

# Els dendrímers o l'estètica molecular

Miquel Seco i Inmaculada Angurell

Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, a/e: miquel.seco@qi.ub.es

En aquest article s'explica què s'entén per *dendrimer* i se subratllen els trets estructurals més característics d'aquestes noves supramolècules, les estratègies sintètiques més habituals i les maneres de funcionalitzar-les per tal de fer-ne ús en diferents i variades aplicacions, com són l'encapsulació de petites espècies químiques, la catàlisi, la formació de nanopartícules i la síntesi de cristalls líquids, entre d'altres.

This article explains the term *dendrimer* and emphasises the most characteristic structural features of these new supramolecules. It also reports the most usual synthetic strategies and the ways in which these molecules are functionalised for use in a wide range of applications. These include the encapsulation of small chemical species, catalysis, the formation of nanoparticles and the synthesis of liquid crystals.

## Aspectes generals

La química de polímers és relativament coneguda, si més no en el seu punt primigeni. El fet que una molècula pateixi una polimerització i que això condueixi a l'obtenció d'un producte resultant de l'agregació de petites unitats repetides és una idea amb la qual ja estem familiaritzats. També som conscients que aquest procés dona lloc a molts productes força coneguts d'àmplia aplicabi-

litat, com per exemple els polímers lineals (poliamides, Nylon, Kevlar) o els ramificats (polièsters, glicogen), les poliolefines (polietilè, raí, Dracon) o els poliorganosiloxans (olis, pastes, greixos i elastòmers de silicones). La química de polímers presenta un problema important, que és la dispersió de la llargada de les cadenes que s'obtenen. Un bon procés de polimerització ha d'aconseguir que les molècules precursors es condensin fins a aconseguir una llargada de cadena i una ramificació concreta, i interessa, en la mesura possible, que la dispersió sigui mínima. Així doncs, el repte per als químics és

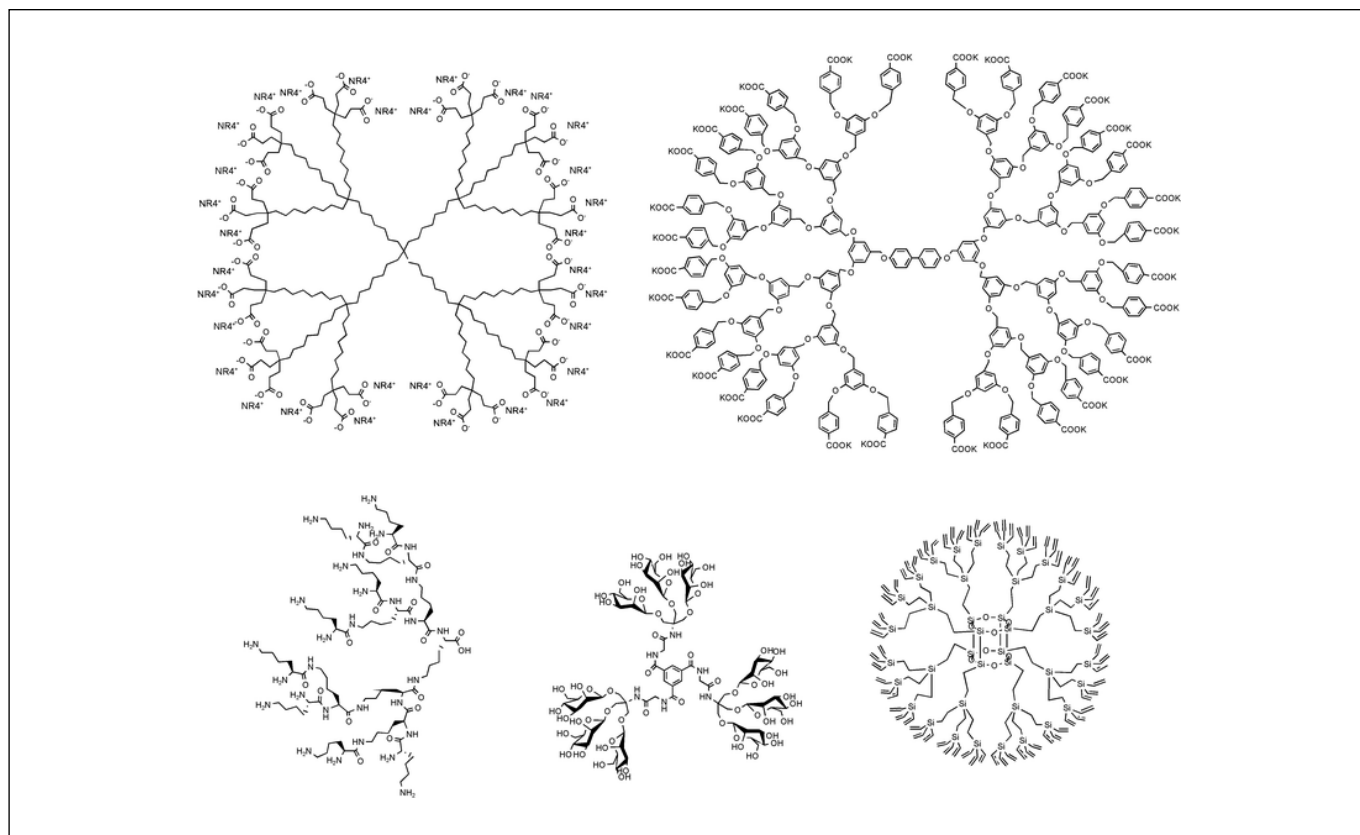


FIGURA 1. Formes geomètriques que poden adoptar els dendrímers.

controlar les reaccions per tal d'eliminar al màxim les mescles estadístiques (polidispersió) i obtenir un producte monodispers.

Aquests últims quinze anys s'ha desenvolupat amb èxit la química de molècules polimèriques ramificades que presenten estructures monodisperses i perfectament definides. Aquests tipus de molècules s'anomenen *dendrímers*. La paraula *dendrimer* deriva del grec *dendron*, que significa arbre o branca, i *meros*, que és un sufix científic per indicar part o unitat. També s'utilitzen altres noms com *arborols* (forma d'arbre), *polímers cascada* i *estels* (*starburst*<sup>TM</sup>), en funció de les formes que poden assolir. A la figura 1 trobem exemples d'aquestes formes geomètriques.

## Qüestions de lèxic

Com en totes les àrees de la química, les persones que treballen en dendrímers han hagut de desenvolupar una nomenclatura sistemàtica per tal de poder descriure amb precisió el que volen explicar. Les estructures dendrítiques es caracteritzen pel fet d'estar formades per capes connectades des dels punts focals (figura 2).

