

دندریمرها و پلیمرهای دندریتیک

سماحه السادات سجادی*

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی، گروه تبدیل گاز

چکیده ...

دندریمرها درشت مولکول‌هایی سه بعدی، پرشاخه و تک‌وزن هستند که ساختاری متشکل از هسته، واحدهای تکرار شونده و گروه‌های انتهایی دارند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی دندریمرها باعث توسعه کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف علمی به عنوان کاتالیزور، سامانه‌های حامل و نانومواد شده است. دو روش همگرا و واگرا برای سنتز دندریمرها به کار می‌روند. اخیراً روش‌های جدیدی برای سنتز دندریمرها توسعه یافته است. کوپلیمرهای خطی دندریتیک ساختارهایی هیبریدی هستند که شامل دو ساختار درشت مولکول مختلف در کنار هم هستند.

واژه‌های کلیدی:

دندریمر
پلیمر دندریتیک
دندرون
پلیمره شدن
درشت مولکول

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

samahesadjadi@yahoo.com

۱ مقدمه

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی دندریمرها باعث توسعه کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف علمی مانند کاتالیزوری [۴-۵]، نانوپزشکی [۶]، سامانه‌های حامل [۷-۸]، نانومواد [۹-۱۰] و نانو تجهیزات [۱۱] شده است.

یکی از ویژگی‌های خاص مولکول‌های دندریتیک آن است که آن‌ها گرانروی کمتری را در محلول نسبت به ترکیبات مربوطه با درجه شاخه‌داری کمتر نشان می‌دهند. این رفتار با شاخص شرودینگر (Staudinger)، η ، (واحد آن ml/g است). مشخص می‌شود. این مقدار با ثابت تغییر گرانروی محلول با غلظت‌های مختلف دندریمر (یا پلیمر) و سپس برون‌یابی غلظت صفر به کمک معادلات تجربی تعیین می‌شود. وابستگی جرم مولکولی شاخص شرودینگر که با عنوان گرانروی ذاتی (Intrinsic Viscosity) یا گرانروی محدودکننده (Limiting Viscosity) معروف است با رابطه مارک-هوینک (Mark-Houwink) تعیین می‌شود:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

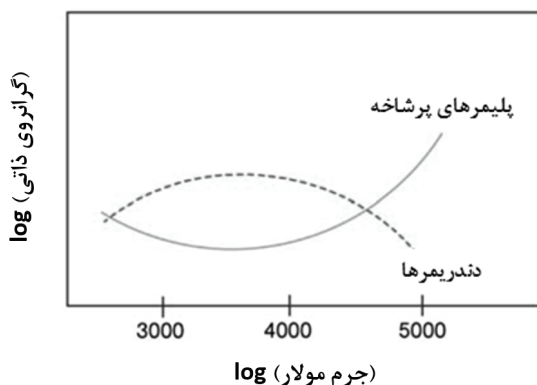
η : شاخص شرودینگر

K: ثابت وابسته به سامانه

M: جرم مولکولی

α : شاخص توانی که به شکل دندریمر حل شده بستگی داشته و می‌تواند بین صفر تا دو باشد.

برخلاف پلیمرهای خطی، گرانروی ذاتی دندریمرها به طور خطی با جرم مولار افزایش نمی‌یابد (شکل ۲) بلکه در یک نسل خاص (نسل محدود کننده) به حداکثر می‌رسد و دوباره در نسل‌های بالا کاهش می‌یابد. البته گرانروی ذاتی پلیمرهای پرشاخه با افزایش جرم مولکولی افزایش می‌یابد.

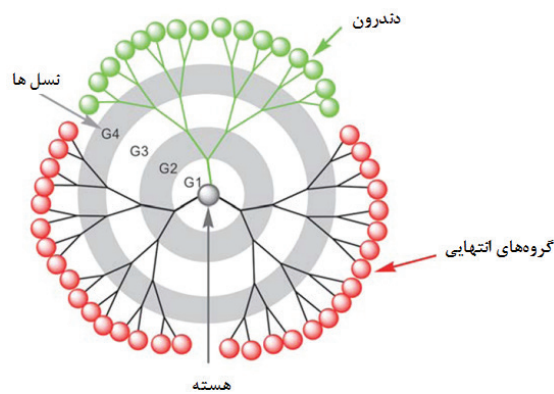


شکل ۲ گرانروی ذاتی دندریمرها در مقایسه با پلیمرها [۱].

