

1. EINLEITUNG

Die Entwicklung von Dendrimeren, also strukturperfekten verzweigten Makromolekülen mit Dimensionen im Nanometerbereich, ist ein hochaktuelles Gebiet der präparativen Organischen und Makromolekularen Chemie.¹ Das zeigt sich an der exponentiell steigenden Zahl von Publikationen in diesem Bereich in den letzten beiden Jahrzehnten.²

Der Begriff Dendrimer ist abgeleitet von dendritisch (gr.-nlat.: verästelt, verzweigt) und meros (gr.: Teil) und bezeichnet somit eine baumartige, sich regelmäßig verzweigende Struktur (Abb. 1, Mitte). Dendrimere bestehen aus einem multifunktionellen Kernmolekül und mehreren über einen sog. *focal point* kovalent gebundenen Ästen, die als Dendrite oder Dendren bezeichnet werden. Die Anzahl der Verzweigungen entspricht der Generation des Dendrons bzw. des Dendrimers. Daraus ergibt sich, daß ein Dendrimer, bestehend aus Ästen der zweiten Generation (= G2-Dendren) und dem Kernmolekül, ein solches der dritten Generation (= G3-Dendrimer) ist. Die meisten Dendrimere besitzen Verzweigungseinheiten mit einer Verzweigungsmultiplizität von 2. Das bedeutet etwa eine Verdoppelung der Molekülmasse pro Generation.

Dendrimere werden über iterative Verfahren dargestellt.³ Der erste, der diese Konzepte zum Aufbau von dendritischen Strukturen nutzte, war 1978 Vögtle mit der Synthese eines Propylamin-Dendrimers der 2. Generation,⁴ gefolgt von Veröffentlichungen von Tomalia⁵ und Newkome⁶ aus dem Jahr 1985.

Grundsätzlich sind zwei Strategien des repetitiven Aufbaus von Dendrimeren denkbar: die divergente und die konvergente (Abb. 1).

¹ (a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules - Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; (b) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681-1712; (c) A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665-1688; (d) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934-955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 885-905; (e) *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*, *Dendrimers I*; **2000**, *210*, *Dendrimers II*; **2001**, *212*, *Dendrimers III*; (f) C. Hawker, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *147*, 113-160; (g) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons - Concepts, Syntheses, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

² D. N. Reinhoudt, J. F. Stoddart, R. Ungaro, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1349-1351.

³ Das Konzept des iterativen Aufbaus von großen Molekülen geht u. a. auf Merrifield, Lehn, Cram und Whiting zurück. Vgl. z. B.: R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149-2154; J.-M. Lehn, *Structure and Bonding*, Springer, New York, **1973**, *16*, S. 1-69; D. J. Cram und zwölf weitere Autoren, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *43*, 327-349; G. M. Brooke, S. Burnett, S. Mohammed, D. Procter, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1996**, 1635-1645.

⁴ E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155-158.

⁵ D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117-132.

⁶ G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003-2004.

