

УДК 541.64:539.199

ГИБРИДНЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ¹

© 2002 г. Ю. Д. Семчиков*, М. Н. Бочкарев**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Обобщены данные по синтезу, молекулярной архитектуре и основным свойствам блок-сополимеров, содержащих в молекуле линейную полимерную или олигомерную цепь, связанную с дендримером или его фрагментом.

ВВЕДЕНИЕ

Дендримеры и сверхразветвленные полимеры, первые представители которых были синтезированы немногим более 10 лет назад, сегодня оказались наиболее интенсивно развивающейся областью химии. Число публикаций на эту тему, включающих объемные монографии [1–4], исчерпывающие обзоры (например, [5–14]) и оригинальные статьи, ежегодно увеличивается с нарастающей скоростью, что хорошо видно из диаграммы.



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-32875 и 01-03-32934).

E-mail: semchikov@ichem.unn.runnet.ru (Семчиков Юрий Денисович), mboch@imoc.sinn.ru (Бочкарев Михаил Николаевич).

По мере развития химии дендримеров внимание исследователей все в большей степени смещается к поиску областей практического использования. К настоящему времени синтезированы дендримеры, свойства которых позволяют прогнозировать их применение в самых различных областях: от генной терапии до люминесцентных покрытий [15]. Уже найдены подтверждения возможности использования этих веществ в качестве ЖК-материалов [16, 17], катализаторов [10, 18–21], гомогенных растворимых носителей в комбинаторных синтезах [21, 22], люминофоров с антенным эффектом [23–25], компонентов для конструирования органических светодиодов [26].

С целью расширения комплекса практически полезных свойств и поиска новых областей использования синтезировано большое число модифицированных дендримеров и сверхразветвленных полимеров. Фактически можно говорить о возникновении нового направления в рамках дендримерной химии, объединяющего исследования по синтезу и изучению свойств гибридных дендримеров и сверхразветвленных полимеров. Развитие этого направления привело к появлению макромолекулярных структур новой, необычной архитектуры, полимеров с необычными свойствами, в частности с повышенной способностью к самоорганизации в растворе и в массе. Гибридные дендримеры делятся на две группы. Те, что относятся к первой группе, сохраняют присущую “классическим” дендримерам и дендромам архитектуру макромолекулы. Их модификация проявляется в том, что дендроны в дендримере или

слои (генерации) в тех и других имеют разное химическое строение. На схеме 1 представлены основные типы гибридных дендримеров первой группы. Заштрихованные области подразумевают, что повторяющиеся строительные блоки, терминальные и фокальные функциональные группы в данном клине (монодендроне) или сферическом слое одинаковы и отличаются от таковых в светлых фрагментах.

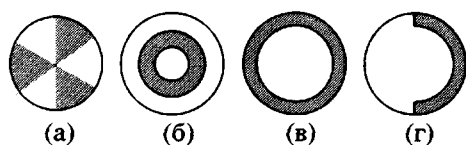


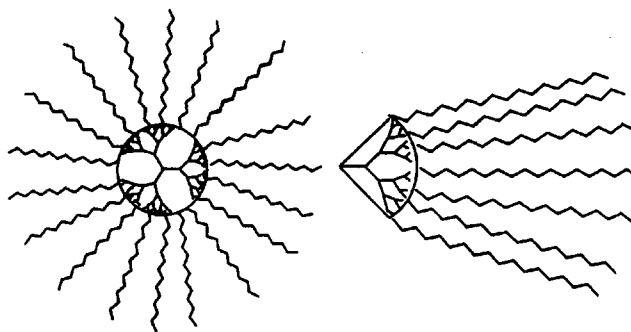
Схема 1

(а – сегментные, б – слоевые, в – поверхностно-слоевые, г – сегментослоевые дендритные блок-сополимеры (гибридные дендримеры)).

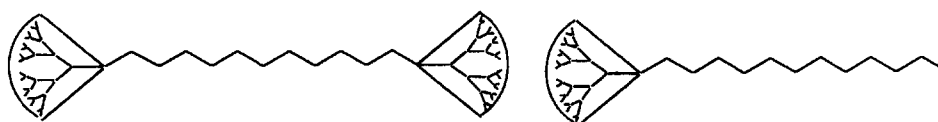
Иной способ модификации, не приведенный на схеме 1, заключается в конструировании гибридных полимеров, содержащих в молекуле дендритные и линейные фрагменты. Именно такие вещества являются предметом настоящей статьи. Интерес к ним обусловлен кроме чисто фундаментального аспекта возможностью получения новых амфифильных и ЖК-материалов, находящих применение в молекулярной биологии, медицинской диагностике [27], радиоиммунотерапии [28] и процессах тонкой химии. В настоящем обзоре собраны данные, касающиеся методов их синтеза, строения молекулярного каркаса, топологии молекул, основных физико-химических свойств и применения. Число известных сегодня глобулярно-линейных сополимеров, содержащих высокомолекулярные гибкоцепные блоки, относительно невелико, однако влияние даже коротких линейных фрагментов отчетливо проявляется на свойствах указанных соединений. В связи с этим в круг рассматриваемых объектов включены также гибриды, длина линейного блока которых превышает 9–10 атомов. При меньшей длине гибкоцепного

фрагмента его влияние на свойства, как правило, становится мало заметным.

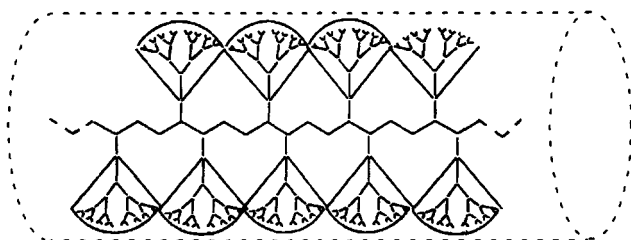
Общий блок дендритно-линейных гибридных полимеров может быть разделен по структурному признаку на три основные группы. К первой из них, представленной наибольшим числом примеров, относятся сополимеры, молекулы которых, имеющие форму морского ежа, содержат дендимер с привитыми на поверхности линейными цепочками. Близким по устройству видом являются монодендроны с периферийными гибкоцепными заместителями, напоминающие по форме осьминога. Их можно рассматривать как заготовки для получения дендимера по конвергентной схеме, однако эти макромолекулярные соединения имеют самостоятельное значение, поскольку способны образовывать надмолекулярные формы, недостижимые для других гибридных сополимеров. При разном химическом составе лучей и дендимеров (дендронов) оба гибрида могут быть отнесены к звездно-дендритным блок-сополимерам



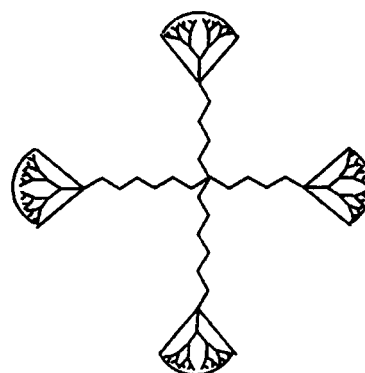
Вторая группа включает гантелеподобные гибриды, т.е. сополимеры, линейные цепочки которых терминированы дендронами (дендритными клиньями), присоединенными к линейному участку в фокальной точке. Разновидностью этого типа сополимеров являются гибриды, содержащие дендритный фрагмент только с одного конца линейного участка. Эти гибриды могут быть определены как трех- и двублочные линейно-дендритные блок-сополимеры



Третий тип сополимеров содержит образования, гибкоцепные фрагменты в которых по всей длине имеют дендритное обрамление. Стерические препятствия, возникающие при присоединении объемных дендронов к соседним функциональным группам линейной цепи, обуславливают выпрямление последней и образование молекул в форме ворсистого стержня. Данная структура должна быть отнесена к линейно-дендритным привитым сополимерам или цилиндрическим щеткам. Чаще упоминается такое название, как цилиндрический (со)полимер



Наряду с рассмотренными наиболее типичными встречается иной тип организации гибридных молекул. Приведенная ниже структура подобна известным звездным полимерам, но в отличие от последних каждый ее луч, исходящий из центра макромолекулы, оканчивается дендроном. Этот гибрид также должен быть отнесен к звездно-дендритным блок-сополимерам



ДЕНДРИМЕРЫ С ПЕРИФЕРИЙНЫМИ ГИБКОЦЕПНЫМИ ГРУППАМИ

В звездно-дендритных блок-сополимерах типа "еж", которые при гидрофобных алифатических лучах можно рассматривать как обращенную мономолекулярную мицеллу, в качестве ядра чаще всего используют полипропилениминные [29–34] и полиамидаминные [35–37] дендримеры. Реже применяют дендримеры на основе кремнийорганических [38, 39], арилэфирных [40], фенилацетиленовых [41] и тиофосфиновых [42] строительных блоков. Роль линейных фрагментов могут играть алкилы [29, 32, 33, 35–40], арил-алкилы [30, 31], алкил(арил)эфиры [39, 41] или полиэфиры $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OR}$ [34]. Практически во всех случаях сополимеры синтезировали по общей схеме, присоединяя линейные группы к готовому дендримеру.

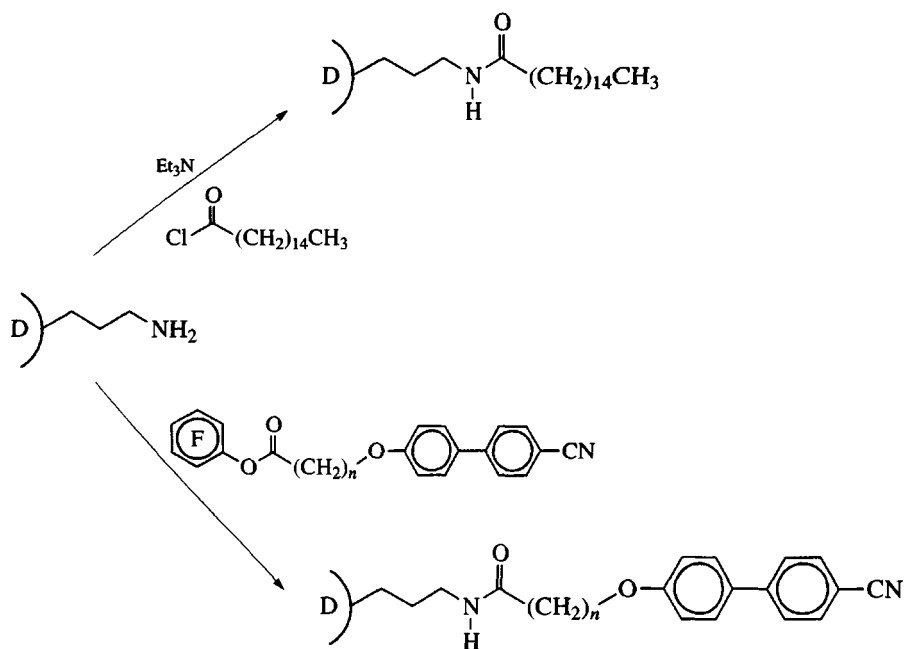
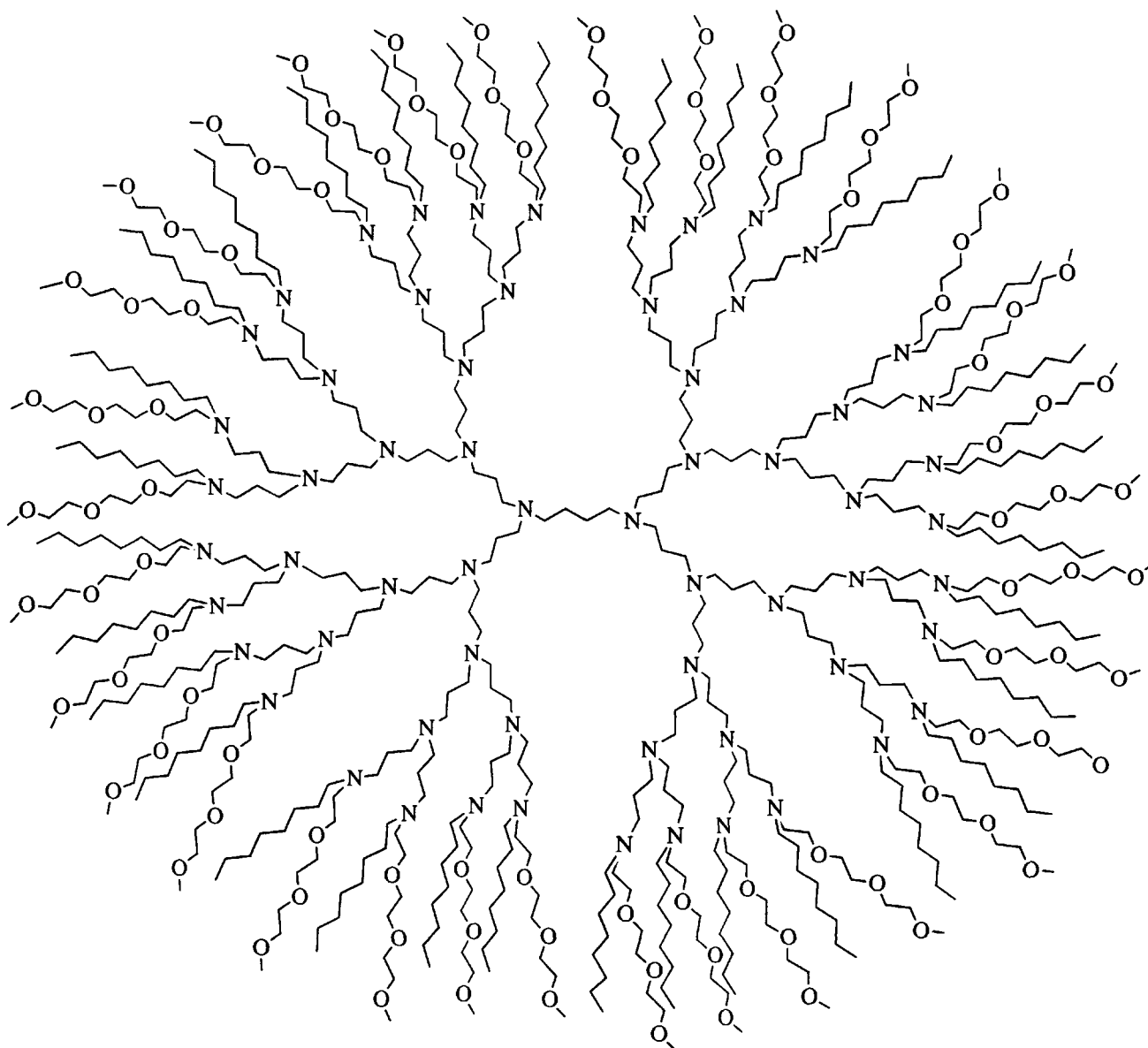