Aquestes capes s'anomenen *generacions*. En general, el nombre de generacions d'un dendrímer es defineix com el nombre de punts focals que hi ha entre el cor i la superfície. Es defineix com a *cor* la unitat central de la molècula; a vegades també se'n diu *generació zero* (G0), ja que habitualment és una unitat que no és un punt focal. Com es pot suposar, les estructures es basen en diferents tipus de connexions,

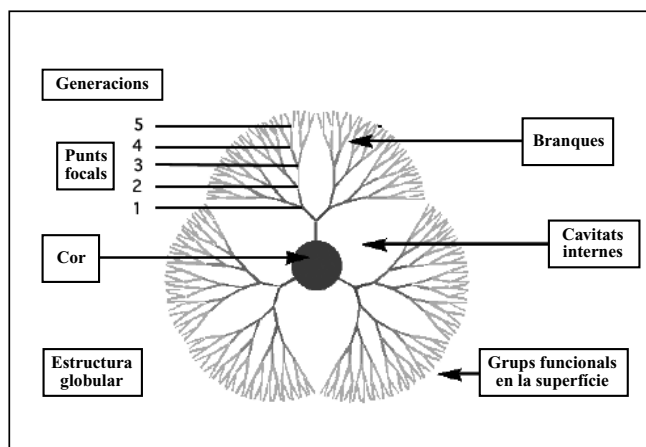


FIGURA 2. Representació esquemàtica de l'estructura dels dendrímers.



FIGURA 3. Símil dendrímer-bròquil. Congestió superficial.

com ara poliaril-èter, fragments de silici, fòsfor, ions metàl·lics, etcètera, i diferents molècules com a *core*. Quan ja tenim l'esquelet desitjat, podem funcionalitzar cada branca per tenir finalment una molècula potencialment molt activa. En l'àmbit molecular la ramificació dendrítica condueix a unes estructures globulars o semiglobulars.

El nombre de generacions que es pot assolir és molt gran i depèn de les característiques del grup focal que s'empri. Si utilitzem un punt focal que generi dues branques, l'anomenarem  $AB_2$  i cada generació tindrà el doble de branques que l'anterior. Si utilitzem un punt focal tipus  $AB_3$ , triplicarem el nombre de branques cada vegada, i així successivament. Quan ens imaginem aquest tipus de creixement, intuïtivament veiem que hi hauria d'haver algun límit. És clar, el creixement està limitat per requeriments estèrics, tant en els punts focals com en la superfície del dendrímer. El procés de creixement del dendrímer és, doncs, limitat i acabarà quan la quantitat d'unitats a la superfície la saturi. Un exemple quotidià és un broqui. Els branquillons interns ens donen la idea de l'estructura dendrítica i la part superior, la superfície, està atapeïda. Pràcticament ja no poden créixer més branquillons i els granets petits externs serien els punts de funcionalització (figura 3).

La combinació de cors, diferents punts focals i funcionalitzacions és il·limitat i, per tant, podem crear un nombre infinit d'estructures dendrímèriques diferents i un nombre infinit de molècules amb propietats molt específiques. El volum que poden adquirir aquestes molècules és bastant gran i en una escala de referències conegudes les podem situar entre els virus (100 nm) i les molècules típiques (1 nm) (figura 4).

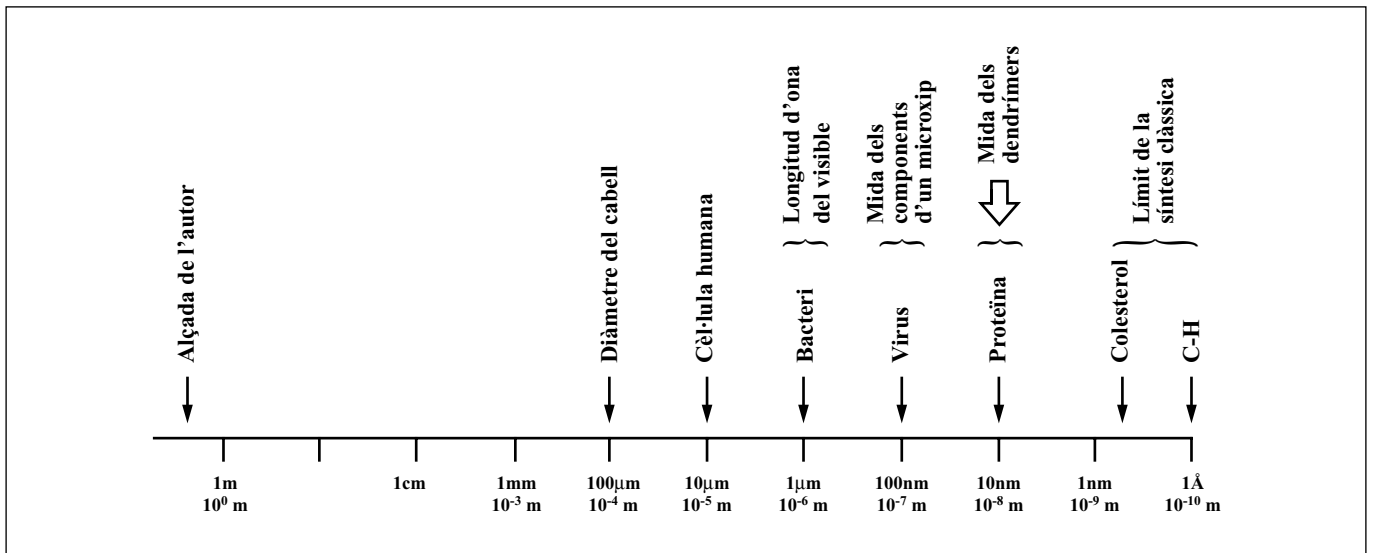


FIGURA 4. Relacions de grandària entre els dendrimers i objectes comuns (escala logarítmica).

## Síntesi de dendrimers: estratègia i sort

Quin és el plantejament que hem de fer per sintetitzar un dendrímer? Quan ens fixem en aquestes molècules ens adonem de l'evident ordenació i simetria que les caracteritza. Així doncs, la construcció haurà de mantenir un cert ordre, tal com ho fem quan construïm un edifici: comencem amb els fonaments, seguim amb les columnes, les plantes amb serveis i finalment el tanquem amb el teulat. Podem aplicar la clàssica

tècnica de construcció de baix a dalt o bé, alternativament, hom podria construir fent ús de prefabricats. Si aquestes idees les transportem a la síntesi de dendrimers podem definir les dues principals metodologies: la divergent i la convergent.

### MÈTODE DIVERGENT

Per construir un dendrímer amb aquest mètode necessitarem una molècula que actui com a cor i una altra que sigui la uni-