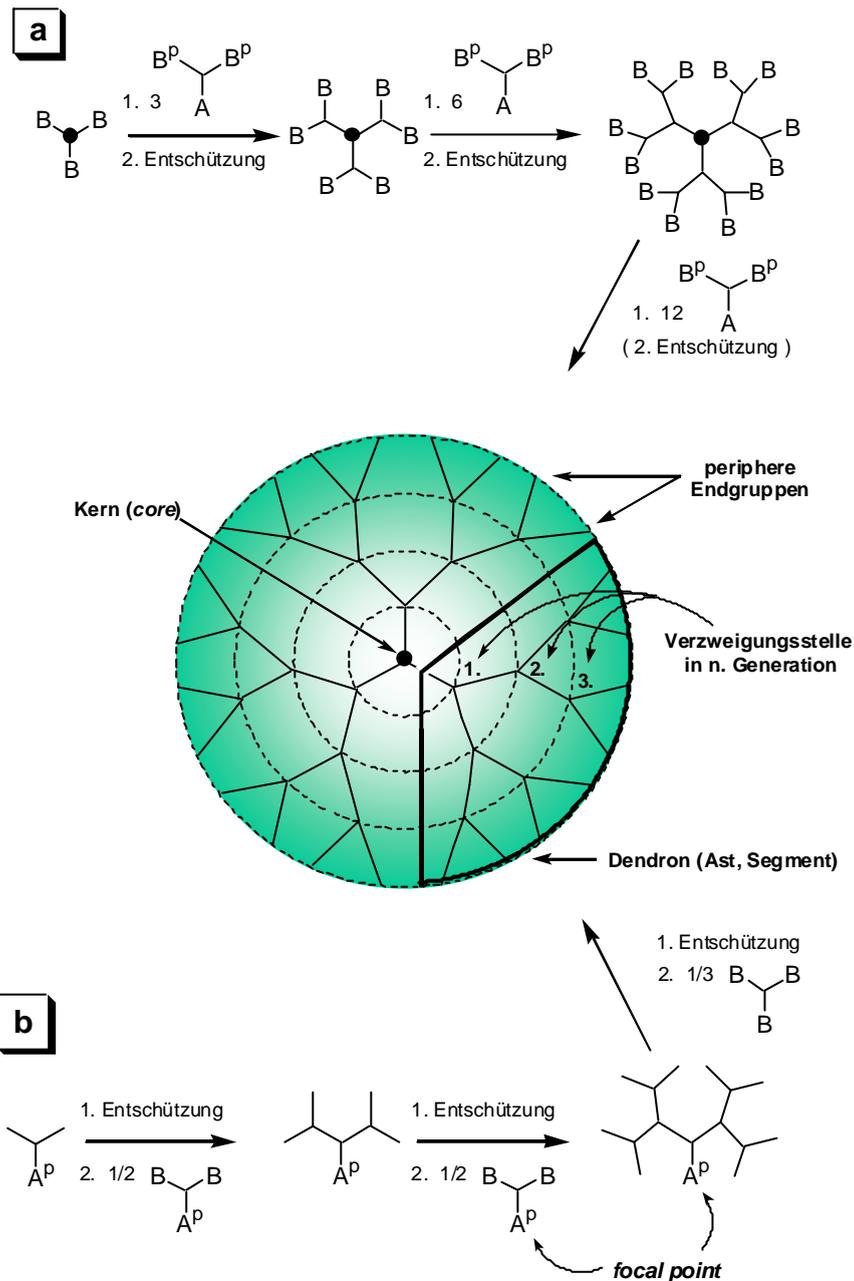


Abb. 1: Grundstruktur eines sphärischen Dendrimers (Mitte) und schematische Darstellung des (a) divergenten und des (b) konvergenten Aufbaus. (A, B: Funktionalitäten, die miteinander reagieren können; p: *protected*, also geschützt)

Die *divergente* Methode geht auf Arbeiten von Tomalia,^{5,7} Newkome⁶ und Meijer⁸ zurück (Abb. 1, 2). Hierbei wird die Zielstruktur von innen nach außen, meist über eine Bindungsknüpfungs-/Aktivierungs-Sequenz ausgehend von einem multifunktionalen Kernmolekül, aufgebaut. Dabei erhöht sich die Zahl der umzusetzenden Funktionalitäten mit jeder

⁷ D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119-157; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 113.

⁸ E. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1370-1372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1308-1311.

Generation exponentiell mit M^n (M = Verzweigungsmultiplizität,⁹ n = Generation). Daraus ergibt sich der Nachteil dieser Methode: Die Verknüpfung muß in jedem Schritt quantitativ ablaufen, da sich Material mit Strukturdefekten präparativ, insbesondere bei großen Molmassen, nicht von fehlerstellenfreien, „perfekten“ Dendrimeren abtrennen läßt. Dies führt in höheren Generationen unweigerlich zu einer Molmassenverteilung, was für einige Anwendungen aber hingenommen wird. Vorteile sind die erzielbaren hohen Molmassen (bis zu 10^6 Da) und die mit bis zu 10 Generationen einhergehende große Anzahl von funktionellen Gruppen in der Peripherie (bspw. $2^{10} = 1024$ Endgruppen in einem strukturperfekten, und so nicht existentem Dendrimer der 10. Generation mit $M = 2$). Die käuflichen PAMAM- (Polyamidoamine-) und PPI- (Polypropylenimin-) Dendrimere sind die am intensivsten untersuchten Vertreter (Abb. 2a,b).