Схема 2

Присоединение осуществляют ацилированием терминальных групп NH_2 в предварительно полученном дендримере хлорангидами или активированными эфирами карбоновых кислот.

С целью получения дендримера, растворимого в широком наборе растворителей и, следо-

вательно, способного служить хозяином-матрицей для соединений различной природы, синтезирован гибрид, содержащий одновременно гидрофобные и гидрофильные цепочки на поверхности полипропилениминного дендримера [34]



Синтез гибрида включает четыре стадии: амидирование групп NH_2 в коммерческом полипропилениминном дендримере DAB-dendr(NH_2)₃₂ октаноил хлоридом; восстановление образующихся терминальных группировок $\text{NH}(\text{COR})$ алюмогидридом лития; амидирование полученного дендримера с терминальными группами $\text{NHC}_8\text{H}_{17}$ хлорангидридом $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{COCl}$ и повторное восстановление продукта LiAlH_4 . Аналогичная стратегия использована при получении блок-сополимера, содержащего кремнийорганическое дендритное ядро и два типа лучей – полистирол и полиизопрен [38]. В этом случае “живые” гомополимеры полистирола и полиизопрена – *втор*-Bu(M)_n-Li,

полученные полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии *втор*-BuLi, последовательно присоединяли к хлортерминированному пропилкремниевому дендримеру.

Редким примером глобулярно-линейных сополимеров, содержащих сверхразветвленное ядро, является сополимер дендритного 1,3,6-полифенилена с политиофеном [43]. Гибрид получен присоединением магнийбромтиофена к бромтерминированному сверхразветвленному полимеру в присутствии комплекса Ni(II) при одновременной поликонденсации тиофена

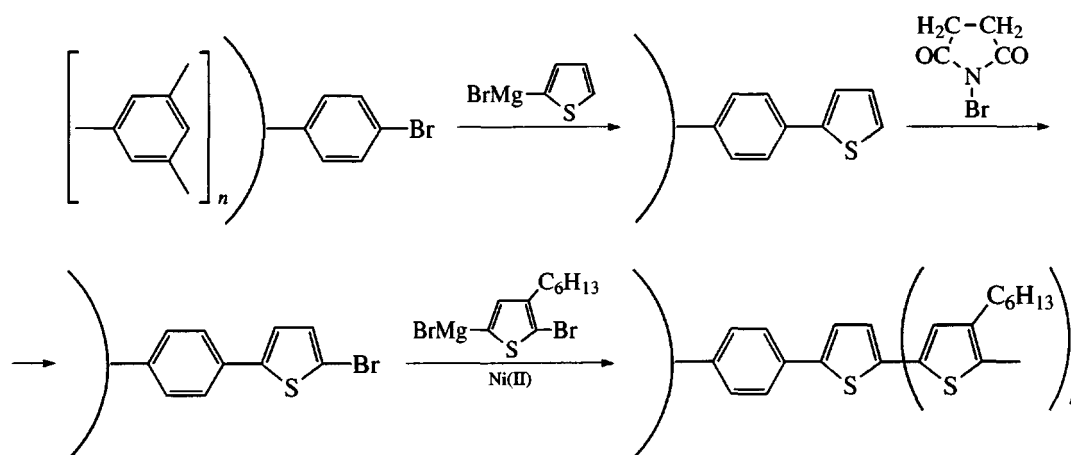


Схема 3

Концевые группы тиофеновых лучей авторами не указаны, но из приведенной схемы следует, что ими могут быть атомы брома. Найдено, что легированные иодом пленки такого гибрида и линейного политиофена обладают близкой проводимостью.

Такой же принцип организации, т.е. дендритная головная часть с отходящими линейными лучами, имеют гибриды типа “осьминог”. Но в этом

случае роль глобулы выполняют не законченный дендример, а его часть – монодендрон, имеющий форму сектора или клина и являющийся заготовкой при синтезе дендримера конвергентным способом. Практически во всех известных примерах подобных сополимеров монодендрон формируется из поли(алкилокси)метилбензоатных строительных блоков по конвергентной схеме, при этом длина углеводородной цепочки не превышает 12–18 атомов [44–49]

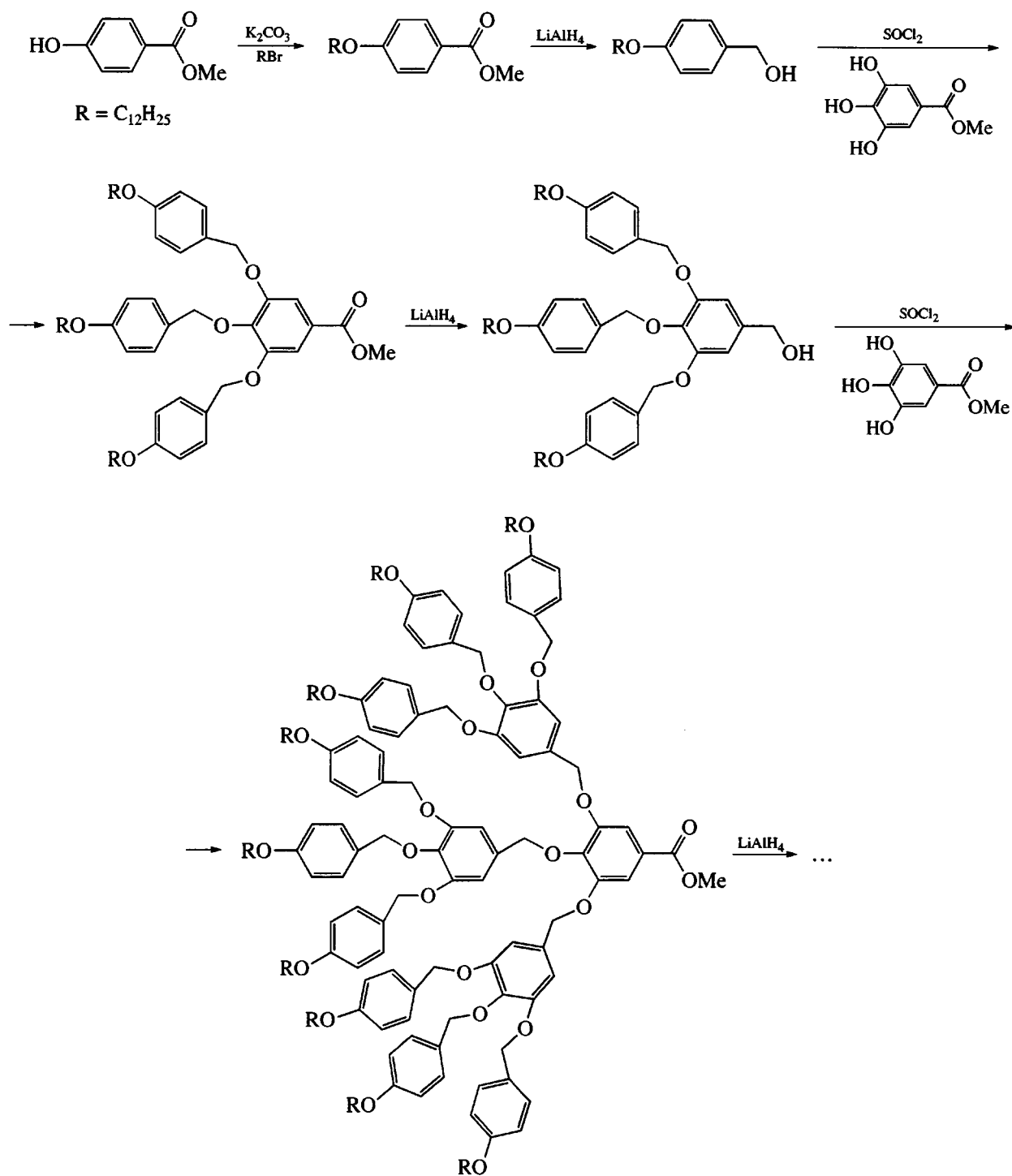
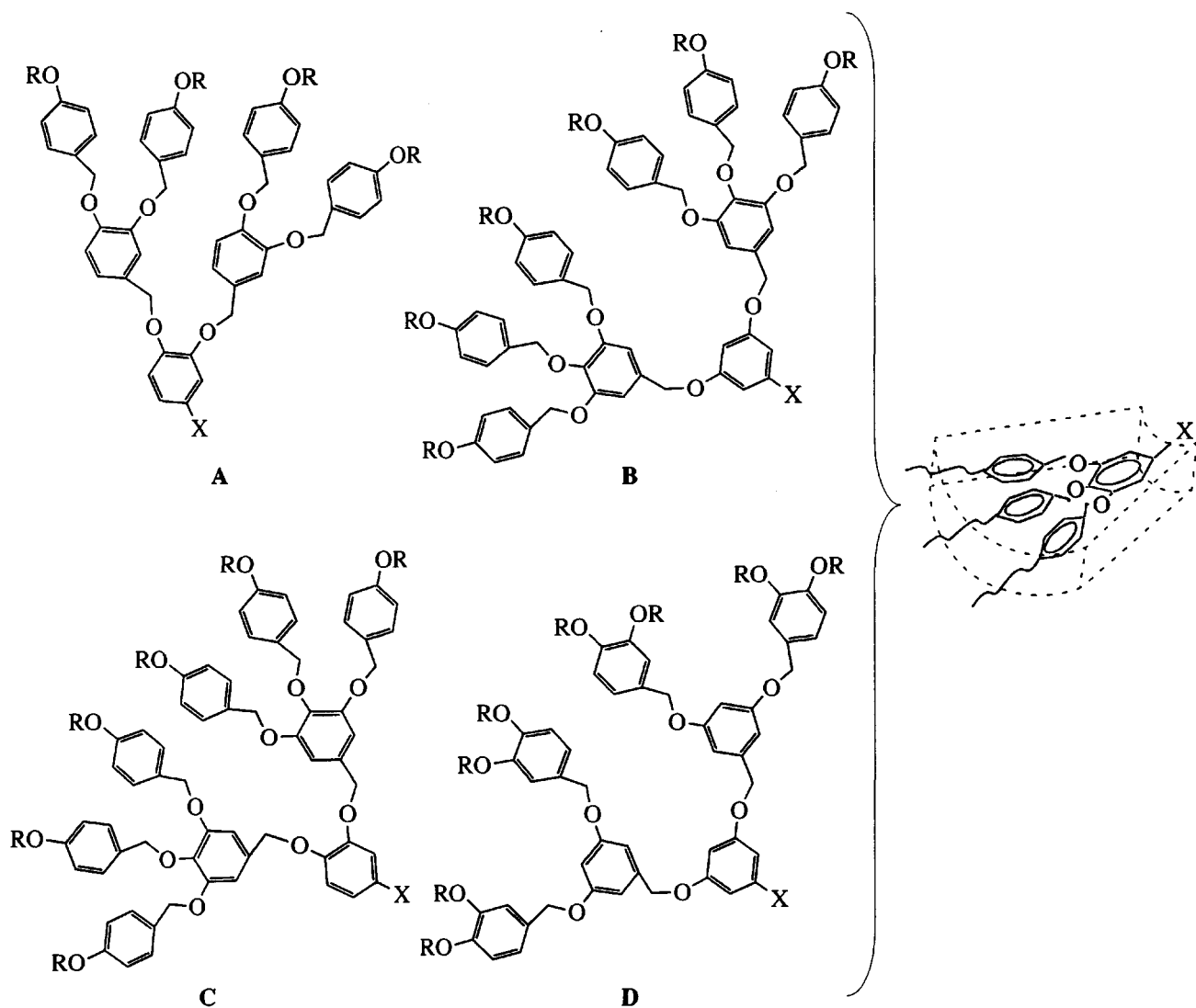