نام دندریمر (Dendrimer) که به طور گسترده‌ای جایگزین نام اصلی "مولکول‌های آبشاری" (Cascade Molecules) شده است، از کلمه یونانی دندرون (Dendron) و مروس (Meros) مشتق شده است و بر ساختار شاخه‌دار درخت مانند این دسته از ترکیبات تأکید دارد.

اغلب در طبیعت، علم، هنر و زندگی روزمره، با ساختارهای شاخه‌دار چندگانه (دندریتیک) (Dendritic) مواجه می‌شویم. مثال‌هایی از ساختارهای دندریتیک که به طور طبیعی اتفاق می‌افتند عبارتند از شاخه‌ها و ریشه‌های درختان، رگ‌های خونی، سلول‌های عصبی، دریاچه‌ها، رعد و برق، دانه‌های برف و مرجان. فلزات رسوب‌یافته بر روی الکترودها یا فلزات نجیب اغلب شاخه‌ای شدن را نشان می‌دهند. همچنین الیاف و ژل‌ها نیز مثال‌های دیگری از این دست هستند.

دندریمرها، (نانو)ساختارهای مولکولی با اندازه و تعداد گروه‌های انتهایی مشخص هستند. با شروع از واحد هسته چند عاملی، ساختار (اغلب در لایه‌های (پوسته‌های) منظم مشابه با پیاز) در سه بعد از داخل به خارج به شکل نسل (Generations) به نسل شاخه می‌زند. ساختارهای شاخه‌دار که به شکل اجزا به واحد هسته متصل هستند، دندرون (Dendrons) نامیده می‌شوند [۱-۲]. گروه‌های انتهایی که ممکن است گروه‌های عاملی باشند در سطح دندریمرها وجود دارند و اغلب به عنوان پیرامون (Periphery) در نظر گرفته می‌شوند (شکل ۱). بسته به ماهیت گروه‌های انتهایی، دندریمرها از نظر شکل، پایداری، حلالیت، انعطاف‌پذیری/صلبیت، صورت‌بندی و گرانروی با یکدیگر متفاوت هستند [۳].



شکل ۱ اسکلت دندریمر با سه دندرون، G نشان دهنده نسل است [۱].

۲-۴ دندریمر پلی لیزین (Polylysine dendrimer)

مانند دندریمرهای PAMAM، دندریمرهای پلی لیزین با پیوندهای آمید خود شناخته می‌شوند. این دندریمرها به عنوان عوامل درمانی برای کاربرد در درمان جذب نوترون بور (Boron Neutron Capture Therapy) و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) مورد توجه قرار گرفته‌اند چراکه پلی لیزین‌های دندریتیک دارای سمیت کمتری نسبت به هم‌تاهای خطی خود هستند.

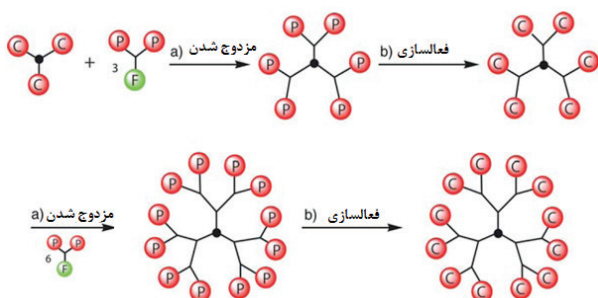
۳ روش‌های سنتز دندریمرها

دو روش اصلی برای سنتز دندریمرها عبارتند از سنتز واگرا و همگرا. اخیراً روش‌های جدید مانند روش همگرای دو مرحله‌ای، ارتوگونال و تصاعدی دو تایی نیز برای سنتز این ترکیبات به کار رفته است [۱۲-۱۳].

