Der B.G. Teubner Verlag ist ein Unternehmen von Springer Science+Business Media.

www.teubner.de



Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Umschlaggestaltung: Ulrike Weigel, www.CorporateDesignGroup.de

Druck und buchbinderische Verarbeitung: Strauss Offsetdruck, Mörlenbach

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Printed in Germany

ISBN 978-3-8351-0116-6

Vorwort

Die Idee zu diesem Studienbuch wurde während eines von der „Leopoldina Akademie der Wissenschaften“ in der Universität Heidelberg im März 2005 von *Prof. L. Gade* ausgerichteten Symposiums geboren. Sein Titel „Dendrimers: Platform for Chemical Functionality“ verdeutlicht den inzwischen erreichten Stellenwert dieses Molekültyps.

Dass dendritische Moleküle eines der aktiv beforschten Gebiete der modernen Chemie geworden sind, spiegeln abgesehen von regelmäßigen internationalen Dendrimer-Symposien auch die zahlreichen Originalveröffentlichungen und Übersichten hohen Niveaus zu allen Aspekten der Dendrimer-Chemie wider. Obwohl sich die Vielzahl der bisherigen Erkenntnisse und Erfolge in umfangreichen speziellen Werken niedergeschlagen hat, fehlt bisher ein kompaktes Buch aus einem Guss, das zudem die inzwischen angefallenen Forschungsergebnisse berücksichtigt.

Professor Elschenbroich regte bei obiger Gelegenheit an, diesen Mangel durch ein Teubner-Studienbuch zu beheben und die Dendrimer-Chemie damit auch der Lehre besser zugänglich zu machen. In der Tat hat dieses Gebiet an verschiedenen Universitäten in Vorlesungen, Seminaren und Praktika zunehmend Eingang gefunden. Da in Bonn die Voraussetzungen gegeben waren, dieses Vorhaben umzusetzen, entstand der Plan, ein einführendes und verständliches Studienbuch zu schreiben, das die wichtigsten Ideen, Konzepte, Strategien, Errungenschaften und Anwendungen der Dendrimer-Chemie im Überblick, graphisch aufbereitet, zu einem vernünftigen Preis bieten könnte. Dabei sollte auch aus heutiger Sicht auf in Praxis und Forschung wichtige Probleme der Reinheit, Perfektheit, das Verhältnis zu hochverzweigten Polymeren und auf bisher nicht vollständig geklärte Fragen der Definition und Nomenklatur eingegangen werden.

In den Kapiteln zur Synthese, Charakterisierung und Analytik werden viele Bereiche der Chemie gestreift und fachübergreifend Verbindungen zur Polymerchemie, anorganischen und physikalischen Chemie und Physik geknüpft. Das Buch macht auch in anderen Abschnitten deutlich, dass die dendritischen Moleküle keineswegs auf die organische Chemie begrenzt sind, sondern weit in die Supramolekulare Chemie bis in die Lebenswissenschaften und Medizin hineinreichen und wegen ihrer Nanometer-Dimension und -Funktion in der Materialforschung (Grenzflächen, Photonik, molekulare Elektronik) erste Anwendungen gefunden haben.

Das so entstandene Buch ist das erste über Dendrimere in deutscher Sprache überhaupt, aus der Feder einer Pioniergruppe. Es soll zugleich Einführung und Lehrbuch sein: Einerseits wurde versucht, mit anschaulichen Formeln, Schemata und Bildern in die einzelnen Kapitel und Abschnitte einzuleiten, Zusammenhänge verständlich zu erläutern und mit reichlich Literatur zu belegen, andererseits wurden besonders wichtig erscheinende Resultate und Neuerungen ausführlich beschrieben und zum tieferen Eindringen (etwa zum Ausarbeiten von Seminaren) mit neuester Literatur und Nomenklatur versehen. Bei den Literaturziten – alle mit Anfangs- und Endzahlen – sind dementsprechend Monographien und Übersichtsartikel in bekannteren Zeitschriften angegeben und als solche deklariert. Für Forschung und Lehre wurde zusätzlich speziellere Literatur zu allen Themen zitiert.