Схема 4

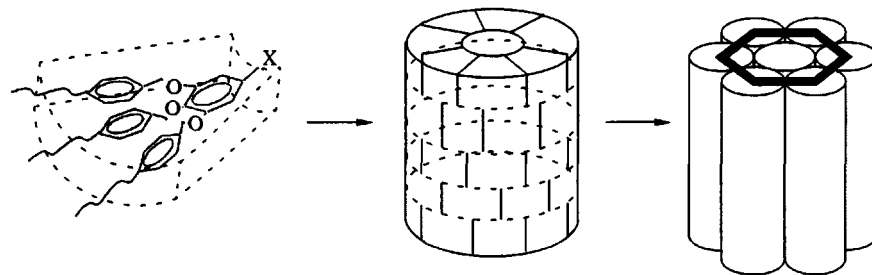
Принципиальной особенностью гибридных продуктов такого типа, имеющих форму клина или конуса, является склонность к самоорганизации. Как показали Персес с сотрудниками [45, 47], число алкилоксизаместителей, их положение в концевых

бензилокси-группах, а также число и расположение бензилэфирных заместителей во внутренних повторяющихся блоках являются решающим фактором при формировании супрамолекулярных структур в процессе самосборки монодендронов



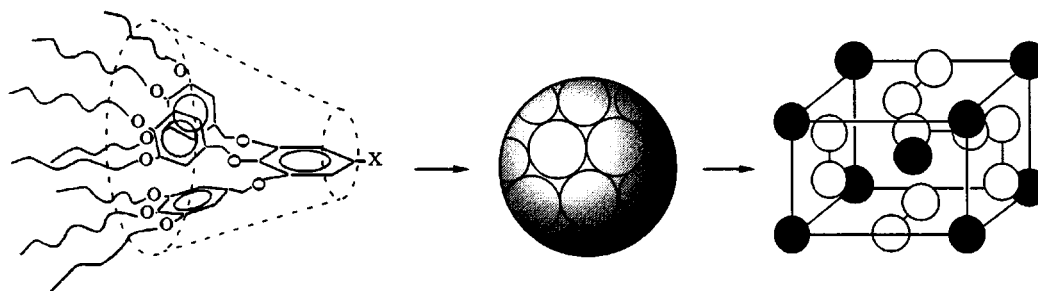
Интересно отметить, что в процессе самоорганизации появляются надмолекулярные образования второго уровня, обладающие элементами симметрии, что позволяет использовать для определения их строения метод рентгено-дифракционного анализа [45, 50], обычно не применимый при исследовании

дендримеров и сверхразветвленных полимеров. Установлено, что стерически менее затрудненные монодендроны типа А, В, С и D, имеющие форму плоских клиньев, при самосборке образуют дископодобные частицы. Их дальнейшее агрегирование дает гексагональную колонную решетку [44]



Самоорганизация конусных монодендронов с большим числом алкилокси-групп на периферии и с большей мультиплетностью узла ветв-

ления приводит к частицам сферической формы, формирующим кубическую решетку [47, 51]



В граничных случаях, например монодендроны типа А, С, производные начальных генераций образуют ассоциаты – диски, но начиная со второго поколения надмолекулярная структура имеет форму шара.

Существенное влияние на форму образующегося супрамолекулярного дендримера оказывает природа функциональной группы в фокальной точке монодендрона. Так, монодендрон типа D четвертого поколения имеет дисковую форму и самособирается в супрамолекулярные цилиндры, тогда как тот же дендрон с кислотной группой COOH в фокальной точке имеет коническую форму и образует сферический супрамолекулярный дендример [44]. На примере монодендронов третьего поколения типа В с фокальными группами CH_2OH и COOH найдено, что некоторые из них при нагревании меняют форму молекулы (плоская–коническая) и форму супрамолекуляр-

ного образования (цилиндр–сфера) при нагревании до $80\text{--}150^\circ\text{C}$ [44]. Приведенные выше топологические особенности гибридов типа “осьминог” открывают возможности дизайна супрамолекулярных дендримеров с заданными структурными характеристиками, что особенно важно при синтезе ЖК-веществ.

МОНОДЕНДРОНЫ С ЛИНЕЙНЫМ ПОЛИМЕРОМ В ФОКАЛЬНОЙ ТОЧКЕ

Первые монодендроны с линейной углеводородной цепочкой в фокальной точке получены группой Newkome [51–53]. Гибриды типа “гантель”, содержащие метиленовую цепочку $(\text{CH}_2)_n$ ($n = 3\text{--}12$) между двумя амидными монодендронами второго поколения, были получены по двустадийной дивергентной схеме при использовании в качестве начального ядра соответствующих дибромзамещенных линейных углеводов [52, 53]

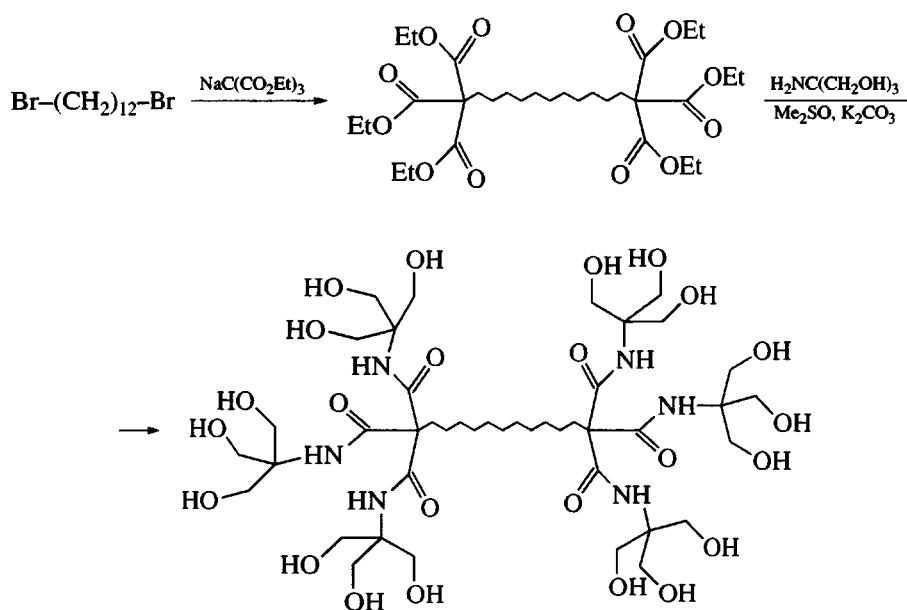


Схема 5

Аналогично были синтезированы гибриды с концевыми группами $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$. Установлено, что оба типа сополимеров, имеющие связывающую цепочку из десяти и более метиленовых групп, образуют термически обратимые водные гели даже при концентрации меньше 1 мас. % [53].

Другой путь конструирования линейно-дендритных блок-сополимеров был выбран Frechet с

сотрудниками [54, 55]. В этом случае полиэтиленгликоль с ММ до 46000 присоединялся в условиях реакции Вильямсона к бензилэфирным монодендронам третьего и четвертого поколений с функциональными группами CH_2Br в фокальных точках, что приводило к образованию блок-сополимера

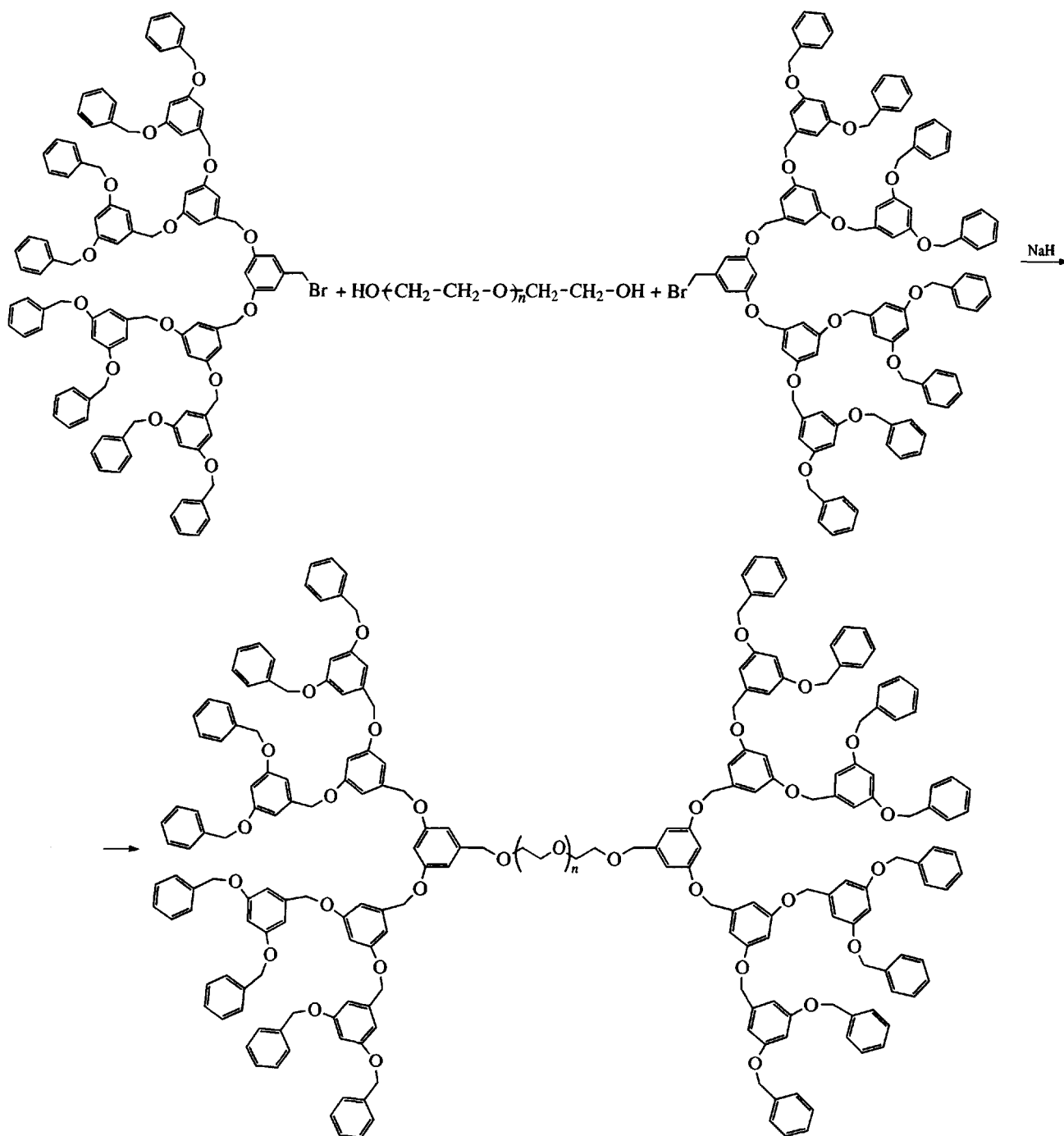
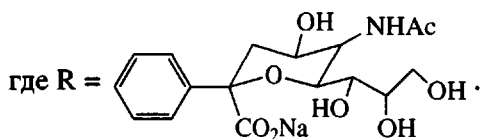
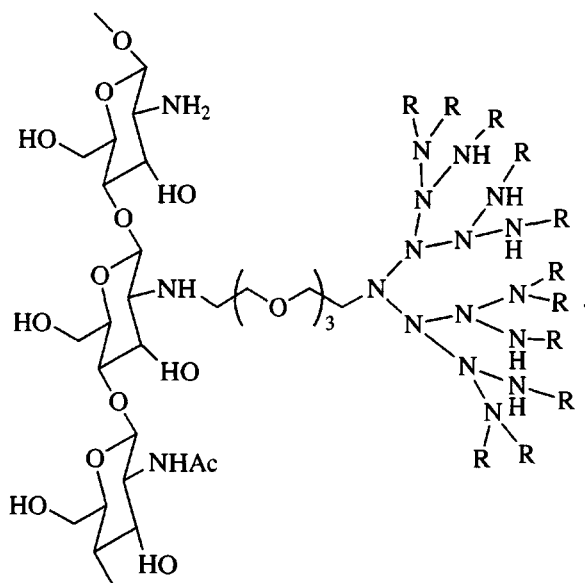


