

Fritz Vögtle, Gabriele Richardt, Nicole Werner

Dendritische Moleküle

**Konzepte, Synthesen,
Eigenschaften, Anwendungen**



Teubner

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 Newkome-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 Dendrimern	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 Dendrimern	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>1D</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 Circular dichroismus.....	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