Der Band enthält erstmals eine Zusammenstellung „Dendritischer Effekte“ und der Röntgen-Kristallstrukturanalysen jeweiliger Generationen.

Bei zusammengesetzten vielsilbigen Worten, die zudem chemische Fachbegriffe enthalten, haben wir an vernünftig erscheinender Stelle einen Trennungsstrich gesetzt, auch wenn sich so Abweichungen von der üblichen Rechtschreibung ergeben können. Der guten Lesbarkeit und dem raschen Verständnis wurde dabei Vorrang eingeräumt (Beispiele: Adamantyl-Endgruppen, Polyurethan-Lacke, Kohlenhydrat-Analoga, Schaumstoff-Formulierung, Dendrimermolekül-Oberfläche, Polynukleotid-Dendrimer; aber: Witterungsbeständigkeit, Automobilherstellung). Anstelle von Ethylen, Styrol, Benzol, Toluol, Naphthalin, Azobenzol haben wir konsequent die international übliche Schreibweise Ethen, Styren, Benzen, Toluol, Naphthalen, Azobenzen verwendet.

Den früheren Mitarbeitern *Dr. J. Friedhofen*, *Dr. J. van Heyst*, *Dr. J. Brüggemann* und *Dr. K. Portner* sind wir für einige graphische Beiträge oder Literaturrecherchen dankbar. *Prof. A. D. Schlüter*, *Prof. R. Haag*, *Prof. U. Lüning* und *Prof. J.-P. Sauvage* sind wir für das Mitteilen unveröffentlichter Ergebnisse dankbar. *Prof. K. H. Dötz* und *Prof. S. Höger* danken wir für die guten Rahmenbedingungen im Kekulé-Institut. Es ist uns ein Anliegen, *Prof. V. Balzani*, *Dr. P. Ceroni* (Bologna), *Prof. L. De Cola* (Münster) und *Prof. F.-G. Klärner* (Essen) für lang andauernde Forschungsk Kooperationen zu danken. Unser Dank gilt nicht zuletzt Frau *U. Blank* und Frau *S. Rabus* für Schreibarbeiten. Dem Fonds der Chemischen Industrie verdanken wir die Unterstützung von Farbbildungen. Dem Teubner-Verlag, insbesondere Herrn *U. Sandten* und Frau *K. Hoffmann*, möchten wir für die unkomplizierte Zusammenarbeit unseren Dank aussprechen.

Wir hoffen, dass diese kritische Sichtung und kompakte Beschreibung der dendritischen Moleküle auf dem derzeitigen Wissensstand für Ausbildung, Lehre, Forschung und Anwendung nützlich sein wird und zur weiteren Entwicklung dieses spannenden und inspirierenden – „vielarmigen und vielfach verzweigten“ – Forschungsgebiets beiträgt.

Fritz Vögtle, Gabriele Richardt, Nicole Werner

Kekulé-Institut der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Bonn, im Frühjahr 2007

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	5
Inhaltsverzeichnis.....	7
1. Einleitung.....	12
1.1 Historie – Kaskaden-Moleküle und Dendrimere	12
1.2 Dendritische Architekturen	17
1.3 Perfektheit, Defekte, Dispersität	25
1.4 Definition und Einteilung dendritischer Moleküle.....	27
1.5 Nomenklatur dendritischer Moleküle.....	28
1.5.1 <i>Newkome</i> -Nomenklatur.....	28
1.5.2 Cascadan-Nomenklatur	30
Literaturverzeichnis und Anmerkungen zu <i>Kapitel 1</i>	35
2. Synthesemethoden für dendritische Moleküle	38
2.1 Divergente Synthese.....	38
2.2 Konvergente Synthese.....	39
2.3 Neuere Synthesemethoden	41
2.3.1 Orthogonale Synthese	41
2.3.2 Konvergente Zweistufenmethode	41
2.3.3 Doppelt-exponentielle Methode.....	42
2.3.4 Hypermonomer-Methode	43
2.3.5 Click-Chemie	44
2.4 Festphasen-Synthese	44
2.5 Koordinations-chemische Synthese	46
2.5.1 Metallkomplex als Kerneinheit	46
2.5.2 Metallkomplexe als Verzweigungseinheit.....	47
2.6 Supramolekulare Synthese	48
2.7 Hyperverzweigte Polymere.....	51
2.8 Dendronisierte lineare Polymere.....	52
2.8.1 Polymer-analoge Methode	52
2.8.2 Makromonomer-Methode	54
2.9 Dendro-Isomere	56
Literaturverzeichnis und Anmerkungen zu <i>Kapitel 2</i>	58