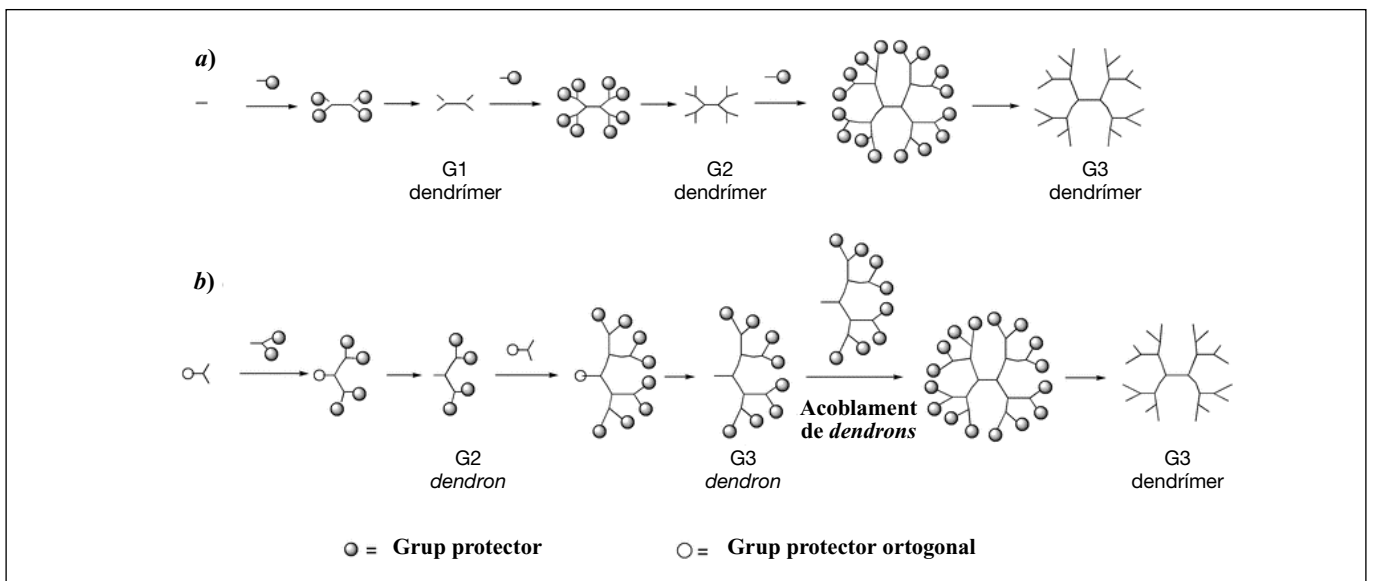


FIGURA 5. Síntesi de dendrimers. Mètodes divergent (a) i convergent (b).

tat de repetició. En funció dels punts de reactivitat que tingui la molècula de repetició, cada generació incrementarà el nombre de branques en un valor donat. La unitat monomèrica de repetició haurà de tenir com a mínim dos centres de reactivitat diferents que puguin ser manipulats químicament. Aquí és on intervé l'habilitat del químic per protegir o modificar grups funcionals de manera que la reactivitat pugui ser dirigida en cada moment. La síntesi divergeix des del cor fins a la perifèria (figura 5a).

Cal pensar que quan tenim un dendrímer amb una generació relativament alta, si volem construir una nova generació, el nombre de reaccions sobre el dendrímer és molt alt, i tots els centres actius hauran de reaccionar perquè la molècula final no mostri cap branca incompleta. Això a vegades presenta problemes, atesa la possible congestió estèrica final a la superfície.

## MÈTODE CONVERGENT

En la síntesi convergent, l'estratègia que s'utilitza és la inversa: partim de la superfície i anem col·locant les branques fins al cor. Els blocs que anem construint els anomenem *dendrons* i tots tenen un grup reactiu en la posició *focal*, el qual al final s'acoba amb el cor. Aquest mètode va ser utilitzat per Fréchet en la síntesi de dendrímers polièters (figura 5b).<sup>1</sup> El mètode convergent és habitualment menys laboriós que el divergent i en cada etapa el nombre de molècules que reacciona és més petit, i, per tant, és més fàcil evitar defectes en l'estructura. Cal remarcar, a més, que amb el mètode convergent és possible crear estructures dendrímèriques asimètriques emprant dos dendrons diferents.

En ambdós mètodes l'exigència des d'un punt de vista sintètic és que les reaccions que hem d'utilitzar han de donar rendiments elevats per tal d'evitar defectes en l'estructura: les addicions de Michael, la reacció de Wittig, l'ús de Grignards, hidrosililacions o coordinació a ions metàl·lics són exemples prou estudiats. D'aquesta manera s'han pogut crear molècules enormes amb pesos moleculars fins a un milió de daltons, més de tres mil grups funcionals a la superfície i grandàries que varien entre 10 i 500 Å, comparables, per tant, a algunes biomolècules com les proteïnes, els enzims o l'hemoglobina.

## Boles, caixes i esborronament d'un dendrímer

A mesura que l'estructura dendrítica va creixent es perfila una gran varietat de compartiments, espais i formes. L'estructura final de la molècula es pot dividir en tres grans parts:

- La superfície, amb característiques multivalents i que presenta un nombre molt alt de punts de reacció.
- La capa externa, just sota la superfície, que presenta un microentorn protegit de l'exterior per la superfície del dendrímer.
- El cor, que, en el cas de dendrímers d'un nombre alt de generacions, es troba molt protegit i presenta un entorn relativament buit creat per les branques.

L'interior del dendrímer conté espais buits que es poden fer servir per encapsular molècules (hostes). En aquest cas, el dendrímer actua com a amfitrió. Aquestes tres parts es poden dissenyar específicament per desenvolupar una tasca concreta com a sensors químics, vehicles de transport de molècules petites o simplement reactius amb molts punts d'atac.

Malgrat que inicialment es va suggerir que les estructures tridimensionals dels dendrímers de generacions elevades es podrien utilitzar com a models per a estructures de proteïnes, s'ha demostrat que això no és correcte. Cal pensar que les proteïnes presenten una cadena lineal polipeptídica doblegada o enrotllada deguda als enllaços de pont d'hidrogen que s'estableixen entre els grups funcionals i, per tant, tenen un grau alt d'empaquetament, mentre que els dendrímers presenten molts buits creats per les branques i, per tant, poca compactació. Tot i això, els estudis de dinàmica molecular mostren que els dendrímers, com les proteïnes, poden adoptar conformacions en funció de la polaritat, la força iònica o el pH del solvent en què es troben dissolts. Així, de la mateixa manera que les proteïnes es desnaturalitzen (es despleguen) en disminuir el pH, els dendrímers PAMAM, que tenen amines primàries a la superfície i terciàries a l'interior, presenten diferents conformacions en disminuir el pH a causa de la repulsió electrostàtica entre els grups aminoprotonats que fa que les branques se separin. Amb pH superiors a 9, els extrems de les branques ja no estan protonats i es pleguen cap a dintre