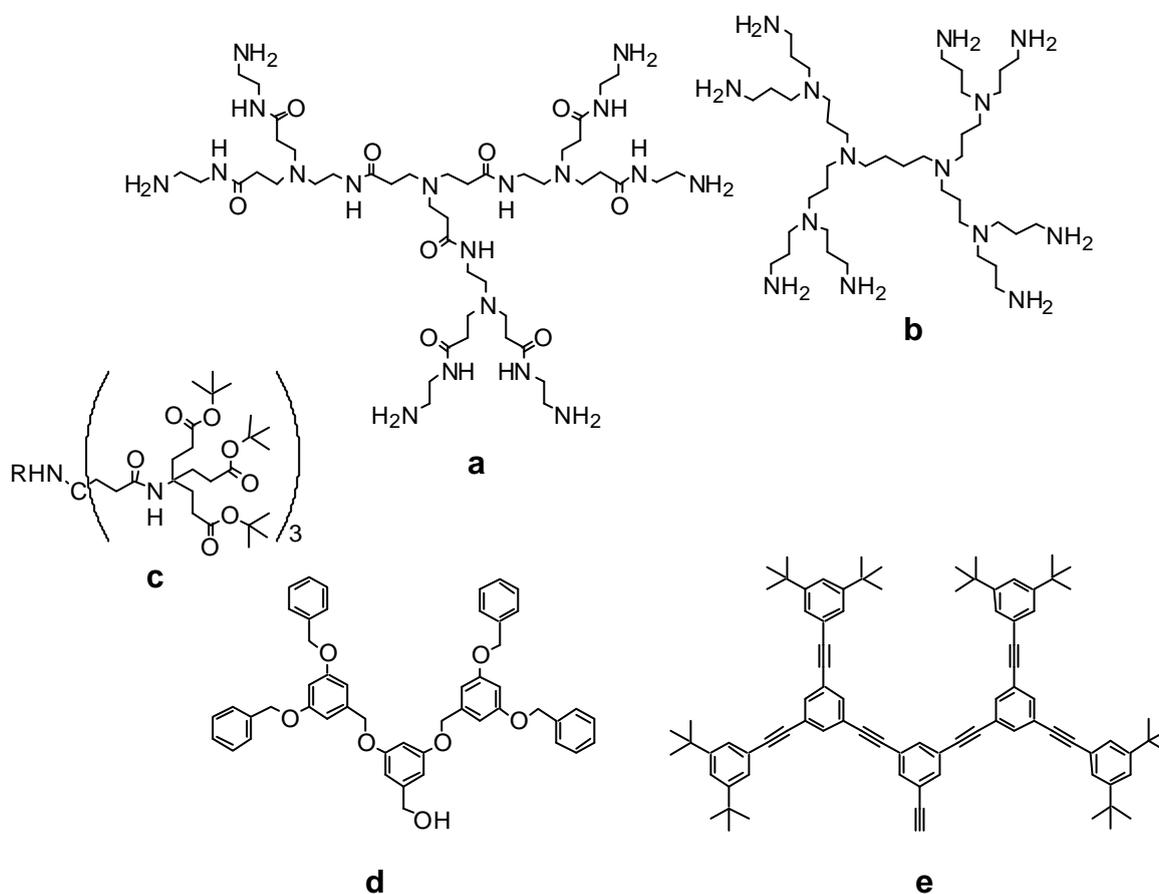


Abb. 2: Einige Strukturtypen. (a) Tomalias PAMAM, (b) Meijers PPI, (c) nach Newkome, (d) nach Fréchet und (e) nach Moore.

⁹ Als Verzweigungsmultiplizität ist hier die Zahl der Substituenten B einer Verzweigungseinheit zu verstehen (vgl. Abb. 1).

Die *konvergente* Strategie ist eng verbunden mit Arbeiten von *Fréchet* und *Hawker*¹⁰ sowie *Moore*¹¹ (Abb. 1, 2). Die Synthese der Dendren verläuft, meist über eine Aktivierungs-/Bindungsknüpfungs-Sequenz, von der Peripherie ausgehend in Richtung des focal points. Dabei ändert sich die Zahl der zu knüpfenden Bindungen pro Generation nicht. Die daraus resultierenden Größenunterschiede von perfekten und mit Fehlstellen behafteten Dendren vereinfachen die Aufreinigung erheblich. Die so gebildeten Monodendren werden dann in einem letzten Schritt mit einem Kern zu einem Dendrimer verbunden.¹² Nach dieser Methode werden Dendrimere bis zur maximal 6. Generation erhalten, da der focal point zunehmend vom Dendron eingehüllt und die Diffusion des Monomers zum Reaktionsort behindert wird.