3. Funktionale Dendrimere	62
3.1 Monofunktionale Dendrimere	62
3.1.1 Funktionaler Kern.....	62
3.1.2 Funktionale Peripherie.....	64
3.1.3 Funktionale Einheiten im Dendrimer-Gerüst	67
3.2 Multifunktionale Dendrimere	73
3.2.1 Bifunktionalisierte Molekülperipherie.....	74
3.2.2 Zwei verschiedene funktionale Einheiten in unterschiedlichen Molekülteilen	80
3.2.3 Mehr als zwei verschiedene funktionale Einheiten	82
3.2.4 Übersicht über funktionale Dendrimere und ihre Synthese.....	85
Literaturverzeichnis und Anmerkungen zu <i>Kapitel 3</i>	88
4. Dendrimer-Typen und -Synthesen	92
4.1 Achirale Dendrimere	92
4.1.1 POPAM.....	92
4.1.2 PAMAM	97
4.1.3 POMAM	100
4.1.4 Polylysin-Dendrimere.....	102
4.1.5 Dendritische Kohlenwasserstoffe	105
4.1.6 Kohlenstoff-/Sauerstoff-basierte (und <i>Fréchet</i> -) Dendrimere	116
4.1.7 Porphyrin-basierte Dendrimere	124
4.1.8 Ionische Dendrimere	125
4.1.9 Silizium-basierte Dendrimere	132
4.1.10 Phosphor-basierte Dendrimere	145
4.1.11 Metallo- (und <i>Newkome</i> -) Dendrimere	147
Literaturverzeichnis und Anmerkungen zu <i>Kapitel 4.1</i>	153
4.2 Chirale Dendrimere	159
4.2.1 Klassifizierung chiraler Dendrimere.....	159
4.2.2 Untersuchungen zur Chiralität dendritischer Moleküle.....	161
4.2.3 Dendrimere mit chiralem Kern und achiralem Verzweigungsgerüst	162
4.2.4 Dendrimere mit chiralen Bausteinen als Spacer oder Verzweigungseinheiten.....	171
4.2.5 Chiralität in der Peripherie	173
4.2.6 Chirale Dendrimere für die asymmetrische Katalyse	176
4.2.7 Zur Deutung der Chiralität dendritischer Moleküle	177
Literaturverzeichnis und Anmerkungen zu <i>Kapitel 4.2</i>	182
5. Photophysikalische Eigenschaften dendritischer Moleküle	185