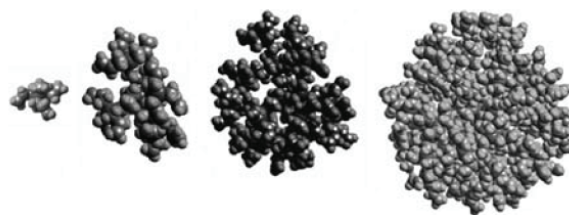
۳-۱ سنتز واگرا (Divergent Synthesis)

سنتز دندریمر طبق روش واگرا (شکل ۴) به طور مرحله‌ای و با شروع از یک هسته چندعاملی پیش می‌رود. در این روش واحدهای شاخه‌ای از طریق عاملیت انتهایی به مناطق واکنش‌پذیر قابل مزدوج شدن آن (C)، به شکل شاخه‌های دندریک متصل می‌شوند.

در طول واکنش، گروه‌های عاملی دیگر واحد شاخه، محافظت می‌شوند که به شکل P نشان داده شده‌اند. پس از اولین مرحله واکنش، گروه‌های عاملی محافظت شده P، محافظت‌زدایی می‌شوند (فعال می‌شوند) و سپس برای واحدهای شاخه‌ای بیشتر به عنوان مناطق مزدوج شدن واکنش‌پذیر عمل می‌کنند. نسل جدید دندریمر از هر واحد



شکل ۴ سنتز واگرا، C: نقاط جفت شدن، F: گروه عاملی فعال محافظت نشده، P: عاملیت محافظت شده غیر فعال. هسته دندریمر به صورت نقطه مرکزی سیاه نشان داده شده است. مراحل (a) جفت شدن و (b) فعال‌سازی نماینده زوج مراحل ساخت نسل بعدی است [۱].



شکل ۳ افزایش کروی شدن که با افزایش نسل ایجاد می‌شود. (برای دندریمر کربوسیلان از نسل صفر تا سوم) [۱].

این پدیده را می‌توان با انتقال تدریجی از ساختار باز در نسل‌های پایین دندریمرها به شکل تقریباً کروی در نسل‌های بالاتر توجیه کرد (شکل ۳).

۲ انواع دندریمرها

انواع متنوعی از دندریمرها سنتز شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این قسمت به چند نمونه پرکاربرد و تجاری اشاره می‌شود.

۲-۱ دندریمر POPAM

هر چند نام پلی (پروپیلن ایمین)، PPI صحیح است اما پیشوند "الیگو" برای نمایش وزن مولکولی پایین مناسب‌تر است. از آنجایی که عبارت ایمین حضور گروه ایمینو ($C=N>$) را تداعی می‌کند، این نام‌ها چندان ایده‌آل نیستند. برای تأکید بر ماهیت منحصراً آمین، نام پلی پروپیلن آمین POPAM برای این گروه از ترکیبات به کار می‌رود. این نوع دندریمر به طور تجاری در دسترس بوده، از جمله دندریمرهایی هستند که بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

۲-۲ دندریمر PAMAM

نام اختصاری PAMAM برای دندریمر پلی آمیدوآمین برای تأکید بر پیوندهای آمید موجود در مولکول و تمیز دادن آن از دندریمرهای POPAM است. این دندریمرها به صورت تجاری به شکل دندریمرهای اشباع در دسترس هستند.

۲-۳ دندریمر POMAM

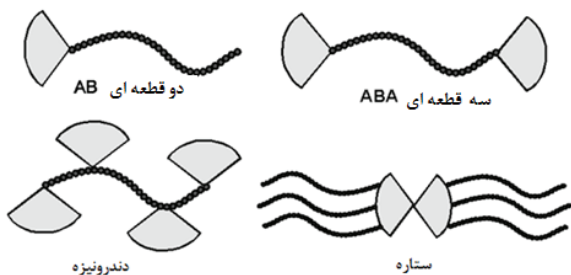
ساختارهای هیبریدی دندریتیک دو نوع دندریمر، POPAM و PAMAM، توسط ماجورال (Majoros) و همکارانش به عنوان دندریمرهای POMAM خوانده شدند. چنین دندریمری با واحدهای شاخه‌زای PAMAM که از واحد هسته POPAM شروع می‌شود آرایش یافته‌اند.