Darüberhinaus wurden einige weitere Strategien zum Aufbau von Dendrimern entwickelt, z. T. um die vielstufige Synthese zu verkürzen oder zu vereinfachen, aber auch um eine größere Strukturvariation zu erreichen (Abb. 3). Im *double stage*-Prozeß werden kleine Dendren über ihren focal point mit der Peripherie eines kleinen Dendrimers verbunden.¹³ Die Gesamtstufenzahl zu einem solchen größeren Dendrimer ist aber die gleiche wie bei der schrittweisen Synthese. Eine Verbesserung stellt das *doppelt exponentielle Wachstum* dar.¹⁴ Hier erfolgt die Synthese bidirektional in Richtung der Peripherie und des focal points. Diese Methode verkürzt bspw. den Weg zu einem G4-Dendron vom Fréchet-Typ um eine Stufe von acht auf sieben, verglichen mit dem schrittweisen Aufbau. Durch Verwendung von *hypermonomers*,¹⁵ also Monomeren mit erhöhter Verzweigungsmultiplizität wie AB₄ oder AB₈ gegenüber den meist verwendeten AB₂- oder AB₃-Typen, erhöht sich zwar schnell die Anzahl der peripheren Gruppen, aber die Zahl der Syntheseschritte pro Generation bleibt unverändert. Schließlich wurde noch die sog. *orthogonale Kupplungsstrategie* entwickelt.^{16,17} Das Monomer enthält hier zwei komplementäre Funktionalitäten, von denen zur Bindungsknüpfung eine *in situ* aktiviert werden muß. Dies erzeugt Nebenprodukte, die die Reinigung

¹⁰ (a) C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010-1013; (b) C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.

¹¹ Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 261-264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 246-248.

¹² Dabei kann es sich um „punktförmige“ oder polymere, also eindimensionale Kerne handeln. Zu dendronisierten Polymeren: A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 860-880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 864-883.

¹³ z. B. (a) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252-4261; (b) T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1018-1025; (c) Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537-4550.

¹⁴ z. B. (a) T. Kawaguchi, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2159-2165; (b) R. Klopsch, P. Franke, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1330-1334.

¹⁵ z. B. (a) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 123-126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 82; (b) S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7474-7484.

¹⁶ z. B. (a) R. Spindler, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 913-918.

¹⁷ Orthogonal bedeutet hier, daß eine Funktionalität gegenüber den Kupplungsbedingungen invariant ist, für eine folgende Reaktion aber *in situ* aktiviert werden kann.

erschweren können, jedoch wird mit *jeder* isolierten Stufe eine neue Generation erhalten.¹⁸