5.1 Lumineszenz und Energietransfer	185
5.1.1 Lumineszenz	185
5.1.2 Energietransfer	188
5.2 Antennen-Effekt und Photoisomerisierung von Dendrimeren	194
5.2.1 Antennen-Effekt	194
5.2.2 Photoisomerisierung.....	204
Literaturverzeichnis und Anmerkungen zu <i>Kapitel 5</i>	209
6. (Spezielle) Chemische Reaktionen dendritischer Moleküle.....	211
6.1 Kovalente chemische Reaktionen	211
6.1.1 Metathese	211
6.1.2 Molekulares Prägen.....	217
6.1.3 Kovalenter Einbau von Funktionalitäten im Inneren dendritischer Moleküle	219
6.2 Supramolekulare (Wirt/Gast-)Wechselwirkungen	220
6.2.1 Nicht-kovalente Modifikation der Peripherie eines Dendrimers.....	220
6.2.2 Selbstorganisation von Dendrimeren	223
6.2.3 Einschluss von Gast-Species in dendritische Wirtmoleküle	224
6.2.4 Dendrimere als Gastmoleküle	234
6.2.5 Dendritische Sperrgruppen (in Rotaxanen).....	237
6.3 Dendritische Effekte.....	240
6.3.1 Dendritischer Effekt beim Einschluss von Gästen	240
6.3.2 Dendritische Effekte in der Katalyse.....	241
6.3.3 Dendritische Effekte bei elektrochemischen Eigenschaften	260
6.3.4 Zusammenfassung zum <i>Dendritischen Effekt</i>	265
Literaturverzeichnis und Anmerkungen zu <i>Kapitel 6</i>	266
7. Charakterisierung und Analytik	271
7.1 Chromatographie.....	271
7.1.1 Flüssigchromatographie	271
7.1.2 Gelpermeations-Chromatographie	275
7.2. Gel-Elektrophorese	277
7.3 NMR-Spektroskopie	278
7.3.1 (<i>ID</i>)-NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	279
7.3.2 Mehrdimensionale NMR-Spektroskopie in der Dendrimer-Forschung	280
7.3.3 Diffusions-NMR-Spektroskopie	280
7.3.4 Dynamische-NMR-Spektroskopie	281
7.4 Massenspektrometrie.....	281

7.4.1 Sanfte Ionisationsmethoden: <i>MALDI</i> und <i>ESI</i>	282
7.5 Röntgen-Kristallstrukturanalyse	284
7.6 Kleinwinkelstreuung.....	284
7.6.1 Prinzip der Kleinwinkelstreuung.....	285
7.6.2 Leistungsfähigkeit der Kleinwinkelstreuung.....	285
7.6.3 Strukturanalyse gelöster Dendrimere mit <i>SANS</i> und <i>SAXS</i>	286
7.7 Rastersonden-Mikroskopie.....	288
7.7.1 <i>STM</i> und <i>AFM</i>	289
7.8 Transmissions-Elektronenmikroskopie	292
7.8.1 <i>TEM</i>	292
7.9 Chiroptische Messmethoden.....	294
7.9.1 Optische Rotationsdispersion und Circulardichroismus.....	294
7.10 Zusammenfassung	298
Literaturverzeichnis und Anmerkungen zu <i>Kapitel 7</i>	301
8. Spezielle Eigenschaften und Anwendungspotenziale.....	306
8.1 Einleitung	306
8.2 Katalyse, Membrantechnik	307
8.2.1 Dendrimere als Träger für Katalysatoren	308
8.2.2 Katalytische Dendrimere für Membranreaktoren	309
8.2.3 Dendrimere in der enantioselektiven Katalyse	310
8.2.4 Dendrimere als Phasentransfer-Katalysatoren.....	311
8.3 Pigmente, Klebstoffe, Additive in Chemiewerkstoffen	311
8.3.1 Dendrimere als Additive.....	311
8.3.2 Dendritische Polymere für Druckerfarben.....	312
8.3.3 Dendritische Polymere für Lacke	312
8.3.4 Dendritische Polymere als Additive in der Schaumstoff-Formulierung.....	312
8.3.5 Netzwerk-Vorstufen für Kunststoffe.....	312
8.3.6 Dendrimere als Nanokapseln für Farbstoffe und für Molekulares Prägen	313
8.4 Dendrimere für Displays und (Opto-)Elektronik.....	315
8.4.1 Flüssigkristalline Dendrimere.....	316
8.5 Biomimetik, Sensorik, Diagnostik (Fluoreszenz).....	317
8.5.1 Protein-Dendrimere	317
8.5.2 Glycomimetika	319
8.5.3 Dendrimere in der Sensorik.....	320
8.6 Dendrimere in der Medizinischen Diagnostik.....	328