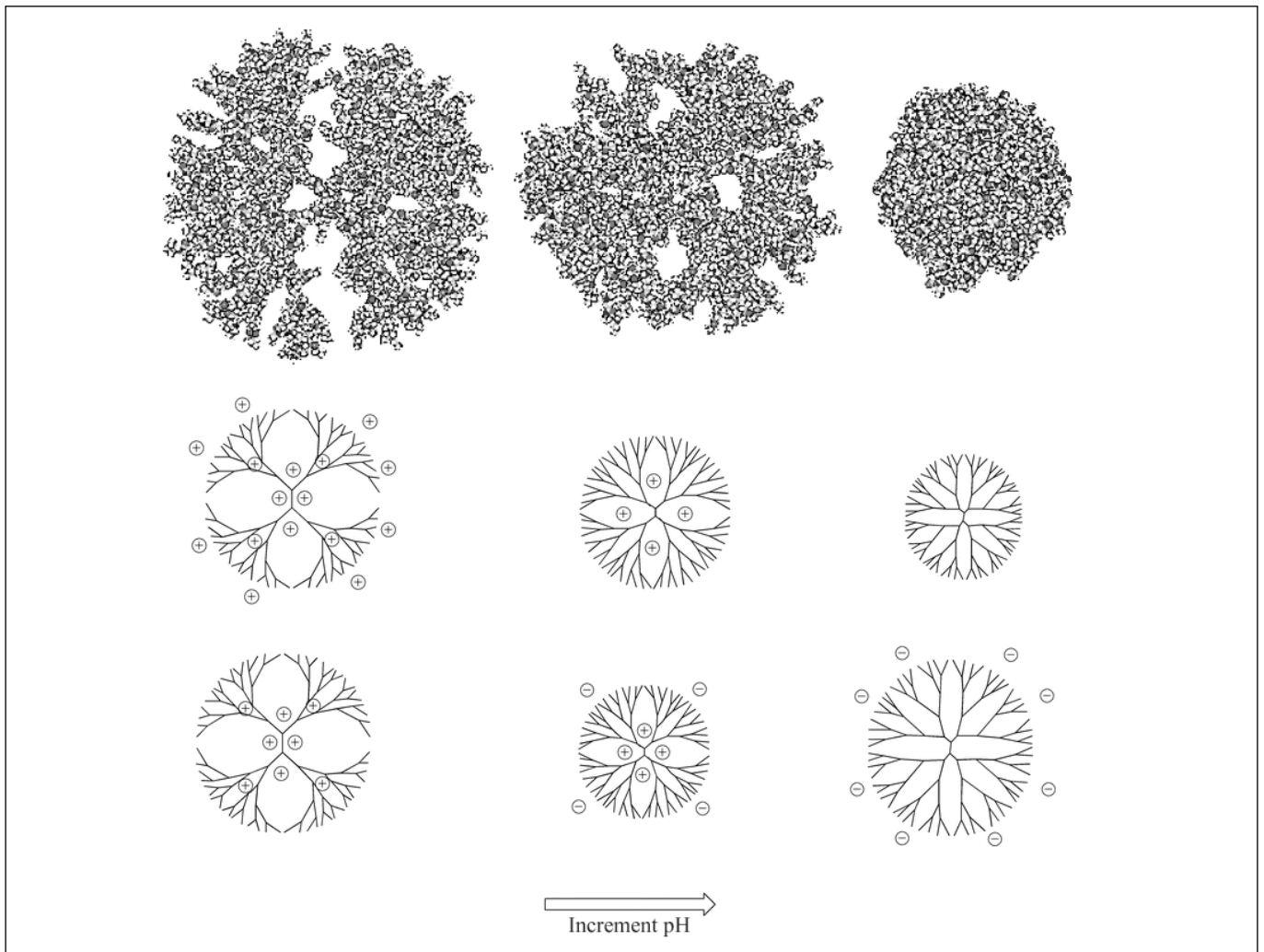


FIGURA 6. Canvi conformacional d'un dendrímer PAMAM en incrementar el pH (representacions en 3D, 2D, 1D).

com a conseqüència de l'enllaç de pont d'hidrogen entre els grups interiors protonats i les amines primàries de la superfície. Aquest fet provoca una disminució del volum del dendrímer i un augment de la densitat de compactació de la molècula. Es pot dir, doncs, que aquests dendrímers PAMAM actuen davant el medi àcid com els eriçons, traient les punxes (figura 6).

## Funcionalització de la superfície: com decorar una molècula

Al començament, una gran part dels dendrímers presentaven una estructura de cadenes carbonades amb punts de connexió

molt variats: amina, amida, èster, èter. Posteriorment s'han descrit altres punts focals com Si, P, B, Ge, Bi i metalls de transició. A la figura 7 es mostra un dendrímer que s'ha fet créixer amb connexions  $\alpha, \alpha'$ -bipiridil i terpiridina a ions  $Ru^{2+}$ .

També s'han desenvolupat dendrímers amb connexions organometàl·liques. La introducció de metalls en aquestes estructures va representar un avenç, ja que va permetre la possibilitat d'augmentar el nombre de punts focals gràcies a la versatilitat en el nombre de coordinació del metall en funció del seu grau d'oxidació. A més, es va poder funcionalitzar la superfície amb fragments metàl·lics ( $ML_n$ ; L = lligand), fet que obre un gran camp de possibilitats quant a propietats i aplicacions. La gran quantitat de fragments  $ML_n$  amb què es pot

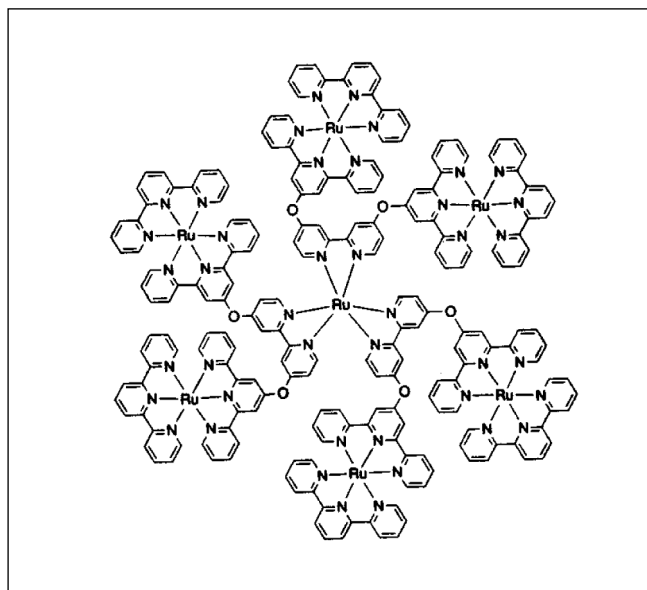


FIGURA 7. Dendrimer de Ru amb connexions bipiridil i terpiridina.

funcionalitzar la superfície fa que el dendrimer esdevingui com una bola de baixa densitat (cavitats internes grans) amb una closca metàl·lica que podem variar a voluntat. Tanmateix hi podem posar més closques metàl·liques, com es mostra a la figura 8, en què tenim una capa interna d'àtoms d'or i una d'externa d'àtoms de ferro.

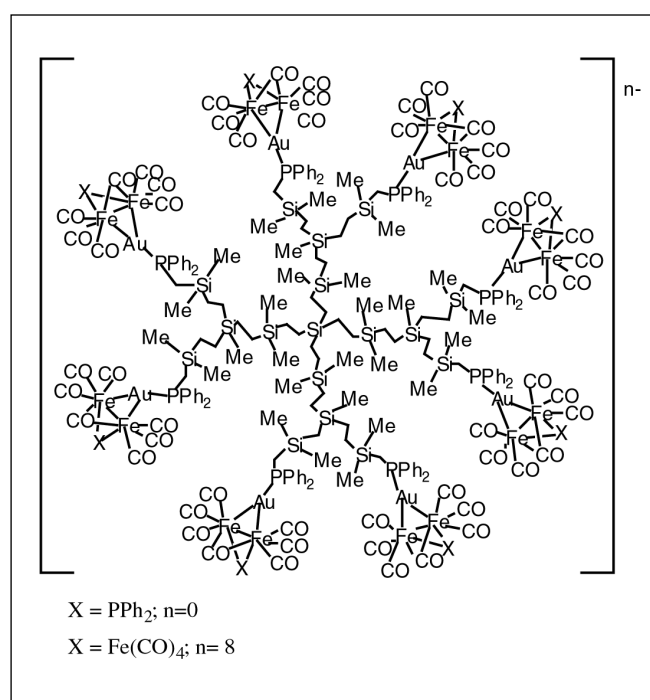


FIGURA 8. Dendrimer bimetal·lic Au-Fe.