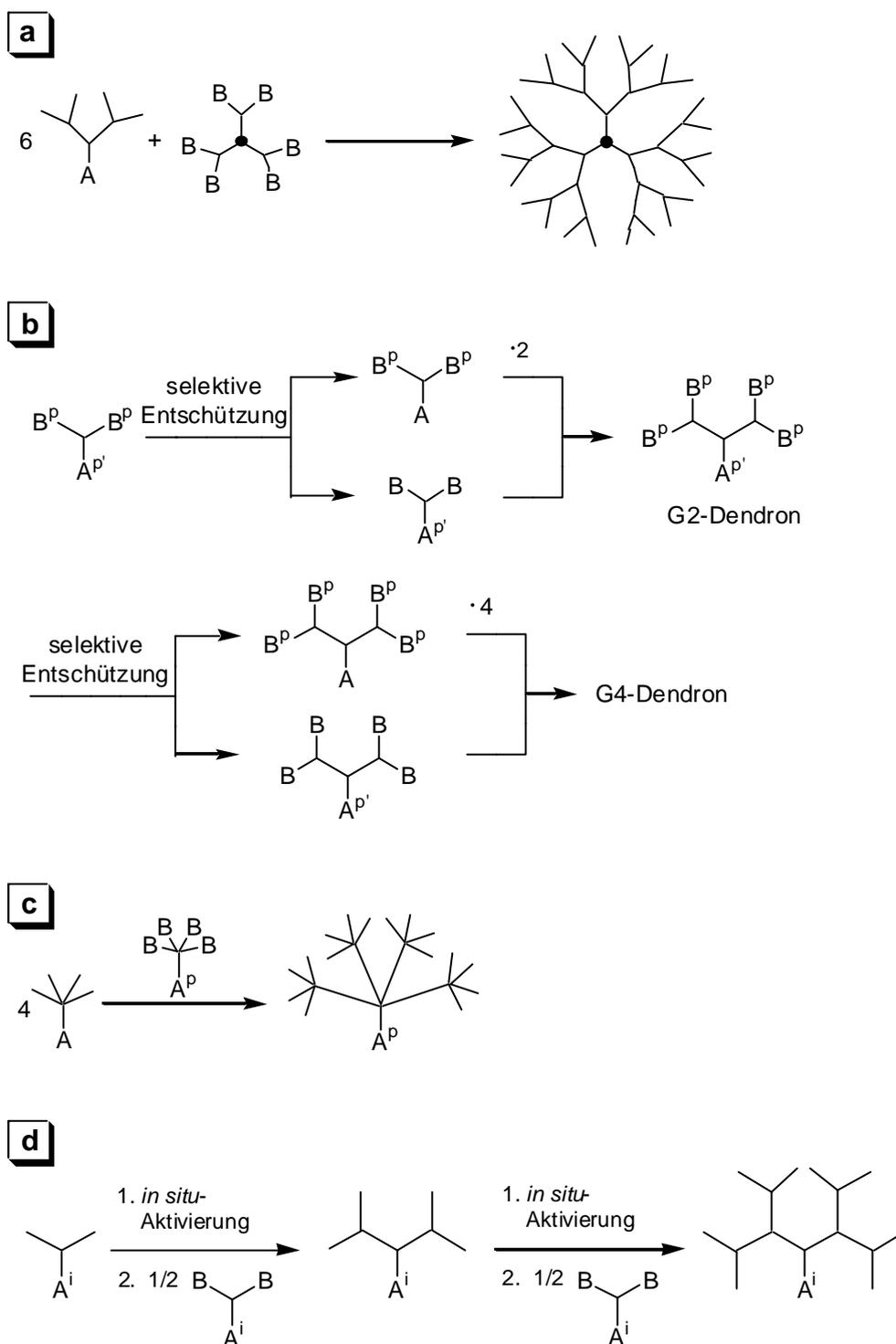


Abb. 3: Weitere Konzepte zum Aufbau von Dendrimeren. (a) *Double stage*-Prozeß, (b) doppelt-exponentiell, (c) über *hypermonomers*, (d) orthogonale Verknüpfung. (A, B: reaktive Gruppen; p: *protected*, also geschützt; i: inaktiv)

¹⁸ Jüngst wurde von einer Eintopf-Synthese eines weitgehend defektstellenfreien G4-Dendrons berichtet: L. Brauge, G. Magro, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6698-6699 und 8446.

Ein weiterer Weg, mit viel geringerem synthetischen Aufwand zu hochverzweigten Makromolekülen zu kommen, wurde insbesondere in industriellen Forschungsprojekten entwickelt. Dieser geht allerdings zu Lasten einer einheitlichen Struktur: polydisperse, hochverzweigte Polymere oder *hyperbranched polymers* wurden in den letzten Jahren verstärkt als preisgünstige Alternative zu monodispersen Dendrimeren untersucht (Abb. 4).¹⁹ Ausgehend von AB₂- oder AB₃-Monomeren wird in einer Eintopf-Polykondensationsreaktion z. T. sehr hochmolekulares und hochverzweigtes Material erhalten.²⁰ Dieses stellt in gewisser Weise den Übergang zwischen linearen, unverzweigten Polymeren und vollständig verzweigten Dendrimeren dar. Für Anwendungen, die sich die hohe Zahl an funktionellen Gruppen zu Nutze machen - einhergehend mit einem hohen Molekulargewicht und einer bestimmten Viskosität -, stellen diese Polymere eine attraktive Alternative zu Dendrimeren dar, nicht jedoch wenn die gewünschten Eigenschaften von der sphärischen, „perfekten“ Struktur abhängen.

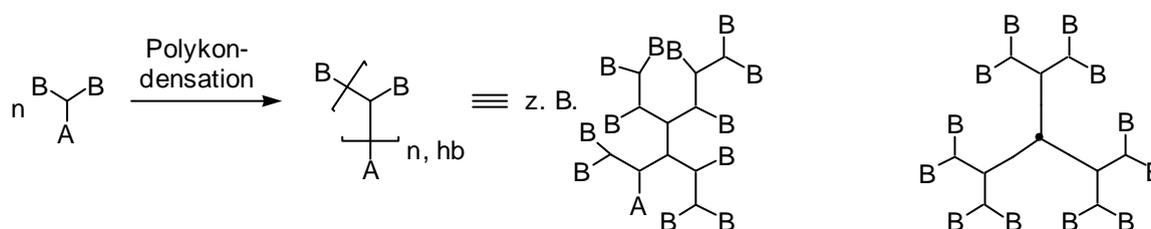


Abb. 4: Synthesekonzept für *hyperbranched polymers*. Zum Vergleich ein Dendrimer mit der gleichen Anzahl B-Funktionen in der Peripherie (rechts). (hb: *hyperbranched*, hochverzweigt²¹)