Схема 6

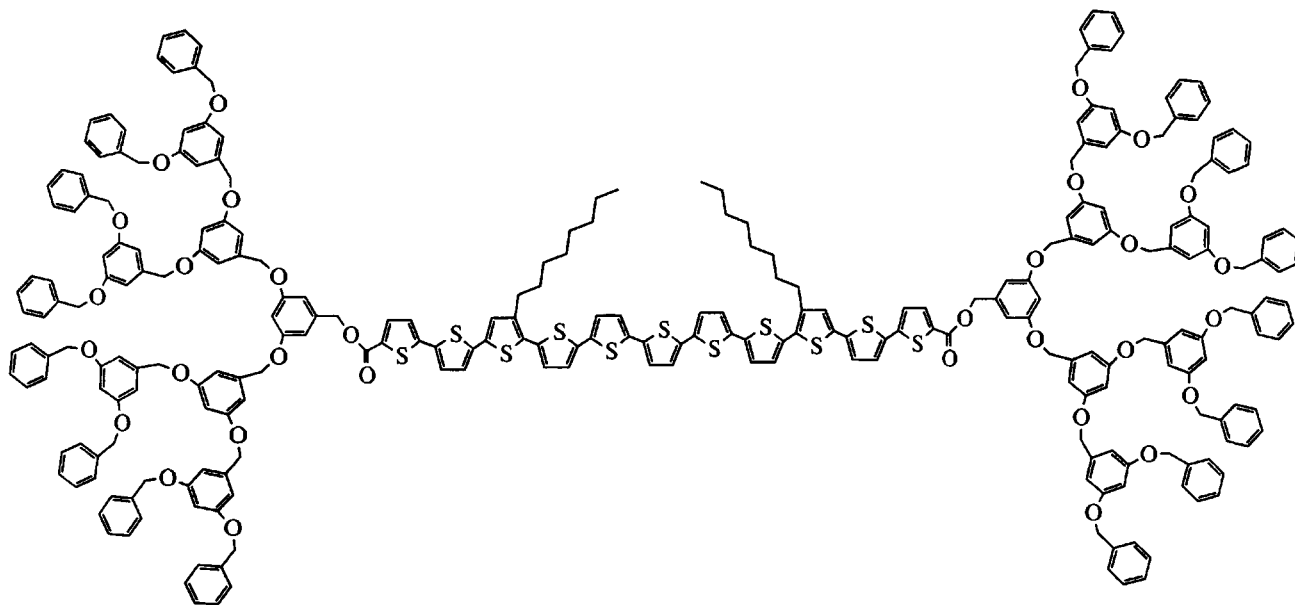
В том случае, когда одна из групп OH в исходной полиэфирной цепочке заменена на неактивную группу CH_2CHPh_2 , привождение к дендритному блоку приводит к образованию диблок-сополимера, т.е. гибрида типа “головастик”. Такая же стратегия, т.е. дивергентное наращивание дендритного блока, использована при конструировании сополимеров полиэтиленгликоля ($M_w = 2000, 5000$) и полиамидоаминных (ПАМА) монодендронов до четвертого поколения с периферийными группами $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ [56]. Показано, что аналогичный гибрид, но имеющий периферийные группы $\text{NHCOC}_{17}\text{H}_{35}$, образует устойчивые монослои на границе раздела вода–воздух [57]. При сжатии слои дают конденсированную фазу. Цепочка полиакриловой кислоты, соединенная с полиэфирным монодендроном типа Фреше, оказалась хорошим акцептором ионов тербия [58]. Интенсивность люминесценции ионов Tb^{3+} в данном полимере оказалась существенно выше, чем у мономерных солей вследствие антенного эффекта.

Комбинация ПАМА дендрона (G-4) и тетраэтиленгликоля использована для синтеза линейно-глобулярного сополимера с полисахаридным обрамлением [59]. Его синтез включает более 10 этапов, в том числе наращивание монодендрона по дивергентной схеме. Полагают, что со-

единение может ингибировать развитие вируса гриппа



С целью поиска новых материалов для оптоэлектроники получен симметричный гантелеподобный олиготиофен с концевыми полибензилэфирными дендронами [60]



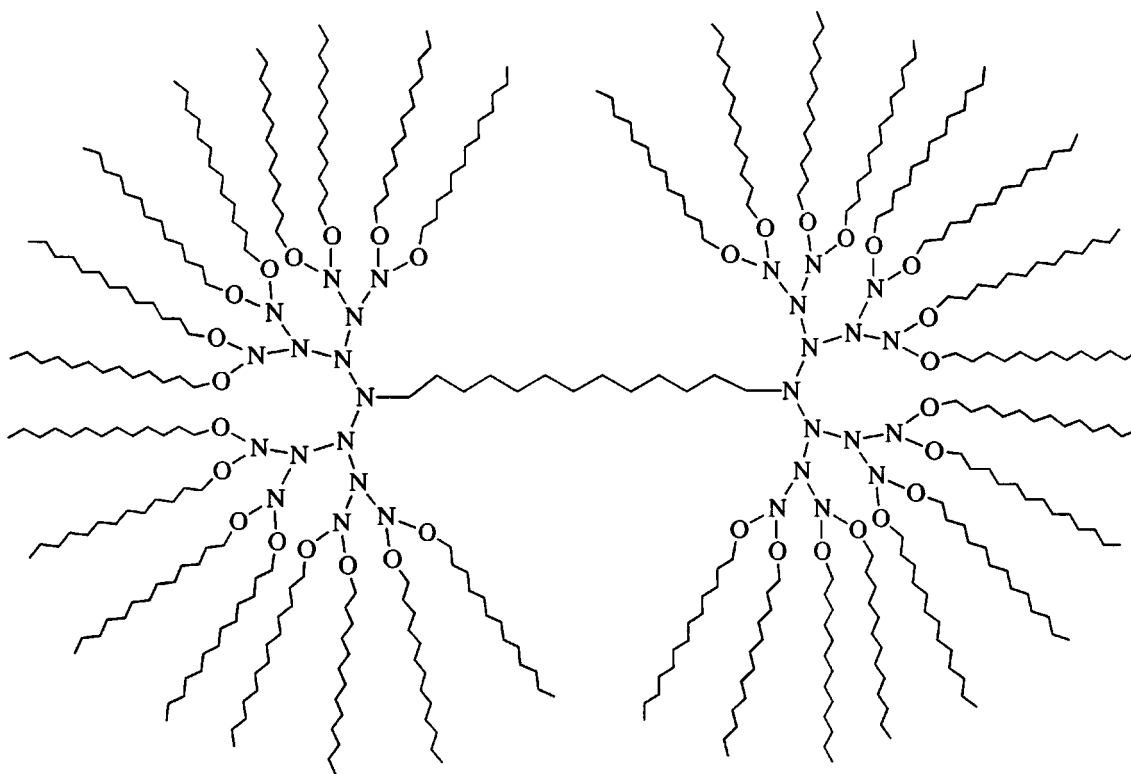
Многостадийный синтез включает пошаговое наращивание олигомера тиофена с концевой

группой $\text{PhOCO}-$ до семи звеньев, переэтерификацию терминальной группировки полученного

олиготиофена в реакции с монодендромом, содержащим фокальную функцию ОН и сочетание двух полученных заготовок дендрон-олиготиофен-брома под действием 2,5-бис-(триметилстаннил)тиофена. Как показали измерения, выполненные на таблетке допированного иодом сополимера, материал имеет такую же проводимость, как поли-3-алкилтиофены, но в отличие от последних хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Аналогичные полиэфирные гибриды, но содержащие π -сопряженный тиенилвиниленовый олигомерный мостик $\{-\text{CH}=\text{CH}-1,4-[\text{C}_4\text{S}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2-3,4]-\}_4$, тоже обнаружили заметную электроактивность [61]. Интересно, что потенциалы окисления этих сополиме-

ров не изменяются при увеличении числа генераций концевых дендронов от 1 до 3.

Несколько симметричных триблок-сополимеров, содержащих два ПАМА-дендрона, модифицированных по периферии цепочками $-\text{CH}_2\text{CHONC}_{12}\text{H}_{25}$ и соединенных в фокальных точках полиметиленовым мостиком (C_2-C_{12}), синтезировано по двустадийной схеме: наращивание до четвертого поколения полиамидаминных дендримеров на алкилендиаминовом ядре $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ по известной методике Тамалиа [62] и модификация поверхности полученного дендримера-гантели 1,2-эпоксисилканом в метаноле [63]



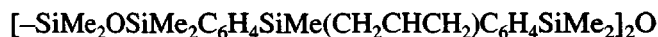
Благодаря сильным амфифильным свойствам полученные гибриды оказались эффективными солюбилизаторами. При выдерживании толуольного раствора сополимера (3.9 мас. %) над водным раствором CuSO_4 в течение нескольких дней последний полностью обесцвечивается, а толуольный слой становится интенсивно синим вследствие переноса соли из воды в толуол. Очень сильным амфифильным свойством обладает сополимер типа “головастик”, содержащий полипропилениминный

дендрон с периферийными группами COOH , соединенный в фокальной точке эфирной группой с атактической полистирольной цепочкой [64].