## Caracterització i com controlar el creixement i la forma

Avui dia els químics tenim tota una plèiade de tècniques per poder caracteritzar un producte químic; però, malgrat això, de vegades la feina no és tan fàcil. En aquest cas la caracterització dels dendrimers és sovint complicada. A banda de les tècniques moleculars habituals com poden ser l'espectroscòpia d'infraroig, Vis-UV, etc., quasi sempre cal recórrer a tècniques específiques d'espectrometria de masses que originalment van ser desenvolupades per a l'estudi de biomolècules com MALDI-TOF o electroesprai. La ressonància magnètica nuclear també esdevé una tècnica fonamental per poder seguir el creixement de les generacions, ja que permet controlar els nuclis actius a l'RMN de cada nova capa que generem (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si, etcètera).

Val a dir que és molt difícil cristal·litzar aquestes molècules per tal d'obtenir un monocristall apte per a un estudi de difracció de raigs X. Les diferents conformacions que poden assolir les branques i la gran mobilitat que tenen en dissolució fan que, malgrat poder aïllar els productes en estat sòlid, mai no es presentin en forma cristal·lina, sinó que ho facin en forma amorfa. Amb la potencialitat que donen els programes informàtics de modelització molecular generats amb mètodes de mecànica quàntica i dinàmica molecular es pot obtenir informació estructural d'aquestes espècies, de les formes més probables i de les condicions òptimes de creixement. Aquestes simulacions ens mostren també la congestió superficial que pot existir i el volum de les cavitats interiors. En general, s'observa un canvi en la forma de les molècules, des d'una estructura discoïdal plana en les baixes generacions fins a una forma més globular o esfèrica en les generacions més altes.

## Aplicacions

La investigació en el camp dels dendrimers ha evolucionat des de l'interès inicial durant els anys vuitanta a desenvolupar noves rutes de síntesi cap a l'interès actual a trobar aplicacions específiques d'aquestes macromolècules (figura 9).

Les interessants propietats dels dendrimers de generacions elevades fan que aquestes molècules siguin objecte d'interès en el camp de la ciència de materials com a alternativa als

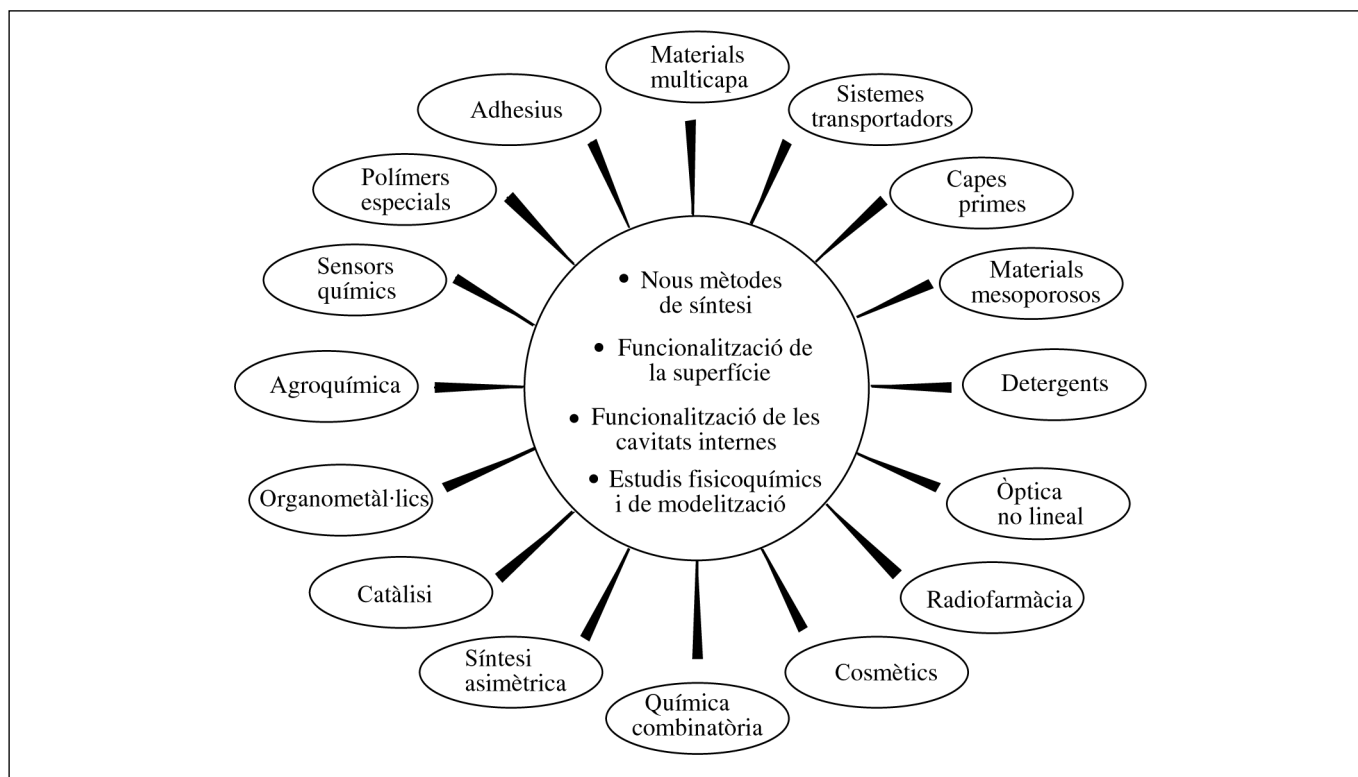


FIGURA 9. Alguns camps d'aplicacions dels dendrímers.

polímers clàssics. A més a més, com hem vist, els dendrímers tenen cavitats internes, cosa que els pot fer actuar com a receptors d'altres espècies, que anomenarem *hosts*. Diversos grups de recerca han explorat aquest camp per desenvolupar sofisticats sistemes transportadors per a fàrmacs (*drug delivery systems*). S'han fet també estudis de l'aplicació dels dendrímers com a màquines moleculars en fotoquímica i com a plantilles per a la síntesi de nanopartícules. La catàlisi amb dendrímers funcionalitzats amb metalls de transició és un altre camp d'aplicació molt important.

## ENCAPSULACIÓ

Com a conseqüència de l'estructura tridimensional dels dendrímers i dels seus nombrosos grups funcionals situats tant a la perifèria com a l'interior, els dendrímers de generacions elevades són capaços d'actuar com a amfitrions d'un gran nombre de ions i de molècules. A més a més, els dendrímers poden retenir l'hoste d'una manera selectiva segons la natura de l'amfitrió, la composició química tant a l'interior del dendrímer com a la seva perifèria i la mida de la cavitat.

El 1994, Meijer i col·laboradors<sup>2</sup> van ser els primers a demostrar la importància dels dendrímers com a receptors. Van utilitzar un dendrímer polipropilè-imina (PPI) de cinquena generació amb seixanta-quatre branques modificades amb aminoàcids L-fenilalanina protegits amb *t*-Boc (*tert*-butiloxi-carbonil). D'aquesta manera, la capa externa es va fer molt densa a causa de la presència dels grups protectors. Aquestes molècules flexibles i amb cavitats internes, amb una perifèria congestionada estèricament i amb enllaços d'hidrogen que formen una capa rígida s'anomenen *caixes dendrítiques*. Molècules hostes de diferent grandària presents durant la modificació del dendrímer van poder ser encapsulades al seu interior i aïllades de l'exterior mitjançant la densa i empaquetada superfície de Boc-fenilalanina: unes de força grans, com és el cas de la rosa de Bengala, i d'altres de més petites, com l'àcid *p*-nitrobenzoic (figura 10).