War zunächst wohl die ansprechende Ästhetik, die hohe Symmetrie und die Monodispersität von Dendrimeren Triebkraft für umfangreiche Forschungsarbeit, so kann man in den letzten Jahren verstärkt verfolgen, wie das Interesse von der „bloßen“ Synthese und Charakterisierung auf die Untersuchung der Materialeigenschaften übergeht. Als Beispiele seien hier elektrooptische²² und flüssigkristalline²³ Eigenschaften und die Eignung als Trägersubstanz für Katalysatoren²⁴ genannt, aber auch Dendrimere, die als abgeschirmter Reaktionsraum für katalytische Umsetzungen dienen, sind beschrieben.^{24,25} Die Nachahmung der Funktion des

¹⁹ (a) B. I. Voit, *Acta Polymer.* **1995**, *46*, 87-99; (b) A. Hult, M. Johansson, E. Malmstöm, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *143*, 1-34.

²⁰ Die erste theoretische Behandlung von AB₂-Polykondensationen geht auf Flory zurück: P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718-2723.

²¹ *hb* drückt aus, daß es sich um eine hochverzweigte Struktur handelt, in der neben der gezeigten linearen auch terminale und verzweigende Einheiten auftreten.

²² z. B. Z. Xu, J. S. Moore, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 83-87.

²³ z. B. (a) V. Percec, P. Chu, M. Kawasumi, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4441-4453; (b) D. J. Pesak, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1709-1712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1526.

²⁴ Übersicht: G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1878-1901; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1828-1849.

²⁵ z. B. (a) P. B. Rheiner, D. Seebach, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3221-3236; (b) M. E. Piotti, F. Rivera, R. Bond, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9471-9472; (c) S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6959-6960.

lichtsammelnden Antennenkomplexes von Photosynthesezellen ist ebenfalls Ziel vieler Arbeitsgruppen.^{26,27,28} Der selektive Transport von dendrimergebundenen Medikamenten^{1b,1c,29} z. B. in Tumorzellen und die Komplexierung von Kontrastmitteln für die Diagnostik^{1d,30} sind Gegenstand intensiver Forschung in der Medizinischen Chemie.

Die physikalischen Eigenschaften von Dendrimeren lassen sich in erster Linie auf ihre Gestalt zurückführen. Dendrimere mit einem „punktförmigen“ Kern sollten bei geeigneter Größe eine sphärische, kugelhähnliche Form annehmen (Abb. 5). Die detaillierte Gestalt, d. h. die Lage der peripheren Endgruppen, die Dynamik einzelner Fragmente, die Mobilität ganzer Dendren (Segmente) und der Verlauf einer daraus resultierenden Dichteverteilung, wird bis heute kontrovers diskutiert. Im folgenden sollen einige Ergebnisse beschrieben werden, für eine eingehende Diskussion muß wegen des Umfangs jedoch auf die zitierte Literatur verwiesen werden.

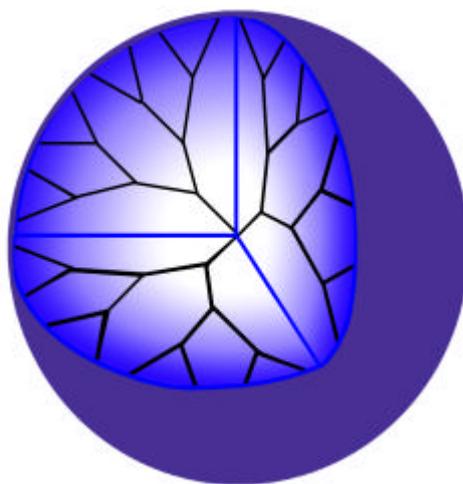


Abb. 5: Schematische Darstellung eines sphärischen Dendrimers der vierten Generation.

²⁶ Eine ausführliche Übersicht findet sich in: S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 76-94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74-91.