В синтезе гибрида типа “гантель” на основе карбосилановых дендритных блоков и полиэтиленгликоля с $M_n = 1100$ использована традиционная дивергентная схема, включающая гидросилирование терминальных групп $\text{CH}_2=\text{CH}$ исходного диаллилполиэтиленгликоля трихлорсиланом,

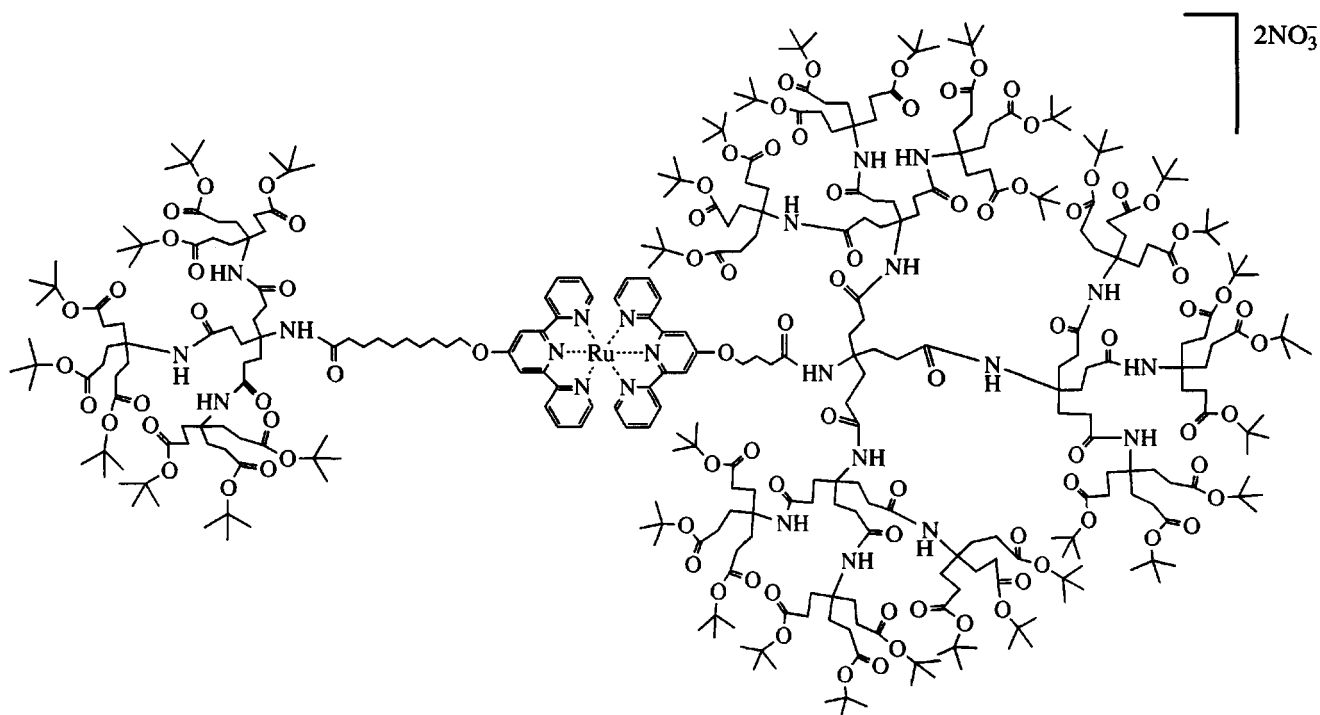
аллилирование образовавшегося дисилана $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ аллилмагниибромидом и двукратное повторение последних двух операций [65]. Сополимеры с монодендронами первого и второго поколений в водной среде образуют мицеллы с критической концентрацией 27 и

16 мг/л. Нарращивание третьей генерации блоков $-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$ приводит к потере способности диспергирования в воде. Аналогичная схема использована при синтезе поли[диметил(фенил)]силоксановых монодендронов и соединяющей их цепочки [66]



Особый тип блок-сополимера, состоящий из двух половин, различающихся длиной метиленовой развязки, числом генераций монодендрона и характером терминальных групп, получен сочетанием предварительно синтезированных разных

половин на едином металлическом центре [67]. Сочетание осуществляют, используя сильную координирующую способность терпиридинового фрагмента, прикрепленного к концу линейного фрагмента, и иона рутения(II)



ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ

Для решения проблемы синтеза цилиндрических макромолекул как возможных заготовок при сборке наноразмерных объектов был выбран общий принцип дизайна: линейная полимерная цепь, обрамленная клиньями монодендронов. Стерические препятствия, обусловленные объемными близко расположенными заместителями, должны препятствовать сворачиванию гибкоцепного фраг-

мента в клубок, придавая ему желаемую осевую ориентацию.

Возможны три принципиально разных синтетических подхода к решению задачи: синтез линейного полимера с последующим присоединением к цепи предварительно полученных монодендронов (конвергентный путь); синтез макромономеров, т.е. дендронов, содержащих в фокальной точке функциональную группу, способную к полимеризации.

зации или поликонденсации, и последующая полимеризация таких мономеров; синтез полимера с активными заместителями и последующее поэтапное наращивание дендронов на полимер-

ной цепи (дивергентный путь). Первые две схемы реализованы Schluter с сотрудниками [68, 69] при получении поли-*n*-фениленов с дендритными заместителями типа Фреше

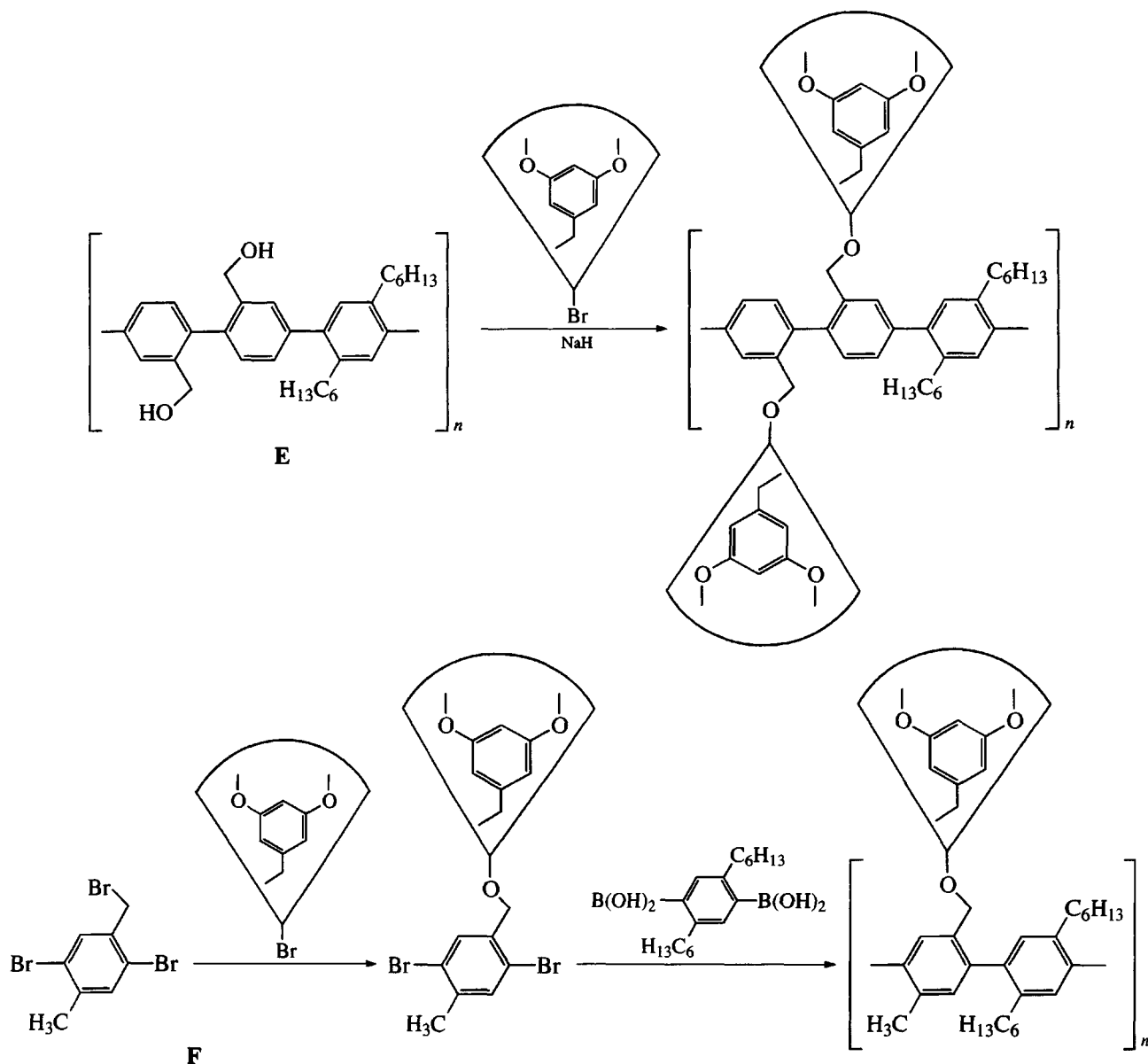


Схема 7

Установлено, что прививка монодендронов на готовую полифениленовую цепь реакцией групп OH полимера с фокальными группами CH_2Br дендрона в присутствии NaH не дает полного замещения в линейной молекуле. В продукте остаются более 40% свободных гидроксильных групп, что указывает на затрудненность процесса прививки.

Практически такой же результат дают другие реакции присоединения дендритных клиньев к линейным цепям. Напротив, использование второго варианта (схема 7, соединение F), позволило получить полифенилен с 100%-ным дендритным замещением и степенью полимеризации до 88–110. Анализ полимера показал, что молекула, содер-

Таблица 1. Зависимость константы скорости реакции Вильямсона от ММ полиэтиленгликоля и числа генераций бензилэфирного дендрона, бромированного в фокальной точке (ТГФ, $T = 55^\circ\text{C}$)

ММ поли-этиленгликоля	Число генераций дендрона	$k \times 10^3$, л/моль ч
1100	1	0.435
	2	0.710
	3	0.854
	4	1.006
5000	1	1.483
	2	1.814
	3	1.834
	4	1.907
10700	4	3.091
19700	4	4.771

жащая 40 повторяющихся звеньев, имеет жесткую конформацию, длина стержня находится в пределах 28–32 нм, а диаметр колеблется от 2 до 4 нм [69]. Такая же стратегия применена при получении большинства других гибридов-стержней [70–73]. При этом почти во всех случаях использовали дендроны на основе бензильного эфира. Установлено, что дендритные заместители, состоящие из клиньев G-2 и G-3, обеспечивают стабильность поли(пентаацетиленовых) олигомеров $[-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CR}=\text{CR}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_n-]$ ($n = 1-5$, R – монодендрон), перспективных в качестве молекулярных проводников [72]. Полиакрилат, каждое звено которого содержит амидэфирный дендрон второго поколения с тиоглюкозидными периферийными группами, синтезирован в условиях свободнорадикальной полимеризации, что, возможно, обусловило эффект резкого уменьшения ММ полимера при переходе от монодендрона G-1 к G-2 [70].

Единственным примером получения цилиндрических блок-сополимеров по дивергентной схеме является гибрид, состоящий из линейного полиэтиленimina, замещенного ПАМА-дендронами [74]. Его синтез включает стадию “живой” катионной полимеризации 2-этил-2-оксазолина метилтозилатом, снятие защиты, приводящее к образованию полиэтилениминной цепочки ($n = 100-500$), и формирование собственно сополимера путем дивергентного наращивания полиамидаминных слоев на якорных группах NH_2 линейной цепи. Найдено, что образующиеся цилиндрические макромолекулы имеют диаметр 2.5–3.2 нм и протяженность 50–300 нм.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНО-ДЕНДРИТНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Получение дендритных сополимеров с четко охарактеризованными линейными и дендритными блоками можно уверенно отнести к лучшим образцам контролируемого синтеза, в которых использованы новейшие достижения полимерной химии, в данном случае – контролируемые “живая” и псевдоживая цепная полимеризации и постатийный синтез дендримеров. Значительный вклад в развитие этого направления внесли ранние работы Frechet с сотрудниками [54], которые изучали реакционную способность различных функциональных групп в фокальной точке бензилэфирного дендримера. Принципиальная сторона вопроса заключалась в том, насколько объемный дендрон будет подавлять активность реакционноспособной группы, находящейся в его фокальной точке. В первой же работе были получены обнадеживающие результаты. При изуче-

Таблица 2. Радикальная полимеризация стирола при 110°C с переносом атома, инициируемая системой макроинициатор $(\text{EtO}(\text{O})\text{C})_m^* [\text{G}-n]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$), $\text{CuBr} \cdot 2,2'$ -бипиридин

Дендритный макроинициатор	Конверсия, %	M_n		M_w/M_n
		расчет**	найденно (ГПХ)	
$(\text{EtO}_2\text{C})_4[\text{G}-1]\text{Cl}$	92	10000	11100	1.10
$(\text{EtO}_2\text{C})_4[\text{G}-1]\text{Br}$	96	10250	10700	1.18
$(\text{EtO}_2\text{C})_8[\text{G}-2]\text{Br}$	96	30200	30000	1.16
$(\text{EtO}_2\text{C})_{16}[\text{G}-3]\text{Br}$	82	43800	40100	1.34

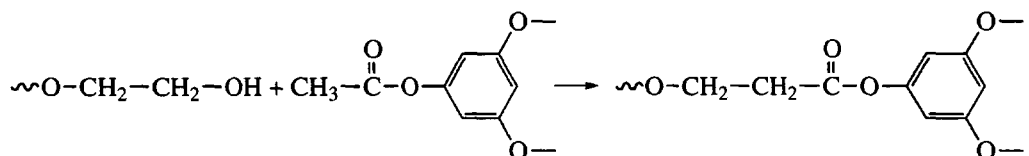
* $\text{EtO}(\text{O})\text{C}$ – концевые группы.