Després d'una hidròlisi selectiva dels grups *t*-Boc de la superfície, aquesta es fa més oberta i les molècules hostes més petites són capaces de fugir del dendrímer, mentre que les més grans queden atrapades a l'interior. Aquestes darreres es poden alliberar per acidòlisi dels enllaços amida i donar lloc

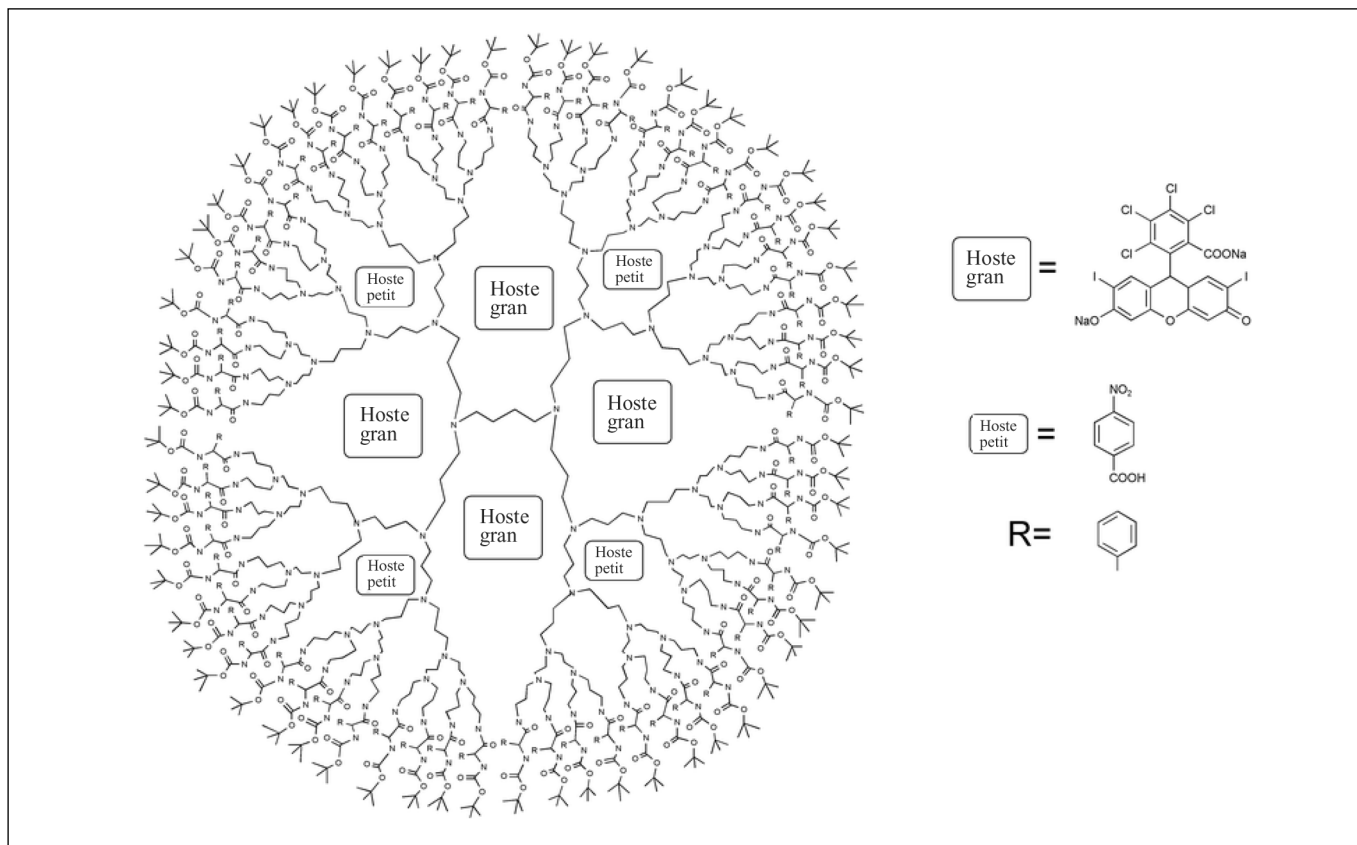


FIGURA 10. Caixa dendrítica.

al dendrímer no modificat però amb una estructura més oberta.

A les caixes dendrítiques, les interaccions entre l'amfitrió i l'hoste estan governades bàsicament per la mida molecular de l'hoste i la mida de les cavitats del receptor. Si s'incorporen unions biodegradables a la superfície del dendrímer, aquesta pot ser perforada, alternativament, per hidròlisi fisiològica o enzimàtica, cosa que possibilita l'aplicació de l'amfitrió en transportadors de fàrmacs.

Un exemple d'aplicació de dendrímers en el camp de la medicina és el que ha estat publicat recentment,<sup>3</sup> en què un dendrímer de quarta generació format per àcid succínic i glicerol és capaç d'encapsular compostos hidrofòbics com el 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridini) fenolat i la 10-hidroxicamptotecina (10HCPT), una droga anticancerígena molt poc soluble en aigua. L'assemblatge molecular dendrímer/encapsulant resulta soluble en aigua a causa de la presència de grups hidroxil o carboxilat a la perifèria del dendrímer. Estudis *in vitro* demostren que l'activitat anticancerígena de la 10HCPT roman la-

tent mentre es troba encapsulat al dendrímer i, per tant, que el dendrímer es pot emprar com un possible transportador per a drogues anticancerígenes hidrofòbiques.

Els dendrímers també poden actuar com a desnaturalitzants i solubilitzants de proteïnes. Un exemple remarcable n'és l'ús de dendrímers catiónics per solubilitzar agregats de proteïnes prió,<sup>4</sup> que causen les malalties mortals anomenades *encefalopatia esponjiforme*, que inclou el mal de les vaques boges, també anomenada *de Creutzfeldt-Jaakob*. S'ha demostrat que els dendrímers catiónics, com ara PAMAM de generació 3 o més grans, sí que són capaços d'extreure PrP<sup>Sc</sup> —la proteasa resistent isoforma de la proteïna prió— de cèl·lules de cultiu infectades, i la seva eficiència és major si el dendrímer té una alta densitat superficial d'amines primàries. No s'ha descrit cap altre compost capaç de dissoldre agregats de la proteïna prió un cop formats.