8.6.1 Magnetresonanz-Imaging (MRI)-Verfahren	328
8.6.2 DNS-Dendrimere als Biosensoren für die DNS-Hybridisierung	330
8.7 Medizinische Anwendungen	330
8.7.1 Dendrimere als Transportsysteme für Cytostatika	330
8.7.2 Gentherapie	332
8.7.3 Photodynamische Therapie	333
8.7.4 Dendrimere als Präventionsmittel gegen HIV	334
8.7.5 Organ- und Gewebe-Züchtung	335
8.7.6 Borneutronen-Einfangtherapie	336
8.8 Dendrimere in der Nanotechnologie	337
8.8.1 Photoschaltbare Dendrimere	337
8.8.2 Dendrimere als Schleusen	338
8.8.3 Dendrimere als Nanoröhren	339
8.8.4 Dendritische Polymere als Template	341
Literaturverzeichnis und Anmerkungen zu <i>Kapitel 8</i>	343
Ausblick	348
Personenverzeichnis	350
Sachverzeichnis	352

1. Einleitung

1.1 Historie – Kaskaden-Moleküle und Dendrimere

Als erste konkrete Vertreter sich immer von neuem verzweigender Verbindungen beschrieben *Vögtle et al.*^[1] 1978 eine Serie von synthetischen „Kaskaden-Molekülen“.^[2-4] Via „Kaskaden-Synthese“ wurden dabei, ausgehend von diversen primären Mono- und Diaminen, Verlängerungs-Einheiten (Spacer) mit Propylenamin-Struktur angeheftet, deren N-Atome – bei jedem repetitiven Folgeschritt^[5] – als 1→2-Verzweigungsstellen dienten (eine Bindung verzweigt sich formal in zwei neue).

Konkret führte im einfachsten Fall die Umsetzung eines primären *Mono*-Amins über eine zweifache *Michael*-Reaktion mit Acrylnitril (Bis-Cyanoethylierung) zum *Dinitril* (**Bild 1-1**). Anschließende Reduktion beider Nitril-Funktionen – durch Hydrierung mit Natriumborhydrid in Gegenwart von Cobalt(II)-Ionen – ergab das entsprechende endständige *Diamin*. Durch Wiederholung (Repetition, Iteration) dieser Synthesesequenz, bestehend aus *Michael*-Addition und nachfolgender Reduktion, gelangte man erstmals – und hinsichtlich der Struktur variabel – zu regelmäßig verzweigten vielarmigen Molekülen.

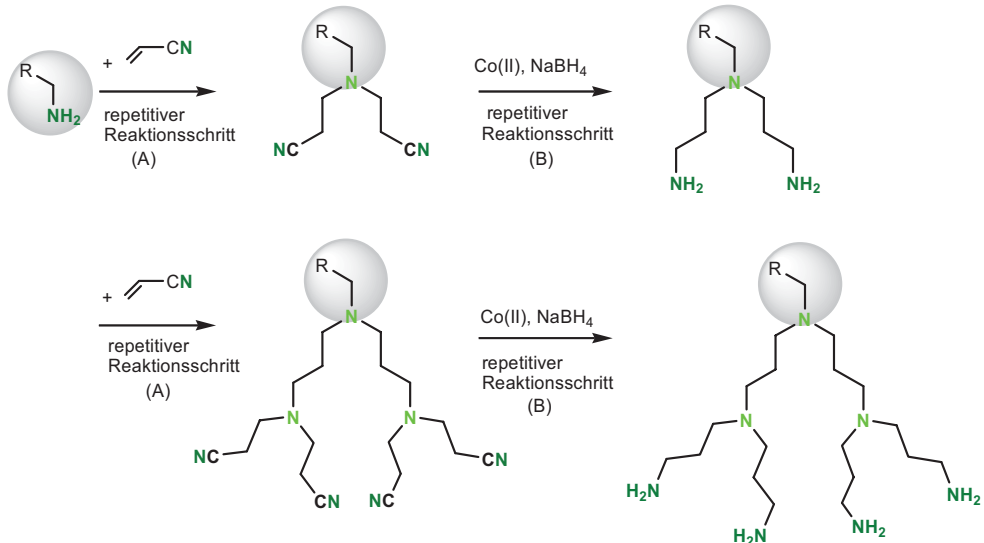


Bild 1-1 Erste Synthese von Kaskaden-Molekülen (nach *Vögtle et al.*)