** С учетом макроинициатора.

нии кинетики реакции Вильямсона (схема 6), приводящей к образованию амфифильного линейно-дендритного блок-сополимера полиэтиленгликоль-бензилэфирный дендрон, была обнаружена удивительная закономерность: константы скорости реакции возрастали с увеличением ММ дендрона и линейного полимера (табл. 1).

Эти эффекты были объяснены сольватацией противоиона Na ионной пары ONa на конце цепи полиэтиленгликоля сегментами последней, что

должно приводить к разделению ионной пары и увеличению реакционной способности активного центра O^- . Предполагается, что увеличение ММ полиэтиленгликоля облегчает процесс "самосольватации" макроиона. Роль дендрона, по мнению авторов, сводится к повышению растворимости полиэтиленгликоля в ТГФ, что должно способствовать увеличению доступности концевой группы полиэтиленгликоля. Аналогичные эффекты наблюдали при получении блок-сополимера реакцией переэтерификации



проводимой в расплаве реагентов, что подчеркивает их общий характер.

Доказательство отсутствия тормозящего действия бензилэфирного дендрона по отношению к реакционноспособной группе в его фокальной точке создавало перспективу использования подобного рода дендронов для инициирования полимеризации линейного блока, что значительно бы упростило синтез блок-сополи-

меров. В работе [75] было сообщено о получении на основе бензилэфирного дендрона макроинициатора псевдоживой радикальной контролируемой полимеризации с переносом атома, содержащего атомы брома или хлора в фокальной точке. Этот макроинициатор был использован в работах [75, 76] для синтеза линейно-дендритного блок-сополимера ПС-бензилэфирный дендрон по схеме

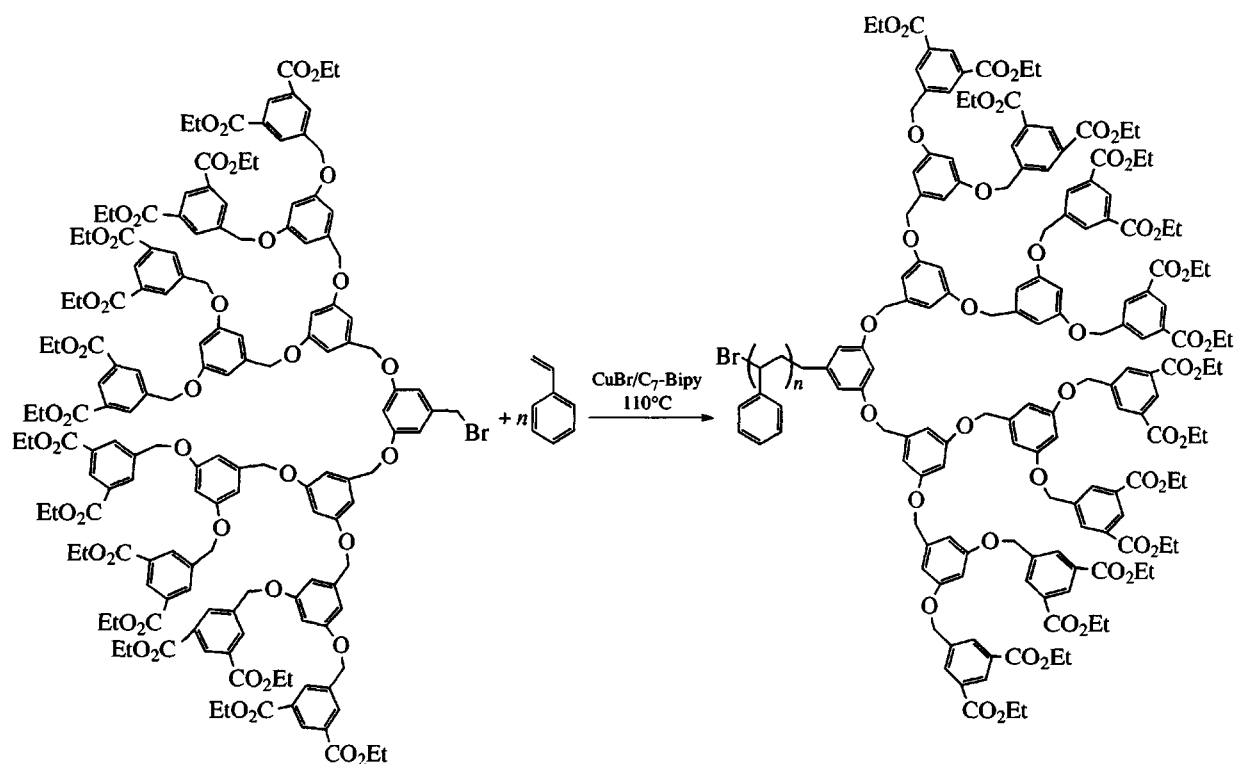
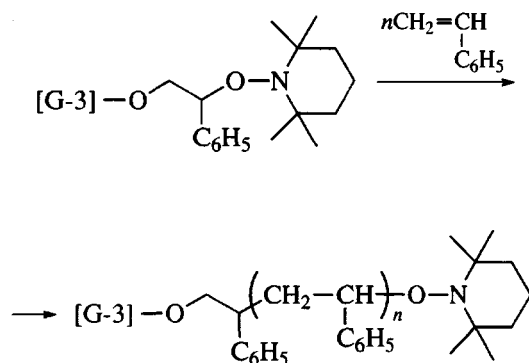


Схема 8

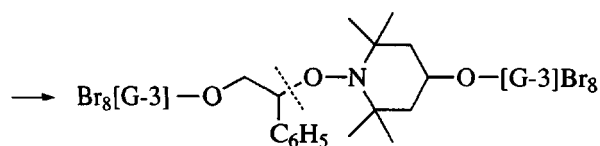
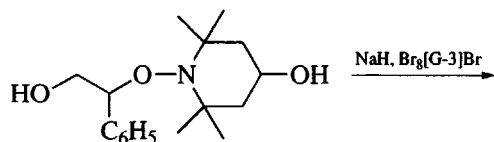
Из табл. 2 видно, что в результате псевдоживой радикальной полимеризации достигается весьма эффективный контроль ММ и полидисперсности линейного блока, однако с увеличением числа генераций дендритного блока полидисперсность полимера возрастает.

Полученные блок-сополимеры были подвергнуты модификации путем замены концевых групп. Методом ЯМР ^1H было установлено, что модифицированный блок-сополимер (продукт щелочного гидролиза), содержащий терминальные карбоксильные группы, образует в малополярных растворителях мицеллоподобные агрегаты.

В работе [77] для синтеза линейно-дендритных блок-сополимеров применили также классический вариант псевдоживой радикальной полимеризации, предполагающий использование 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО). Было синтезировано два типа аддуктов. Аддукт, содержащий один бензилэфирный дендрон, вызывал образование диблок-сополимера с узким ММР ($M_w/M_n = 1.2-1.3$) в достаточно широком диапазоне M_n — от 15000 до 40000:



Аддукт, предназначенный для синтеза триблок-сополимера был получен по схеме



Центральный блок ПС встраивался в этот аддукт в результате полимеризации мономера, иницируемой при периодической диссоциации связи С—О, помеченной на схеме штриховой линией. Продукт псевдоживой полимеризации стирола, вызванной этим аддуктом (123°C, 36 ч, конверсия 80%), был разделен хроматографически на две фракции, которыми оказались ди- и триблок-сополимеры. Первый имел $M_n = 2700$ и $M_w/M_n = 1.18$, второй, который преобладал, имел $M_n = 25000$ и $M_w/M_n = 1.26$. В данном случае образование диблок-сополимера является нежелательным явлением, оно свидетельствует о “сбое в работе” дудендронного макроинициатора. Одна из возможных причин связана с участием в реакции обрыва димера Майо, иницирующего термическую полимеризацию стирола, что приводит к превращению трехблочной макромолекулы в двублочную. Образование двублочного сополимера наряду с трехблочным свидетельствует о несовершенстве аддукта ТЕМПО с дендроном как возбудителя псевдоживой радикальной полимеризации. С таким выводом авторов согласуются данные работы [78], в которой показано, что подобный инициатор осуществляет гораздо менее эффективный контроль полидисперсности ПС по сравнению с ТЕМПО.

Ионогенный амфифильный линейно-дендритный блок-сополимер был впервые получен с использованием метода псевдоживой радикальной полимеризации в работе [79]. Поскольку этот метод применим к полимеризации ограниченного круга мономеров, в который не входят ионогенные мономеры, в работе [79] синтез блок-сополимера завершился гидролизом линейного полиметилакрилатного блока. Общая схема синтеза представлена ниже

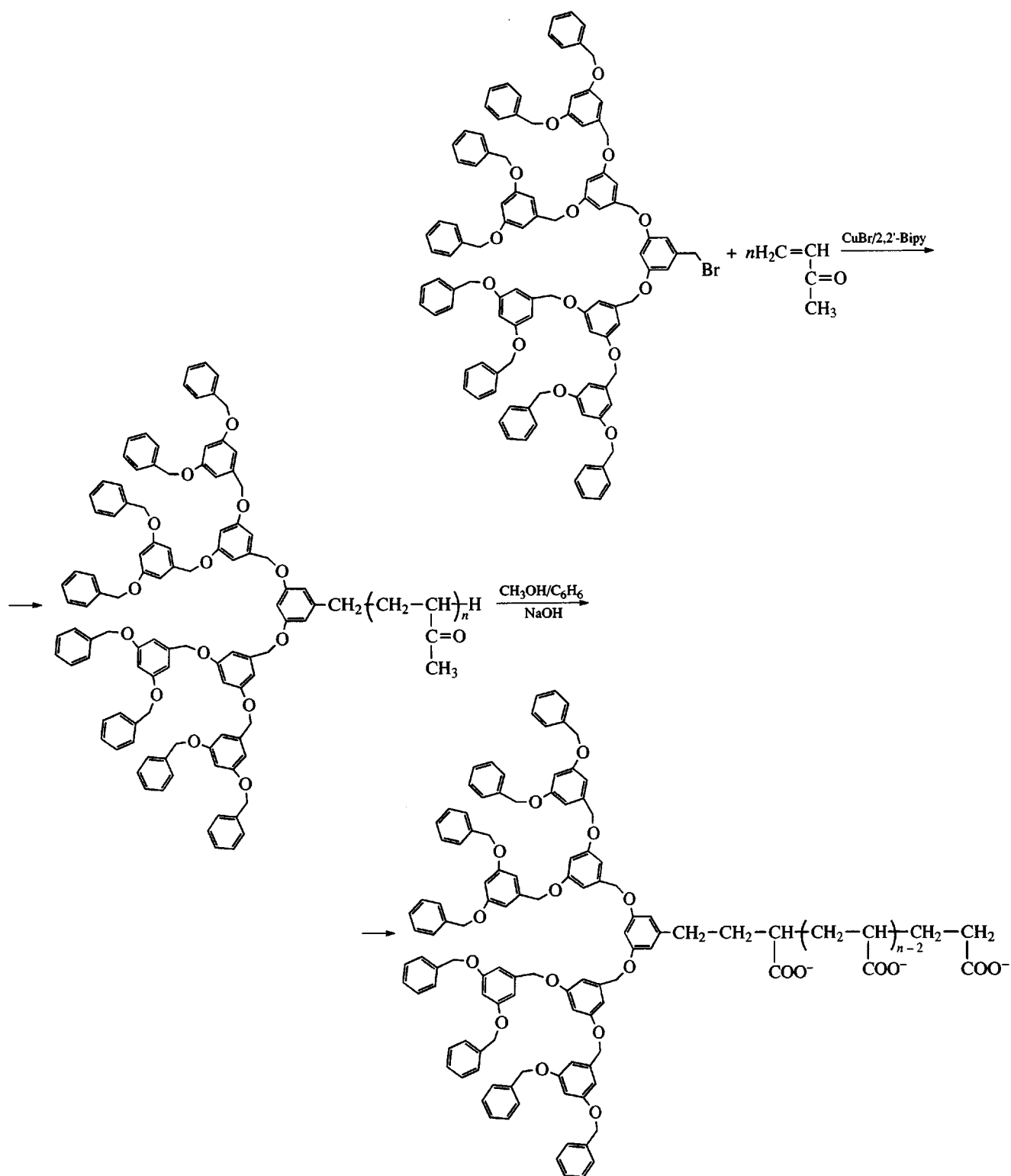


Схема 9

В табл. 3 приведены данные, характеризующие стадию полимеризации, из которой следует,

что была достигнута удовлетворительная степень контроля за ММ и полидисперсностью полимера.