²⁷ Für einen Vergleich von lichtsammelnden Dendrimeren und Polymeren siehe: A. Adronov, D. R. Robello, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1366-1373.

²⁸ Übersichten zu verschiedenen Aspekten der natürlichen Photosynthese: (a) D. Gust, T. A. Moore, *Science* **1989**, *244*, 35-41; (b) G. Renger, *Chem. unserer Zeit* **1994**, *28*, 118-130; (c) T. Pullertis, V. Sundström, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 381-389; (d) L. McIntosh (Ed.), *Photosynthesis: Molecular Biology of Energy Capture*, in: *Methods in Enzymology*, 297, Academic Press, London, **1998**; (e) J. Kurreck, D. Niethammer, H. Kurreck, *Chem. unserer Zeit* **1999**, *33*, 72-83.

²⁹ E. W. Meijer, E. M. M. de Brabander-van den Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4417-4418.

³⁰ W. Krause, N. Hackmann-Schlichter, F. K. Maier, R. Müller, *Top. Curr. Chem.* **2000**, *210*, *Dendrimers II*, S. 261-308.

Es wurden verschiedene Berechnungen an Modellsystemen angestellt (SCMF³¹ - und „Kinetic Growth“-Modelle,³² Monte-Carlo-Simulationen³³ und Molekulardynamik-Berechnungen³⁴), die in ihrer Konsequenz vorhersagen, daß Dendren in das Innere des Dendrimers zurückfalten können, also die Endgruppen über das gesamte Molekülvolumen verteilt sein sollten. Einzig eine sehr frühe Arbeit erwartet alle Endgruppen auf einer Kugeloberfläche liegend.³⁵ Simulationen, die auf konkreten Strukturen basieren, kommen zu qualitativ ähnlichen Ergebnissen.³⁶ Hierbei wurden auch Lösungsmittelleffekte mit einbezogen.³⁷ So konnte gezeigt werden, daß der Prozeß der Rückfaltung für PPI-Dendrimere in einem „schlechten“ Lösungsmittel ausgeprägter sein sollte als in einem „guten“.^{37a} Das Lösungsverhalten wird maßgeblich von der Natur der Endgruppen bestimmt. So ist ein Dendrimer mit aliphatischem Gerüst und Carboxylatgruppen in der Peripherie wasserlöslich.³⁸

Noch intensiver waren die Bemühungen, die Topologie von Dendrimern experimentell zu bestimmen. Viele der heutzutage zur Verfügung stehenden analytischen Methoden wurden eingesetzt. Zu diesen zählen NMR^{39,40,41,42,43} - und Streu-Methoden^{44,45,46}, photophysikalische,^{26,47} mikroskopische⁴⁸ und rheologische Untersuchungsmethoden.^{37a,49} Auch die Ergeb-

³¹ D. Boris, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7251-7260.

³² R. L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2280-2288.

³³ (a) M. L. Mansfield, L. I. Klushin, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4262-4268; (b) E. J. Wallace, D. M. A. Buzza, D. J. Read, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7140-7146.

³⁴ M. Murat, G. S. Grest, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1278-1285.

³⁵ P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett. (Paris)* **1983**, *44*, L-351-L360.

³⁶ Für PAMAM-Dendrimere: (a) A. M. Naylor, W. A. Goddard III, G. E. Kiefer, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2339-2341; (b) L. Cavallo, F. Fraternali, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 927-934.

³⁷ (a) R. Scherrenberg, B. Coussens, P. v. Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. de Brabander, K. Mortensen, *Macromolecules* **1998**, *31*, 456-461; (b) P. Welch, M. Muthukumar, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5892-5897.

³⁸ „Unimolekulare Micelle“: G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1207-1209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1178-1180.

³⁹ ²H- und ¹³C-Relaxationen: (a) A. D. Meltzer, D. A. Tirrell, A. A. Jones, P. T. Inglefield, D. M. Hedstrand, D. A. Tomalia, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4541-4548; (b) A. D. Meltzer, D. A. Tirrell, A. A. Jones, P. T. Inglefield, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4549-4552.

⁴⁰ Festkörper-REDOR-NMR: K. L. Wooley, C. A. Klug, K. Tasaki, J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 53-58.

⁴¹ ¹H-Relaxationen in Dendrimern mit paramagnetischem Kern: C. B. Gorman, M. W. Hager, B. L. Parkhurst, J. C. Smith, *Macromolecules* **1998**, *31*, 815-822.