پس از هر مرحله، به راحتی قابل جداسازی هستند. ممانعت فضایی در طول واکنش دندرون‌ها در پیرامون، رشد دندریمر را محدود می‌کند. به همین دلیل این روش سنتزی عمدتاً برای تهیه دندریمرهای نسل پایین‌تر استفاده می‌شود. بنابراین، سنتزهای همگرا و واگرا مکمل هم هستند. روش سنتزی همگرا برای تهیه ساختارهای درشت‌مولکول مناسب است.

۴ هیبریدهای کوپلیمر خطی - دندریتیک

کوپلیمرهای خطی دندریتیک، ساختارهایی هیبریدی هستند که شامل دو ساختار درشت‌مولکول مختلف در کنار هم هستند. با در نظر گرفتن رابطه بین ساختار مولکولی و ویژگی‌ها، ترکیب کردن یک یا تعداد بیشتری جزء کروی شاخه‌دار با یک (یا تعداد بیشتری) زنجیر خطی به شکل درشت‌مولکول تکی می‌تواند اثر چشمگیری بر ویژگی‌های نهایی ماده هیبریدی حاصل داشته باشد. این ویژگی‌ها نه تنها متأثر از نسبت اجزای ساختاری است بلکه از ویژگی‌های ذاتی اجزا، موقعیت آن‌ها در درشت‌مولکول و حضور گروه‌های عاملی در موقعیت‌های خاص ماهیت هیبریدی نیز تأثیر می‌پذیرد.

- این طبقه خاص از درشت‌مولکول‌های هیبریدی را به چهار دسته زیر تقسیم می‌کنند (شکل ۶):
۱. کوپلیمرهای دو قطعه ای AB
۲. کوپلیمرهای سه قطعه‌ای ABA، که وقتی B درشت‌مولکولی خطی باشد به کوپلیمر دمبلی (Dumbbell) شکل نیز معروف است.
۳. کوپلیمرهای دندرونیزه یا عاملدار شده در زنجیر جانبی
۴. کوپلیمرهای ستاره‌ای دندریتیک-خطی که اغلب از طریق فرایندهایی که در آن‌ها دندریمرها به عنوان هسته‌های آغازگر چندعاملی برای پلیمر شدن پلیمرهای خطی عمل می‌کنند به دست می‌آیند.



شکل ۶ انواع درشت‌مولکول‌های خطی-دندریتیک هیبریدی [۱۵].

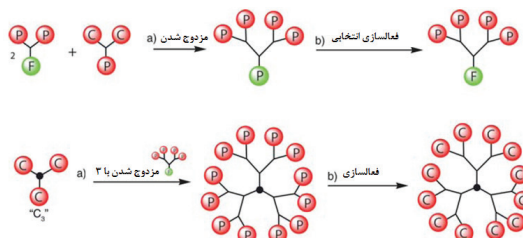
شاخه‌ای ایجاد می‌شود. توالی مکرر سنتزی که هم شامل مرحله ساخت (که در آن مزدوج شدن واحد شاخه‌ای به دو واحد دیگر اتفاق می‌افتد. ۱ به ۲) و هم مرحله فعال‌سازی است، به طور تصاعدی به نسل‌های بالاتر انجامیده، امکان رشد از درون به بیرون را فراهم می‌کند.