Von demselben Arbeitskreis waren bereits einige Jahre zuvor (1974) vielarmige, wenn auch nicht verzweigte Moleküle als „Krakenmoleküle“ (*octopus molecules*) publiziert worden,^[6] deren gleichfalls zahlreiche Arme zur Komplexierung von Metall-Ionen genutzt wurden (**Bild**

1-2). Diese Krakenmoleküle können als Vorläufer der Stickstoff-haltigen Propylenamin-Kaskaden-Moleküle angesehen werden, da sie die Nützlichkeit vieler benachbarter funktioneller Arme – wie sie durch Verzweigungen noch stärker erreichbar sind – zum Beispiel für Wirt-Gast-Wechselwirkungen, bereits demonstrierten.^[6]

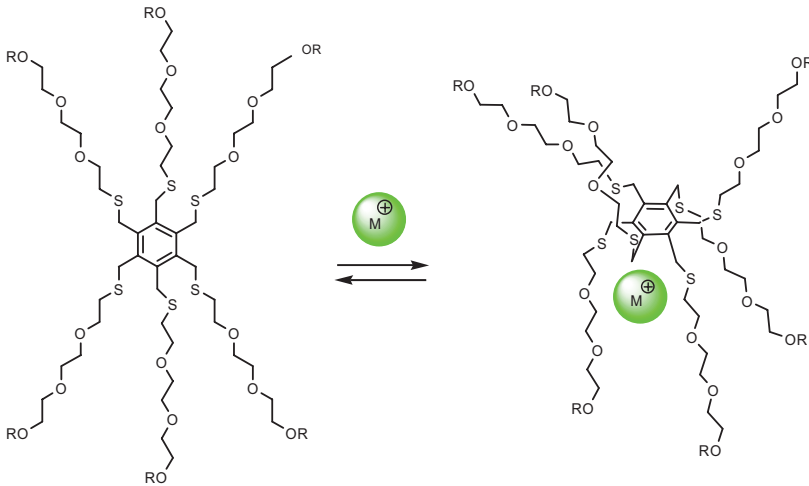


Bild 1-2 Krakenmolekül (links): Wirt-Gast-Wechselwirkung mit Metall-Ionen (schematisch; nach *Vögtle, Weber*)

Die Weiterentwicklung hochverzweigter (kaskadenartiger, dendritischer) Moleküle verlief anfangs über viele Jahre schleppend, was wohl auf die damaligen synthetischen und analytischen Schwierigkeiten mit dieser an der Grenze zwischen den nieder- und hochmolekularen Verbindungen liegenden Spezies zurückzuführen ist.

Denkewalter et al. beschrieben 1981 in Patenten einen Zugang zu Polylysin-Dendrimeren (**Bild 1-3**) via divergenter Synthese (s. *Kapitel 2.1*).^[7]

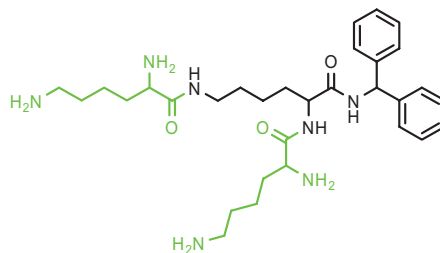


Bild 1-3 Polylysin-Dendrimere (nach *Denkewalter et al.*); die zwei peripheren der drei Lysin-Einheiten sind grün gekennzeichnet