⁴² Generationsspezifische ¹H-T₁-Relaxationen: S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4084-4085.

⁴³ Multidimensionale NOESY-Experimente: M. Chai, Y. Niu, W. J. Youngs, P. L. Rinaldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4670-4678.

⁴⁴ SANS: (a) A. Ramzi, R. Scherrenberg, J. Brackman, J. Joosten, K. Mortensen, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1621-1626; (b) A. Topp, B. J. Bauer, J. W. Klimash, R. Spindler, D. A. Tomalia, E. J. Amis, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7226-7231; (c) A. Topp, B. J. Bauer, D. A. Tomalia, E. J. Amis, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7232-7237; (d) D. Pötschke, M. Ballauff, P. Lindner, M. Fischer, F. Vögtle, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4079-4087; (e) D. Pötschke, M. Ballauff, P. Lindner, M. Fischer, F. Vögtle, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 330-339; (f) M. Ballauff, *Top. Curr. Chem.* **2001**, *212*, *Dendrimers III*, S. 176-194.

⁴⁵ SAXS: (a) T. J. Prosa, B. J. Bauer, E. J. Amis, D. A. Tomalia, R. Scherrenberg, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2913-2924; (b) T. J. Prosa, B. J. Bauer, E. J. Amis, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4897-4906.

⁴⁶ LALLS: I. B. Rietveld, J. A. M. Smit, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4608-4614.

⁴⁷ Als Photophysik bezeichnet man die experimentelle und theoretische Untersuchung der elektronischen Anregung und Desaktivierung von Molekülen und Atomen.

nisse dieser Studien lassen qualitativ den Schluß zu, daß die üblichen, strukturell flexiblen Dendrimere dynamische Gebilde sind, deren Endgruppen sich nicht nur an der Oberfläche befinden. Das Ausmaß der Rückfaltung und ein damit einhergehender Dichteverlauf ist stark abhängig von der Natur des Astwerkes und der Endgruppen und vom verwendeten Lösungsmittel.

Diese Aussagen gelten *nicht* für struktursteife Dendrimere wie z. B. *Moore's* Phenylen-Acetylen-Dendrimere und auch nicht für Dendrimere mit geladenen^{44a} oder perfluorierten Endgruppen.⁵⁰ So zeigen z. B. Dendrimere mit perfluorierten Alkylketten in der Peripherie Phasenseparation, d. h. die Endgruppen segregieren und stellen vom restlichen Dendrimer unabhängige Segmente dar. Diese Endgruppen falten also aus Inkompatibilitätsgründen nicht in das Innere zurück.

Verschiedene Experimente zeigten, daß sich Dendrimere zur Aufnahme von z. B. Farbstoffmolekülen eignen und demnach nutzbare „Hohlräume“ besitzen müssen.⁵¹ *Meijer et al.* konnten mehrere Bengalrosa-Moleküle in PPI-Dendrimere höherer Generation irreversibel einschließen, indem die Amin-Endgruppen in Amid- und Carbamat-Gruppen überführt wurden.⁵² Die sich zwischen diesen ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen machten die Oberfläche des Dendrimers für das große Farbstoffmolekül undurchlässig.

⁴⁸ TEM: C. L. Jackson, H. D. Chanzy, F. P. Booy, B. J. Drake, D. A. Tomalia, B. J. Bauer, E. J. Amis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6259-6265.

⁴⁹ (a) T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2401-2406; (b) S. Uppuluri, S. E. Keinath, D. A. Tomalia, P. R. Dvornic, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4498-4510.

⁵⁰ B. Stark, B. Stühn, H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, B. Frick, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5415-5423.

⁵¹ z. B. (a) „Dendritic Box“: J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226-1229; (b) M. W. P. L. Baars, E. W. Meijer, *Top. Curr. Chem.* **2000**, *210*, *Dendrimers II*, S. 131-182; (c) Einschluß von Pyren in wasserlösliche Benzylether-Dendrimere: K. W. Pollak, J. M. J. Fréchet, *Am. Chem. Soc., Polym. Mater. Sci. Engin.* **1996**, *75*, 273-274; (d) pH-abhängiger Einschluß von Pyren in PPI-Dendrimere in wäßrigen Systemen: G. Pistolis, A. Malliaris, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1440-1444.

⁵² J. F. G. A. Jansen, E. W. Meijer, E. M. M. de Brabander-van den Berg, *Macromol. Symp.* **1996**, *102*, 27-33.