۲-۳ سنتز همگرا (Convergent)

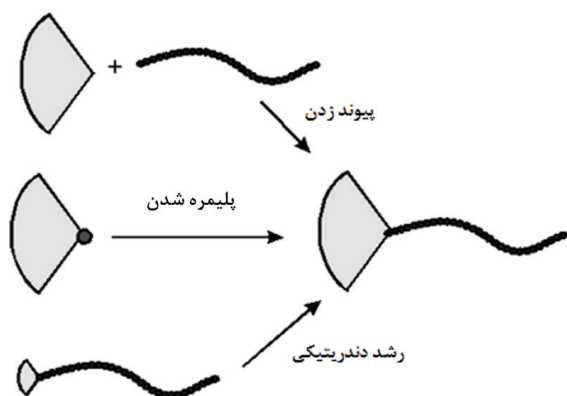
سنتز همگرا در جهت مخالف یعنی از سمت خارج به داخل (از پیرامون به سمت هسته) پیش می‌رود. اجزای دندریمر (عاملدار) (دندرون‌ها) (Dendrons) به گروه‌های انتهایی فعال وصل و به نقطه کانونی واحد هسته چندعاملی متصل می‌شوند (شکل ۲).

مزدوج کردن گروه انتهایی عاملی F، که دارای دو منطقه اتصالی محافظت شده است (P)، با واحد شاخه‌ای، که دارای دو منطقه مزدوج شدن فعال (C) و گروه عاملی غیرفعال (محافظت شده) است به دندریمر/دندرون نسل اول می‌انجامد (مرحله a). برای ادامه ساخت نسل بعدی دندرون، گروه غیرفعال این دندرون G₁ (نسل اول) می‌تواند فعال شود (مرحله b) و واحد شاخه‌زای دیگری با دو منطقه فعال C و گروه عاملی غیرفعال P را تشکیل دهد این مراحل می‌توانند تکرار شوند تا زمانی که همه دندرون‌های نسل مورد نظر با مدل هسته الیگومالی واکنش دهند (برای مثال C₃ در شکل ۵) تا دندریمر نسل بالاتر مورد نظر را بسازند [۱۴].

به علت تعداد کم گروه‌های انتهایی فعال درگیر، این نوع سنتز به نقص ساختاری منتهی نمی‌شود. این روش سنتزی می‌تواند با کمیت‌های هم‌مولار (Equimolar) و بدون نیاز به مقادیر اضافی انجام شود و بنابراین مراحل خالص‌سازی و جداسازی را تسهیل می‌کند. محصولات جانبی تنها به دلیل واکنش ناتمام دندرون‌های حجیم با واحد شاخه‌دار تشکیل می‌شوند و از نظر جرم مولکولی کاملاً متفاوت بوده



شکل ۵ سنتز همگرا C: گروه مزدوج شونده، F: گروه عاملی، P: گروه محافظ [۱].



شکل ۷ تولید هیبریدهای دو قطعه ای [۱۵].

۵ تولید هیبریدهای دو قطعه ای با پلیمر شدن از یک آغازگر دندریتیک

درحالی که سه روش سنتز نشان داده شده در شکل ۷ برای تولید هیبریدهای دو قطعه ای استفاده می شوند، در این بخش تنها به روش پلیمره شدن زنجیر خطی از دندرون (که به عنوان آغازگر به کار می رود) می پردازیم این دستاورد از چندگانگی عاملی دندرون های پلی (بنزیل اتر) بهره می برد که با رشد همگرا تهیه می شوند. تک گروه فعال مستقر در نقطه کانونی دندرون همگرا نه تنها برای پیوند زدن به زنجیر خطی مناسب است بلکه برای رشد زنجیر خطی (که می تواند به عنوان آغازگر پلیمره شدن عمل کند) نیز مطلوب است [۱۵].

۶ هیبریدهای سه قطعه ای ABA کوپلیمر

هیبریدهای سه قطعه ای ABA با دندرون ها به عنوان قطعه های A و پلی استایرن به عنوان نقطه مرکزی B با رشد دوجتهی آنیونی پلی استایرن و به دنبال آن اتصال دندرون های فعال در پایانه های زنجیر پلیمر خطی تهیه می شوند (شکل ۸). برای مثال، برای دستیابی به رشد دوجتهی ساختار پلی استایرن فعال؛ پلیمره شدن آنیونی استایرن با پتاسیم نفتالینید آغاز می شود. سپس فرایند کاملاً کنترل شده پلیمره شدن آنیونی زنده با ۱،۱-دی فیل اتیلن پایان می یابد تا پلیمری با دو پایانه زنجیر آنیونی به دست آید که قادر به رشد بیشتر توسط استایرن نیست اما می تواند در جفت شدن هسته دوستی (Nucleophilicity) با نقطه کانونی فعال (بنزیلیک هالید، آلدهید یا استر) دندرون های همگرا شرکت کند. مانند هیبریدهای دو قطعه ای، این