Таблица 3. Контролируемая полимеризация метилакрилата, инициируемая системой [G-*n*]Br/CuBr/2,2'-бипиридин (*T* = 130°C)

Инициатор	[I]/[M]	Конверсия, %	M_n			M_w/M_n
			расчет	ЯМР	ГПХ	
[G-1]Br	1/220	92	17790	18200	28100	1.41
[G-2]Br	1/150	94	12932	13200	26400	1.41
[G-3]Br	1/100	99	10169	10300	18000	1.42

Таблица 4. Полимеризация ϵ -капролактона, *D,L*- и *L,L*-лактида, инициируемая бензилэфирным дендроном с активным центром –OAlEt₂ в фокальной точке

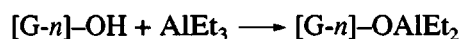
Дендимер	M_n	Мономер	M_n			M_w/M_n
			расчет	ЯМР	ГПХ	
G-2	600	Лактон	3400	3200	5600	1.10
G-3	1450	»	6500	6400	8000	1.15
G-4	3040	»	8500	8300	10500	1.25
G-3	1450	Лактид	3400	3200	2800	1.10
G-4	3040	»	14000	13000	25000	1.15

* С учетом макроинициатора.

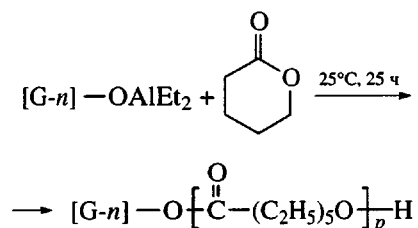
Поскольку бензилэфирный дендрон устойчив к щелочному гидролизу, последний был использован для получения полианионного блока (полиакриловой кислоты) из полиметилакрилатного блока. Для предотвращения разрыва основной цепи были выбраны сравнительно мягкие условия – 3 ч, 58°C. По данным ЯМР, степень гидролиза была не менее 96%.

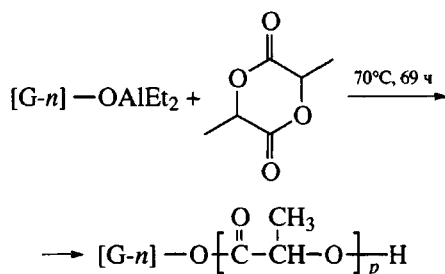
“Живую” анионную полимеризацию применяли до настоящего времени главным образом для формирования линейного гидрофильного блока. В работе [80] описано получение линейно-дендритного блок-сополимера “живой” анионной полимеризацией с раскрытием цикла ϵ -капролактона, инициируемой полиэфирным дендроном, содержащим в фокальной точке алкоксид натрия. В работах [81, 82] для этой цели использована ионно-координационная полимеризация лактонов и лактидов, ини-

ируемая полиэфирным дендроном, содержащим в фокальной точке алкоксид алюминия. Бензилэфирный дендрон был активирован путем обработки AlEt₃



Далее на этом инициаторе была проведена “живая” полимеризация ϵ -капролактона и лактида, которую останавливали добавкой 0.1 М раствора HCl

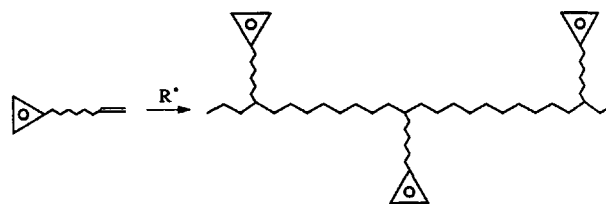




Молекулярно-массовые характеристики полимера приведены в табл. 4, из которой следует, что имеет место достаточно эффективный контроль за полидисперсностью линейного блока. Реакцией конечной гидроксигруппы с хлорангидридом метакриловой кислоты на конце цепи было сфор-

мировано ненасыщенное звено $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$. Это дало возможность получать путем сополимеризации макромолекулы необычной архитек-

ры – привитые сополимеры с ветвями, оканчивающимися дендронами



Новый образец макромолекулярной архитектуры продемонстрирован в работе [83] как результат последовательного сочетания двух различных процессов контролируемой полимеризации – “живой” ионной с раскрытием цикла и псевдоживой радикальной. Центром роста явился дендрон первой генерации (а), приведенный на схеме (10), который совместно с $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$ был использован как катализатор “живой” полимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролактона.

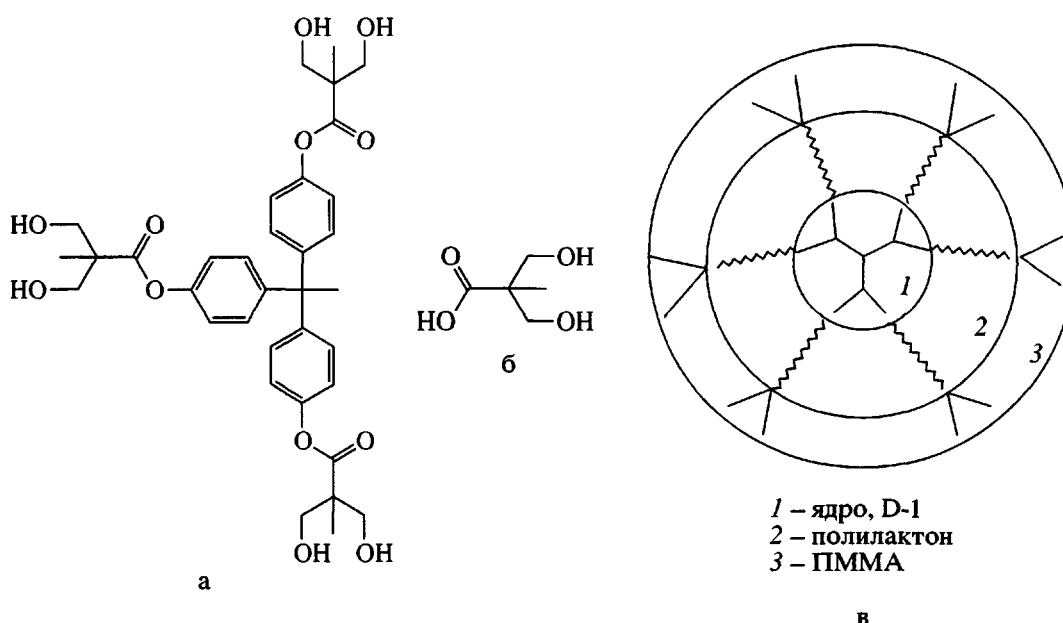


Схема 10

Ее результатом явилось образование шестилучевой звезды с очень малой полидисперсностью $M_w/M_n = 1.06$ и 1.09 для полимеров с $M_n = 14300$ и 56000 соответственно. Для образования точек ветвления на концах лучей были использованы мономеры AB_2 (б), AB_4 и дендроны. Далее конечные группы OH полученных продуктов были заменены на галогид (Br). Таким образом, был синтезирован

аддукт, необходимый для полимеризации метилметакрилата с переносом атома, вызываемый в данном случае комплексом $\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. В результате лучи ПММА, расходящиеся из лучей поли- ϵ -капролактона, также оказались практически монодисперсными ($M_w/M_n = 1.11$) при $M_n = 10000$. Молекулярная структура полученного гибридного сополимера условно представлена схемой 10в. Вну-

Таблица 5. Кинетические характеристики полимеризации метилметакрилата, стирола, а также монодендронных мономеров 12G-2-метилметакрилат*, 12G-2-стирол* ($[M]_0 = 0.44$ моль/л, $[Д\text{АК}] = 0.14$ моль/л, 90°C , растворители циклогексанон (стирол), *n*-ксилол (метилметакрилат) [87])

Мономер	$k_p/k_0^{0.5}$, л ^{0.5} /моль с ^{0.5}	f	p
Метилметакрилат	0.049	0.99	4
12G-2-метилметакрилат	1.132	0.11	1208
Стирол	0.033	0.80	4
12G-2-стирол	0.408	0.55	236

* $12(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{D}_2-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, $12(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{D}_2-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$, где D_2 – бензилэфирный дендрон второй генерации с периферией.

тренний гидрофобный слой образован поли-ε-капролактоном. Наружный слой может быть гидрофобным (ПММА) или гидрофильным, образованным сополимерами метилметакрилата с гидроксиметилметакрилатом в одном случае и с макромномером метилметакрилата, модифицированным полиэтиленгликолем – в другом.

Сополимер с низкомолекулярным блоком поли-ε-капролактона имеет одну температуру стеклования (80°C), при наличии высокомолекулярного блока – две (55 и 100°C). В последнем случае имеет место микрофазное разделение, что связано с кристаллизацией поли-ε-капролактона. Авторы определили полученный ими гибридный продукт как дендритоподобный звездный блок-сополимер. Поскольку для него характерна радиальная геометрия, он может также рассматриваться как блок-слоевой сополимер.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ САМООРГАНИЗОВАННЫХ МОНОМЕРОВ

В разделе “Дендримеры с периферийными гибкоцепными группами” отмечено, что монодендроны клино- и конусообразной формы, модифицированные углеводородными цепями C_{12} – C_{18} , обладают ярко выраженной способностью к самоорганизации. Последняя является следствием

образования совокупности направленных физических связей – водородных, электростатических, ван-дер-ваальсовых, а также гидрофобного взаимодействия. О значении последнего свидетельствует тот факт, что все монодендроны, способные к самоорганизации, содержат в своем составе длинноцепочечные углеводородные радикалы.

При наличии самоорганизации монодендроны, связанные в фокальной точке с ненасыщенным фрагментом, способны к радикальной полимеризации. При ее отсутствии полимеризация возможна лишь тогда, когда дендрон и двойная связь мономера разделены гибким спейсером. В последнем случае полимеризация протекает достаточно долго, ее кинетические характеристики обычны для радикальной полимеризации [84–86]. Самоассоциация мономеров приводит к образованию микрореактора с повышенной концентрацией двойных связей, и, возможно, более благоприятной их ориентацией. В результате в таком реакторе полимеризация протекает за 5 мин до конверсий, близких к предельным [47, 87, 88]. Из табл. 5 видно, что самоассоциация монодендронных мономеров приводит к увеличению скорости радикальной полимеризации на порядок и более, степени полимеризации – на два порядка. Считается, что этот эффект обусловлен понижением скорости квадратичного обрыва в ассоциатах. Активация дендритных мономеров наблюдается лишь при $[M] > 0.2$ моль/л. Ниже этой критической концентрации их самоорганизация отсутствует, и радикальная полимеризация протекает обычным порядком.

В работах [47, 87] показано, что монодендронные мономеры (производные метилметакрилата и стирола) образуют в результате самоорганизации в растворе и в массе агрегаты двух типов – цилиндрические и сферические. При достаточно большой степени полимеризации в тех и других образуются гибридные цилиндрические макромолекулы. Хребет макромолекулы проходит вдоль оси цилиндра, в некоторых случаях он образует спираль, закрученную вокруг этой оси, дендроны находятся на периферии цилиндров – от 7 до 1.9 на его сечении. Цилиндрические образования диаметром около 5 нм организуются далее в жидкокристаллическую гексагональную колонную решетку, подобно тому, как это было описано в разделе “Дендримеры с периферийными гибкоцепными группами”.