Però no són només les molècules orgàniques les que poden ser encapsulades dins d'un dendrímer. L'any 1998, dos grups d'investigació, el de Crooks<sup>5</sup> i el de Tomalia,<sup>6</sup> van publicar simul-



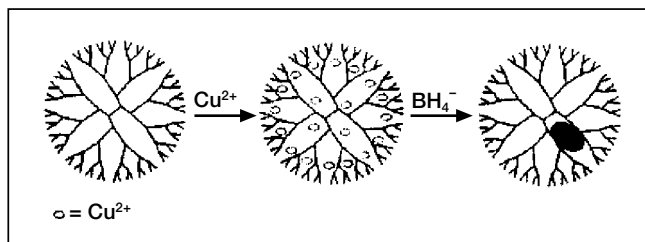


FIGURA 11. Esquema de síntesi de nanoclusters de Cu.

tàniament la síntesi de nanoclusters metàl·lics encapsulats en dendrímers. Tots dos van utilitzar la mateixa estratègia sintètica: en primer lloc, sintetitzar el dendrímer en presència del metall ( $\text{Cu}^{2+}$ ) de manera que interaccionés amb l'interior del mateix dendrímer, i en segon lloc, reduir-lo químicament amb hidrazina o amb borhidruir sòdic perquè donés lloc així als nanoclusters metàl·lics (figura 11).

Aquests estudis van demostrar que els dendrímers funcionen com autèntiques plantilles per controlar el creixement i l'estabilització de les nanopartícules. Això és així perquè aquestes resten atrapades per efectes estèrics, i impedeixen que el metall s'aglomeri. Alhora, una part important de la seva superfície no està passivada i pot participar en reaccions catalítiques. Per exemple, Crooks i col·laboradors<sup>7</sup> van sintetitzar nanopartícules de Pd i Pt encapsulades en dendrímers del tipus PAMAM funcionalitzats amb grups  $-\text{OH}$  i van comprovar que aquestes nanopartícules eren catalitzadors molt actius per a la hidrogenació d'alquens en aigua. A més a més, la velocitat de la hidrogenació pot ser controlada ajustant la mida (generació) del dendrímer.

## CATÀLISI I CRISTALLS LÍQUIDS

La catàlisi és una àrea en què els dendrímers tenen múltiples possibilitats, ja que combinen els avantatges de la catàlisi homogènia, quant a solubilitat i control del nombre i l'estructura dels centres actius, i els de la catàlisi heterogènia, ja que la seva mida nanoscòpica permet que puguin ser separats fàcilment per ultrafiltració.

El centre actiu pot estar localitzat tant a la perifèria com al cor del dendrímer (figura 12). Si el centre catalític actiu és al cor, els substrats han de penetrar el dendrímer abans de reaccionar, al contrari del que s'esdevé quan els dendrímers estan funcionalitzats a la superfície. Aquest fet constitueix ja una

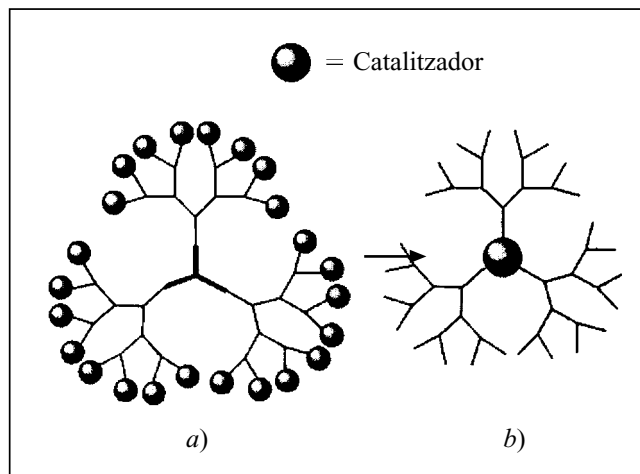


FIGURA 12. Catalitzador localitzat a la perifèria (a) o al cor (b) del dendrímer.

primera etapa selectiva. D'altra banda, el catalitzador es pot beneficiar de l'entorn local específic creat pel dendrímer. Per reaccions que es desactiven per efecte d'un gran excés de lligand o per un mecanisme bimetal·lic, aquest aïllament pot donar lloc a un catalitzador molt estable.

El primer exemple de catàlisi amb dendrímers va ser publicat l'any 1994 per van Koten i col·laboradors,<sup>8</sup> que van funcionalitzar les generacions zero i primera de dendrímers carbo-silans i van provar la reacció de Kharasch d'addició de tetraclorometà a metacrilat. Malgrat que l'activitat catalítica del catalitzador dendrític de primera generació era un 30 % menor que la del compost monòmer anàleg, es va demostrar que és possible l'aplicació d'aquest sistema catalític a un procés continu utilitzant un reactor de membrana. Des d'aleshores la catàlisi amb dendrímers ha atret nombrosos grups de recerca. Així, per exemple, Togni i col·laboradors<sup>9</sup> van sintetitzar el 1998 dendrímers que contenien lligands quirals difosfinoferrocè i van obtenir els corresponents complexos de rodi amb aquests dendrímers. Aquests complexos catalitzen la hidrogenació del dimetilacetonat. L'excés enantiomèric obtingut va ser del 98 %, molt similar al de l'anàleg mononuclear, del 99 %. Tot i que els dendrímers emprats eren de baixa generació, es van poder separar de la barreja de reacció amb una membrana de nanofiltració.

Els cristalls líquids són materials que es caracteritzen pel fet de formar, en fondre's, una fase intermèdia, anomenada *meso-fase*, en què el material presenta una estructura ordenada i alhora té la mobilitat característica d'un líquid.