Maciejewski entwickelte 1982 ein Konzept der dichtesten Packung von kaskadenartig aufgebauten Polymeren.^[8] *De Gennes* (Nobelpreis für Physik 1991) und *Hervet* zeigten 1983 in statistischen Betrachtungen Grenzfaktoren (*starburst-limited generation*) beim Wachstum verzweigter Moleküle auf, wobei sie den Einfluss sterischer Hinderung berücksichtigten.^[9] Weitere statistische Modell-Berechnungen wurden mit der „Kaskaden-Theorie“ kombiniert.^[10] Nach *de Gennes* werden hochverzweigte Moleküle zur „weichen Materie“ gezählt.^[11]

Tomalia entwickelte 1985 verzweigte Poly(amidoamine) (PAMAM), die er auch „Starburst-Dendrimere“ (**Bild 1-4**) nannte und propagierte allgemein den Namen „Dendrimer“ (von griech. *dendron* = Baum und *meros* = Teil).^[12] Der Aufbau wurde analog zur ersten Kaskaden-Synthese gleichfalls über eine *Michael-Addition* (von Methylacrylat an Ammoniak) durchgeführt. Der resultierende Ester wurde mit überschüssigem Ethylendiamin zum primären Triamin umgewandelt. Wiederholung der Reaktionsabfolge (Iteration) analog der Kaskaden-Synthese ließ Dendrimere bis zur zehnten Generation entstehen – mit abnehmender Rein- und Perfektheit (siehe *Abschnitt 1.3*). Die einzelnen Ester-Stufen bezeichnete *Tomalia* als halbe Generationen (0.5, 1.5, 2.5).^[13]

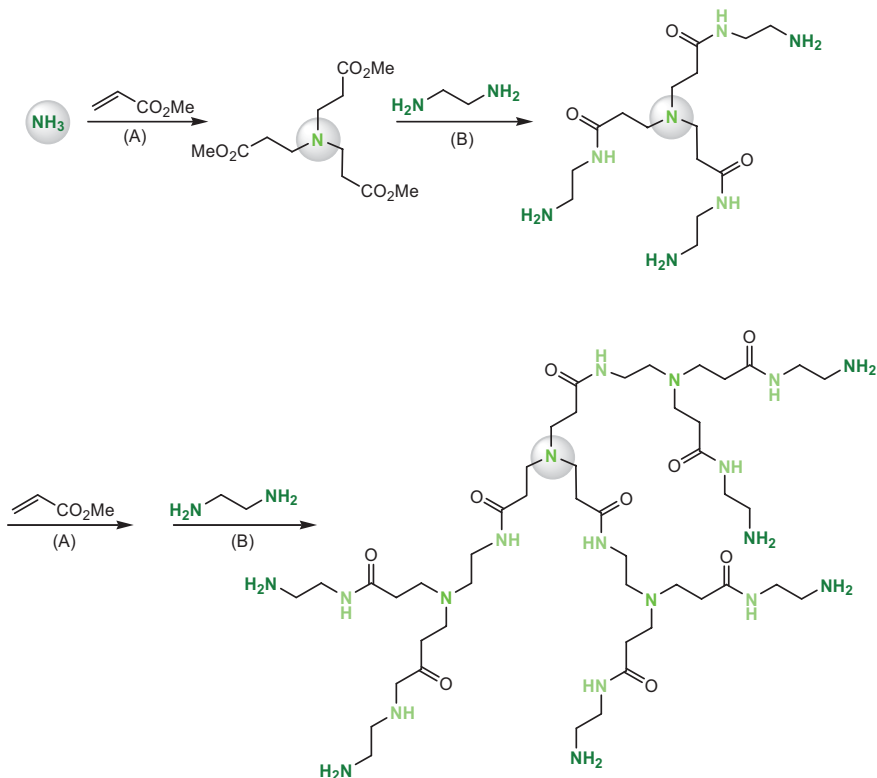


Bild 1-4 Synthese von Poly(amidoamin)-Dendrimeren (PAMAM; nach *Tomalia et al.*)