بدون در نظر گرفتن ساختار مدنظر، سه روش اصلی برای سنتز کوپلیمرهای هیبریدی وجود دارد که شامل فرایندهای رشد دندریتیک مرحله ای، پلیمره شدن و پیوند زدن (Grafting) است:

۴-۱ پیوند زدن

هیبریدها با جفت کردن یک یا تعداد بیشتری گروه های فعال زنجیر پلیمری خطی از پیش تشکیل شده به قسمت کانونی فعال دندرون یا قسمت دندریتیک رشد یافته به شکل همگرا به دست می آیند. فرایند پیوند زدن مشابه، که به ساختارهای ستاره ای شکل می انجامد شامل پیوند زدن زنجیرهای خطی به پایانه های زنجیر چندگانه دندریمر است.

۴-۲ پلیمره شدن

هیبریدها در این روش با پلیمره شدن زنجیر خطی یا با پلیمره شدن یا کوپلیمره شدن منومر دندرونیزه، به دست می آیند. پلیمره شدن از نقطه کانونی دندریمر همگرا یا پایانه های زنجیر دندریمر آغاز می شود.

۴-۳ رشد دندریتیک

در این روش، هیبریدها با استفاده از یک یا تعداد بیشتری گروه های عاملی زنجیر خطی از پیش تشکیل شده، تهیه می شوند تا رشد مرحله ای یک یا تعداد بیشتر قسمت های دندریتیک را از طریق سنتز واگرا متأثر سازند.

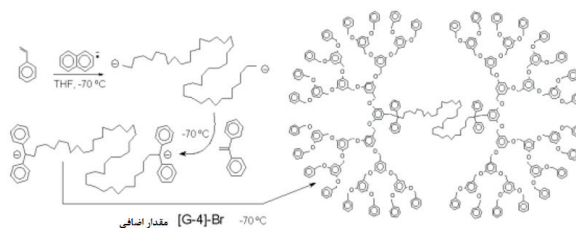
ساختار مولکول های نهایی به شدت متأثر از مسیر سنتزی به کار رفته است. بعلاوه، سازگاری قسمت ها و همچنین شرایط واکنش به کار رفته در طول تولید این هیبریدها ممکن است انتخاب روش سنتز را محدود کند. برای مثال، طراحی سنتز چند مرحله ای به کار رفته برای رشد دندریتیک واگرا از پلیمر خطی باید طوری سازمان دهی شود تا اجزای خطی کوپلیمر قطعه ای را جای دهد در حالی که امکان خالص سازی حدواسط در طول رشد را نیز فراهم سازد. برعکس، اتصال زنجیر خطی به نقطه کانونی مجزای دندریمر همگرا شامل تک مرحله است که در نتیجه آن، طراحی سنتز را تسهیل می کند؛ درحالی که سازگاری دو قسمت و دسترسی مناطق واکنش پذیر مشکل مهمی محسوب می شود.