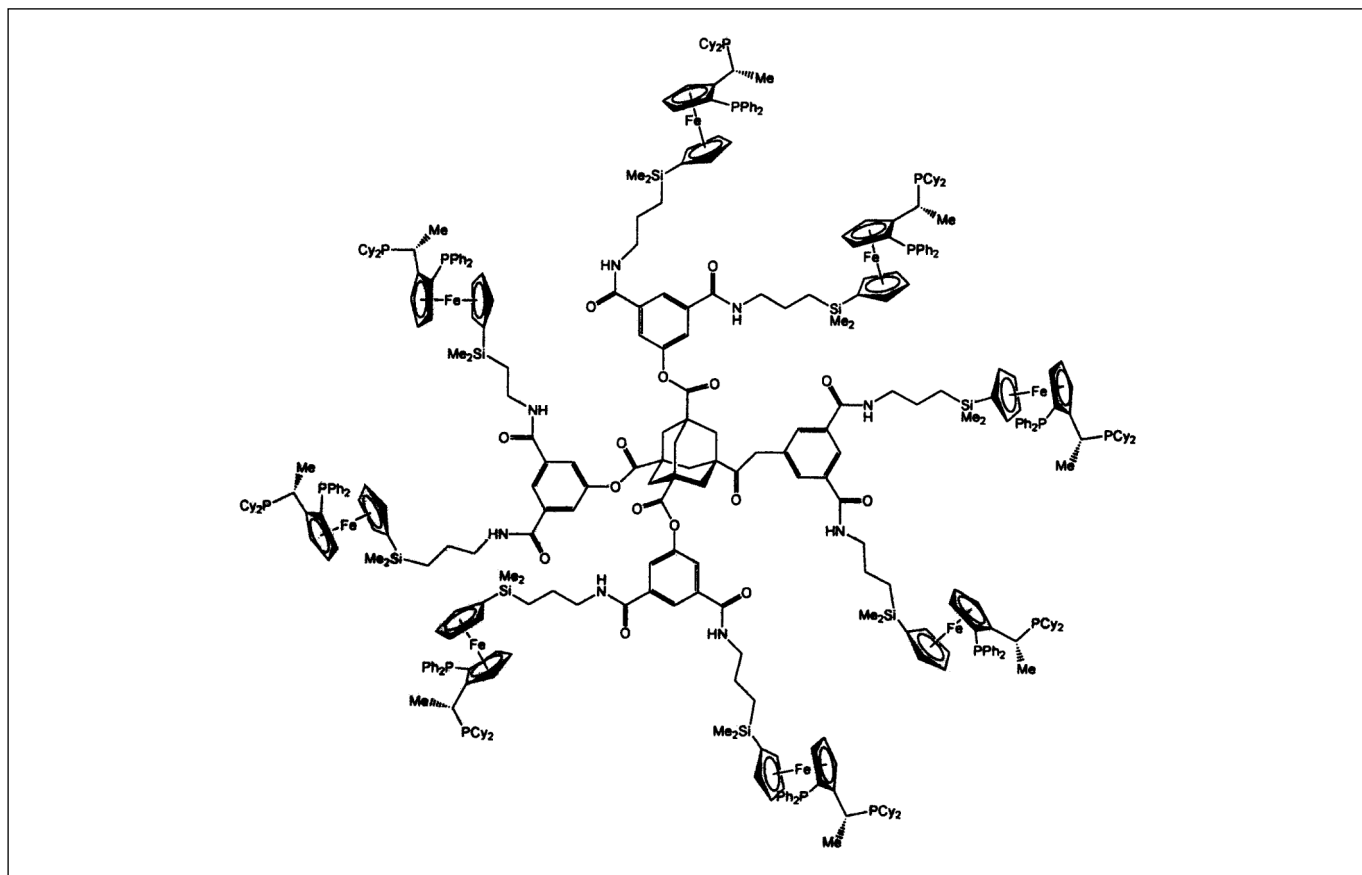


FIGURA 13. Dendrimer amb vuit lligands quirals difosfinoferrocè.

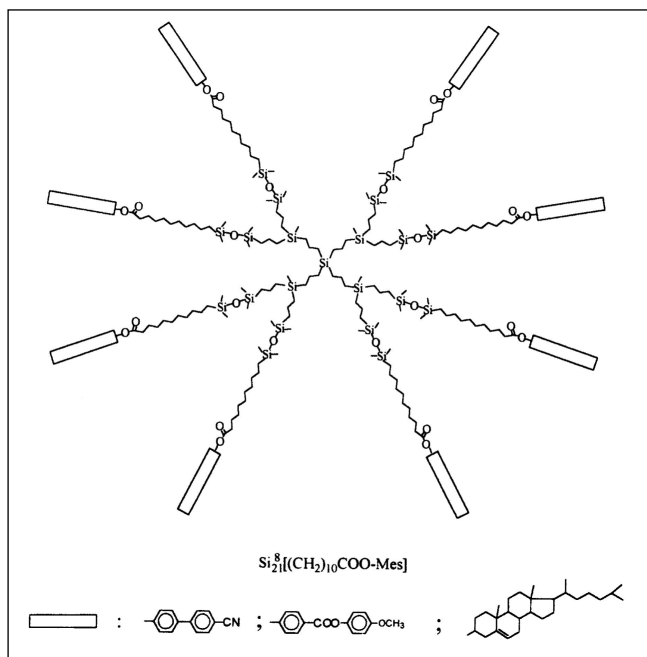


FIGURA 14. Exemple de dendrimer cristall líquid.

Com ja hem vist anteriorment, moltes de les propietats dels dendrimer són determinades principalment per la naturalesa química dels grups terminals. La modificació dels dendrimer amb grups terminals mesogènics dona lloc a dendrimer cristall líquids.

El 1996, V. P. Shibaev<sup>10</sup> va sintetitzar un nou tipus de dendrimer amb una estructura formada per una part interna de tipus carbolil i una superfície externa formada per fragments mesogènics (figura 14).

Les propietats dels cristall líquids obtinguts van ser determinades per microscòpia de polarització òptica, per calorimetria d'escombratge diferencial (DSC) i per difracció de raigs X. Van observar que les propietats del compost depenien de la natura del grup mesogènic terminal, però que tots es comportaven com a cristall líquids.

Per concloure, podem afirmar que els dendrímers són un tipus de molècules amb unes característiques molt especials que els fan uns bon candidats per a usos molt diversos. Cal esperar que en el futur continuïn desenvolupant-se noves estructures dendrítiques que portin al descobriment de noves i cada dia més interessants aplicacions.

## Referències bibliogràfiques

- 1) HAWKER, C. J.; FRECHET, J. M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990), p. 1010.
- 2) JANSEN, J. F. G. A.; BRABANDER, E. M. M. de van der Berg; MEIJER, E. W. *Science*, núm. 266 (1994), p. 1226.
- 3) MORGAN, M. T.; CARNAHAN, M. A.; IMMOOS, C. E.; RIBEIRO, A. A.; FINKELSTEIN, S.; LEE, S. J.; GRINSTAFF, M. W. *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 125 (2003), p. 15485.
- 4) PRUSIEN, S. B.; SUPATTAPONE, S. Patent US2002 0041859, 2001, 31.
- 5) ZHAO, M.; SUN, L.; CROOKS, R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 120 (1998), p. 4877.
- 6) BALOGH, L.; TOMALIA, D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 120 (1998), p. 7355.
- 7) ZHAO, M.; CROOKS, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, núm. 383 (1999), p. 364.
- 8) a) KNAPEN, J. W. J.; MADE, A. W. van der; WILDE, J. C. de; LEEUWEN, P. W. H. van; WIJKENS, P.; GROVE, D. M.; KOTEN, G. van. *Nature*, núm. 372 (1994), p. 659. b) KNIL, L. A. van der; GROVE, D. M.; SWIKKER, J. W.; JENNESKENS, L. W.; DRENTH, W.; KOTEN, G. van. *Chem. Mat.*, núm. 6 (1994), p. 1675.
- 9) KÖLLNER, C.; PUGIN, B.; TOGNI, A. *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 120 (1998), p. 10274.
- 10) PONOMARANKE, S. A.; REBROV, E. A.; BOBROVSKY, A. Yu.; BOIKE, N. I.; MUZAFAROV, A. M.; SHIBAEV, V. P. *Liquids Crystals*, núm. 21 (1996), 21, p. 1, 1.

## Textos generals

NEWKOME, G. R. *Advances in Dendritic Macromolecules*. Vol. 1-3. Greenwich, Conn.: JAI, 1994-1996.

NEWKOME, G. R.; MOOREFIELD, C. N.; VÖGTLE, F. *Dendrimers and Dendrons. Concepts, Syntheses, Applications*. Weinheim: Wiley: VCH, 2001.

ROSSELL, O.; SECO, M.; ANGURELL, I. «Dendrimers and Nanosciences». A: *Comptes rendues de chimie*. Tom 6. París: Elsevier, 2003.

## Autors

*Miquel A. Seco és doctor en química (1982) per la Universitat de Barcelona i professor titular de química inorgànica a la mateixa universitat. Els seus temes d'interès en la recerca són els clústers metàl·lics i els metal·ladendrímers, sobre els quals ha publicat quasi un centenar de treballs.*

*Inmaculada Angurell està desenvolupant la tesi doctoral en el camp dels dendrímers metàl·lics i la seva aplicació en catàlisi homogènia, sota la direcció dels doctors O. Rossell i M. Seco.*