۸ کopolymerهای هیبریدی الکتروفعال

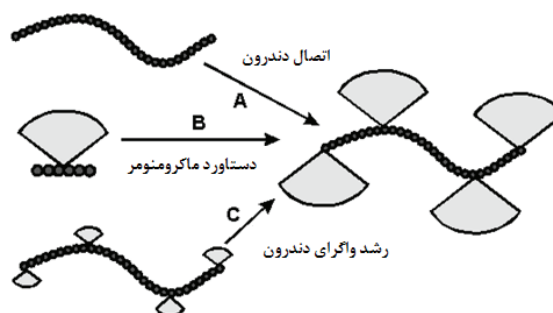
زمینه تحقیقاتی پلیمرها و الیگومرهای مزدوج به دلیل کاربرد این مواد در تجهیزات عملیاتی مانند دیویدهای نشرکننده نور آلی، سلولهای فتوولتائیک و ترانزیستورهای اثر میدان آلی (Organic Field Effect Transistor)، بسیار رشد داشته است. گروه‌های تحقیقاتی مختلفی ویژگی‌های الیگومرهای مزدوج کوتاه را به عنوان ترکیبات مدل برای مشابه‌های پلیمری چندتوزیعی مورد مطالعه قرار داده‌اند. تهیه الیگومرهای مزدوج بلند مشخص که به عنوان سیم‌های مولکولی رفتار کنند مهمترین هدف در این زمینه است. به دلیل این‌که ویژگی‌های منحصر به فرد مواد مزدوج نه تنها به مزدوج شدن موثر ذاتی بستگی دارد بلکه به برهم‌کنش‌های بین زنجیرهای مجزا نیز وابسته است، شیمی دندریمر فرصت‌های زیادی را برای دست‌کاری و تنظیم این برهم‌کنش‌های خاص به شکل کنترل شده ایجاد می‌کند. استخلاف دندریتیک می‌تواند به پوشیده شدن موثر زنجیر اصلی هادی منجر شده، بنابراین قسمت دندریمری ساختارهای هیبریدی می‌تواند به عنوان لایه عایق کننده عمل کند. به علاوه، اسکلت دندریمر به شدت فرایندپذیری ماده هیبریدی به دست آمده را ارتقا می‌بخشد و به این ترتیب امکان تسهیل فرایندهای تولید تجهیزات را فراهم می‌کند [۱۶-۱۷].

۹ نتیجه‌گیری

دندریمرها و پلیمرهای دندریتیک به دلیل خواص ویژه خود از جمله پرکاربردترین ماکرومولکول‌ها هستند. این مواد در زمینه‌های مختلف مانند داروسازی هدفمند، کاتالیزوری، نانوپزشکی و سنتز نانومواد قابل استفاده هستند. از میان روش‌های مختلف برای تولید دندریمرها می‌توان به دو روش واگرا و همگرا اشاره کرد. ماکرومولکول‌های هیبریدی (پلیمر-دندریمر) را می‌توان به چهار دسته، کopolymerهای دو قطعه‌ای AB، کopolymerهای سه قطعه‌ای ABA، کopolymerهای دندرونیزه یا عاملدار شده در زنجیر جانبی و کopolymerهای ستاره‌ای دندریتیک-خطی تقسیم کرد. این مواد به دلیل داشتن یک یا تعداد بیشتری جزء کروی شاخه‌دار با زنجیر خطی تکی درشت‌مولکول می‌توانند ویژگی‌های منحصر به فردی داشته باشند.



شکل ۸ تهیه هیبرید سه قطعه‌ای از پلی استایرن آنیونی دو پایانه‌ای [۱۵].



شکل ۹ تولید ماکرومولکول‌های دندرونیزه [۱۵].

مواد Tg منفردی نشان می‌دهند که بیانگر آن است که برخلاف مخلوط‌های فیزیکی، اجزای آن‌ها، قطعه‌های خطی و دندریتیک در سطح مولکولی امتزاج پذیر هستند. مطالعات محلول‌های هیبریدهای ABA سه قطعه‌ای نشان دادند که پیچ نمی‌خورند بلکه قطعه پلی استایرن در طول افزایش می‌یابد. بنابراین وقتی قطعه پلی استایرن کوتاه باشد، ساختار دمبلی شکل شبیه دندریمر کلاسیک عمل می‌کند، در صورتی که وقتی قطعه پلی استایرن به اندازه کافی بلند باشد، هیبرید حالت مارپیچی به خود می‌گیرد که یادآور هموپلیمر پلی استایرن خطی است.

۷ هیبریدهای کopolymer دندرونیزه یا عاملدار شده در زنجیر جانبی

نوع دیگر ساختارها، دارای زنجیر اصلی خطی هستند که با زنجیرهای جانبی دندریتیک احاطه شده‌اند. واژه دندرونیزه توسط شلوتر (Schluter) برای تفسیر این دسته جدید از ساختارهای درشت‌مولکول به کار رفت. اگرچه سه روش مجزا برای تهیه این هیبریدهای دندرونیزه به کار می‌روند (شکل ۹)، موفق‌ترین روش تا به امروز شامل پلیمره شدن منومرهای دندرونیزه است.

مراجع

- Vogtle F., Richardt G., Werner N., Dendrimer Chemistry. WILEY-VCH 2009.
- Malinga S.P., Arotiba O.A., Krause R.W., Mapolie S.F., and Mamba B.B., Synthesis and Characterisation of Generation 2 and 3 Poly(Propylene Imine) Dendrimer Capped NiFe Nanoalloy, *Material Lett.* 68, 324–326, 2012.
- Bronstein .LM., and Shifrina Z.B., Dendrimers as Encapsulating, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.* 111, 5301–5344, 2011.
- Wang D and Astruc D., Dendritic Catalysis-Basic concepts and Recent Trends. *Coord, Chem. Rev.* 257, 2317–2334, 2013.
- Deraedt C., Pinaud N., and Astruc D., Recyclable Catalytic Dendrimer Nanoreactor for Part-Per-Million CuI Catalysis of “Click” Chemistry in Water, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 12092–12098, 2014.
- Qiao Z., and Shi X., Dendrimer-Based Molecular Imaging Contrast Agents. *Prog. Polym. Sci.* 44, 1-27., 2015.
- Mura S., Nicolas J., and Couvreur P., Stimuli-Responsive Nanocarriers for Drug Delivery, *Nat.Mater.* 12, 991-1003, 2013.
- Liua R., Sunb M., Liua X., Fana A., Wanga Z., and Zhaoa Y., Interplay of Stimuli-Responsiveness, Drug Loading and Release for a Surface-Engineered Dendrimer Delivery System. *Int. J. Pharm.* 462, 103-107, 2014.
- Love C.S., Chechik V., Smith D.K., and Brennan C., Dendron-Stabilised Gold Nanoparticles: Generation Dependence of Core Size and Thermal Stability. *J. Mater. Chem.* 14, 919-923, 2004.
- Kuhn M., Jeschke J., Schulze S., Hietschold M., Lang H., and Schwarz T., Dendrimer-Stabilized Bimetallic Pd/Au Nanoparticles: Preparation, Characterization and Application to Vinyl Acetate Synthesis, *Catal. Commun.* 57, 78-82, 2014.
- Chandra S., Patel M.D., Lang H., and Bahadur D., Dendrimer-Functionalized Magnetic Nanoparticles: A New Electrode Material for Electrochemical Energy Storage Devices. *J. Power Sources* 280, 217-226, 2015.
- Astruc D., Boisselier E., and Ornelas C., Dendrimers Designed for Functions: From Physical, Photophysical, and Supramolecular Properties to Applications in Sensing, Catalysis, Molecular Electronics, Photonics, and Nanomedicine, *Chem. Rev.* 110, 1857-1959, 2010.
- Van Heerbeek R., Kamer P.C.J., Van Leeuwen P.W.N.M., and Reek J.N.H., Dendrimers as Support for Recoverable Catalysts and Reagents, *Chem. Rev.* 102, 3717-3756, 2002.
- Grayson S.M., and Frechet J.M.J., Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications, *Chem. Rev.* 101, 3819-3867, 2001.
- Frechet J.M.J., and Tomalia D.A., Dendrimers and Other Dendritic Polymers, John Wiley & Sons: 2001.
- Tour J.M., Conjugated Macromolecules of Precise Length and Constitution. Organic Synthesis for the Construction of Nanoarchitectures, *Chem. Rev.* 96, 537-553, 1996.
- Martin R.E., and Diederich F., Linear Monodisperse π -Conjugated Oligomers: Model Compounds for Polymers and More, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 38, 1350-1377, 1999.