Цилиндрические макромолекулы зафиксированы визуально [47] методом атомно-силовой микроскопии на твердых подложках, а также в растворах методом светорассеяния. В последнем случае был определен сегмент Куна, который в зависимости от природы дендрона оказался равным 20–103.2 нм, что на порядок больше по сравнению с ПММА и ПС. Эти данные однозначно указывают на значительное повышение жесткости цепи, обрамленной монодендронами.

Полимеры с малой степенью полимеризации (менее 20) образуются в сферических ассоциатах конусных монодендритных мономеров. Как пра-

вило, степень полимеризации близка к числу мономерных молекул в исходном ассоциате.

ПРОЧИЕ СОПОЛИМЕРЫ

Необычное гибридное вещество, представляющее собой шарики диаметром 250–300 мкм из аминотетрагидрофураноэпоксиэтерной смолы, покрытые привитыми на поверхности аминамидными дендронами G-1 и G-2, получено обработкой смолы предварительно полученным изоцианатом и последующим наращиванием второго дендритного поколения по методу Тамалиа [89]:

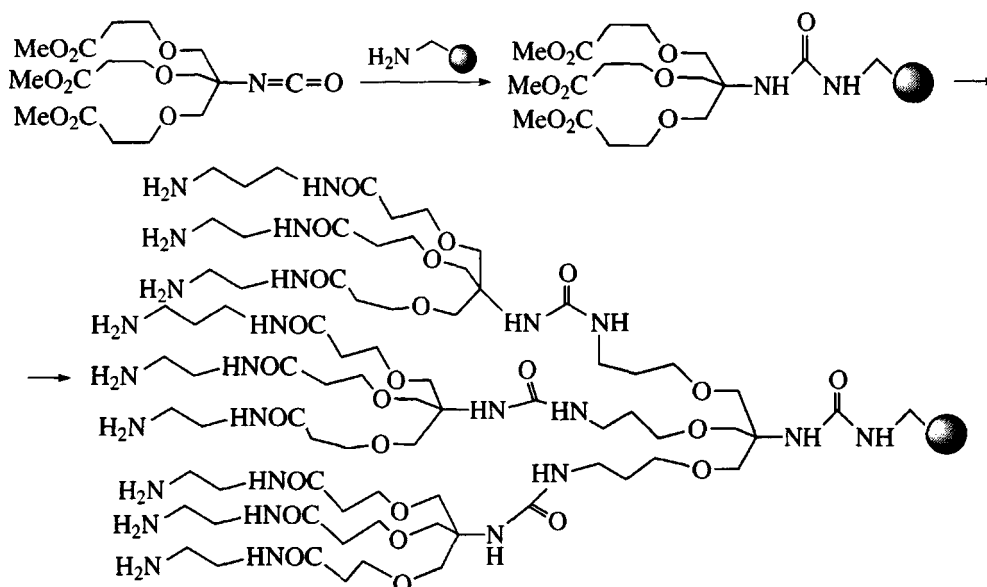


Схема 11

Загрузка поверхности “бусинок”, т.е. количество привитых монодендронов, в принятых условиях составила 85% от теоретической. Продукт обнаружил заметно большую набухаемость в различных растворителях, чем непокрытый дендримером аналог.

Привитой сополимер ПС – полибутилметакрилат с необычной архитектурой макромолекул описан в работе [90]. Хотя авторы оценивают структуру его каркаса как дендритную, по-видимому, такое определение не является вполне корректным из-за отсутствия явно выраженной прогрессивности ветвления (схема 12). Первой стадией в его синтезе было получение ПС с боковыми группами PhCl методом “живой” полимеризации в

присутствии нитроксида. Обработка полученного продукта NaH в присутствии того же нитроксида дала полимер с ТЕМПО-функциональными группами вдоль цепи. Нагревание этого вещества при 123°C со смесью стирола и *n*-хлорбензилоксистирола (аналогично той, которая использована на первой стадии) привело к образованию разветвленного ПС с хлорметиленовыми функциональными группами, имеющего $M_n \sim 10000$. Гибрид “дендритной” архитектуры образовывался на последней стадии, когда проводили псевдоживую полимеризацию с переносом атома в присутствии CuCl бутилметакрилата в среде 4,4'-динилпиридина, используя полученный полимер в качестве аддукта, инициирующего рост цепи

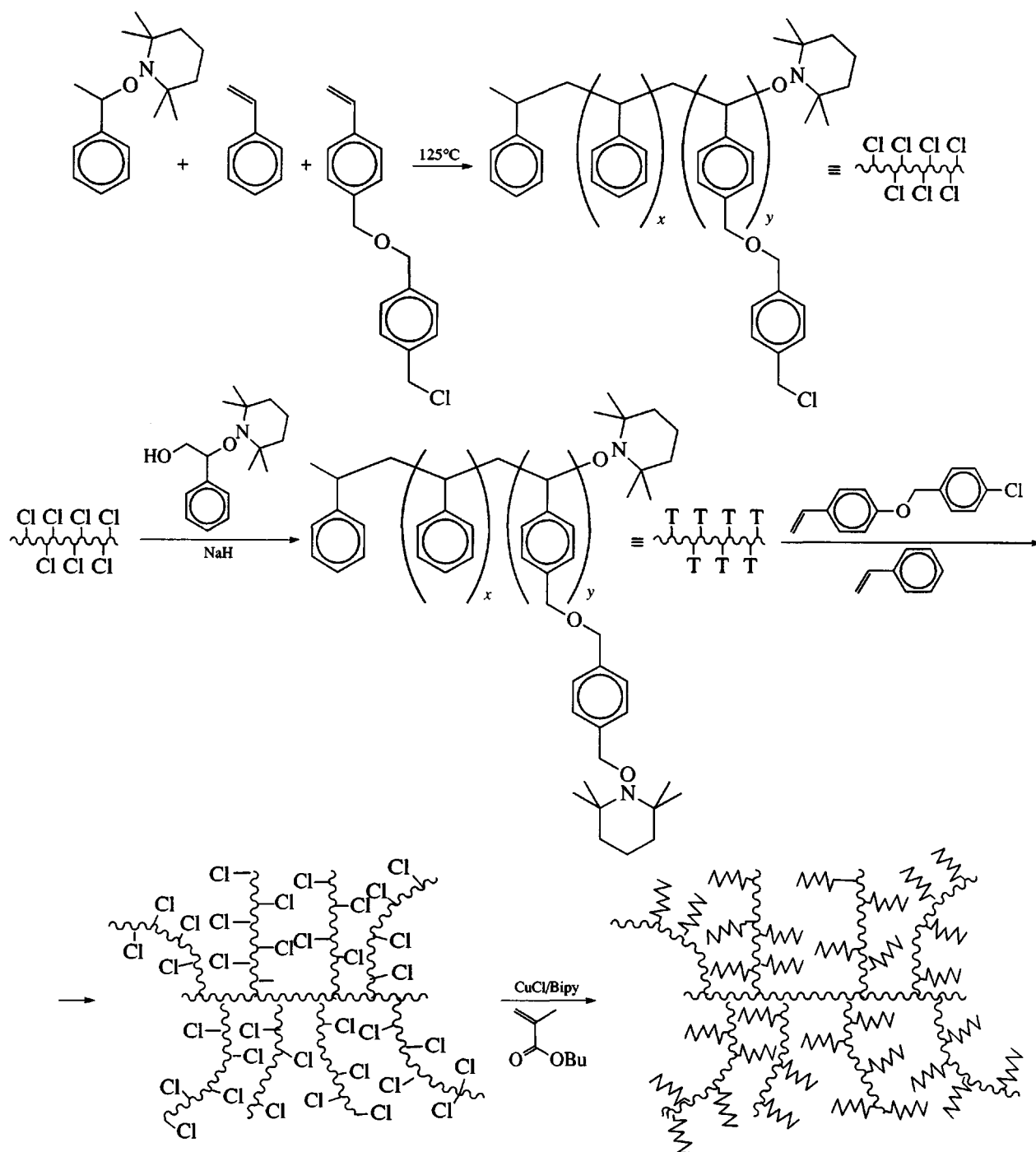


Схема 12

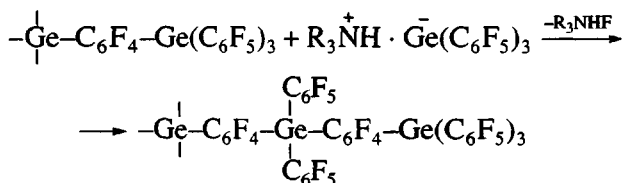
В данном случае псевдоживая полимеризация применена на трех стадиях, что обеспечило достаточно узкую полидисперсность полимера, полученного столь сложным образом: $1.2 < M_w/M_n < 1.6$. В зависимости от условий полимеризации выход сополимера составлял 40–60% при $M_n = 97000$ –550000.

В рассмотренных выше работах дендритный блок гибридных дендримеров получали многостадийным методом. В работе [91] описан одностадийный синтез блок-сополимера сверхразветвленного поли-трис-(пентафторфенил)германа (ПФГ) с ПС. Метод предполагает использование преполимеров, которые синтезируют радикальной полимериза-

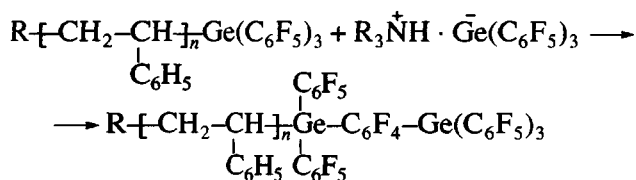
Методом сканирующей зондовой микроскопии была изучена топография поверхности смеси ПФГ–ПС и блок-сополимера. В первом случае зафиксировано образование грубодисперсной смеси, во втором – микрогетерогенной системы с надмолекулярными образованиями мицеллярного типа.

Мономер	Стирол	Стирол	4-Винил- пиридин
Передатчик цепи	$(C_6F_5)_3GeH$	$(C_6F_5)_2GeH_2$	$(C_6F_5)_3GeH$
C_5	3.4	3.0	1.3

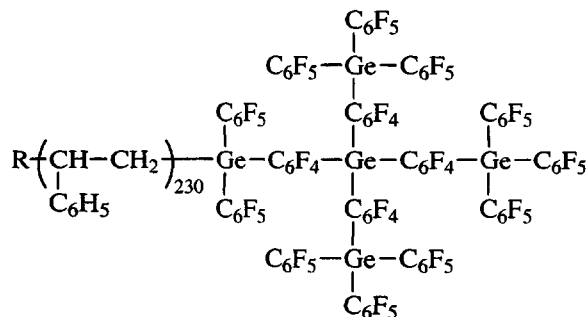
Несколько лет назад были синтезированы блок-сополимеры нового типа – гликодендримеры [92, 93], которые относятся к поверхностно-слоевым дендритным сополимерам. Их каркас образует один из доступных дендримеров, обычно амидоаминный или пропилениминный, а внешнюю оболочку – производные сахаров. Наиболее изученными полимерами этой группы являются лактодендримеры, внешняя оболочка которых образована производными лактозы



Число этих групп – 4, 8, 16, 32... – определяется числом генераций базового дендримера. Гликодендримеры представляют значительный интерес для биологии и медицины, в частности, как точно охарактеризованные неогликоконъюгаты и модели в исследованиях сложных взаимодействий белков с углеводами. На примере лактодендримеров было выполнено наиболее систематическое и фундаментальное исследование в области молекулярной динамики [94–96]. Ниже приведены зависимости коэффициентов седиментации S (ед. Сведберга), трансляционной диффузии D (см²/с) и характеристической вязкости $[\eta]$ (мл/г) от ММ лактодендримеров.



Лактонамидоаминный дендример 1-6 генера-
ций: $S = 4.84 \times 10^{-16} M^{0.63}$, $D = 3.56 \times 10^{-15} M^{0.37}$,
 $[\eta] = 2.59 \times M^{0.05}$. Лактопропилениминный дендри-
мер 1-5 поколений: $S = 6.80 \times 10^{-18} M^{0.692}$, $D = 5.51 \times$
 $\times 10^{-10} M^{0.305}$, $[\eta] = 0.554 \times M^{0.235}$.

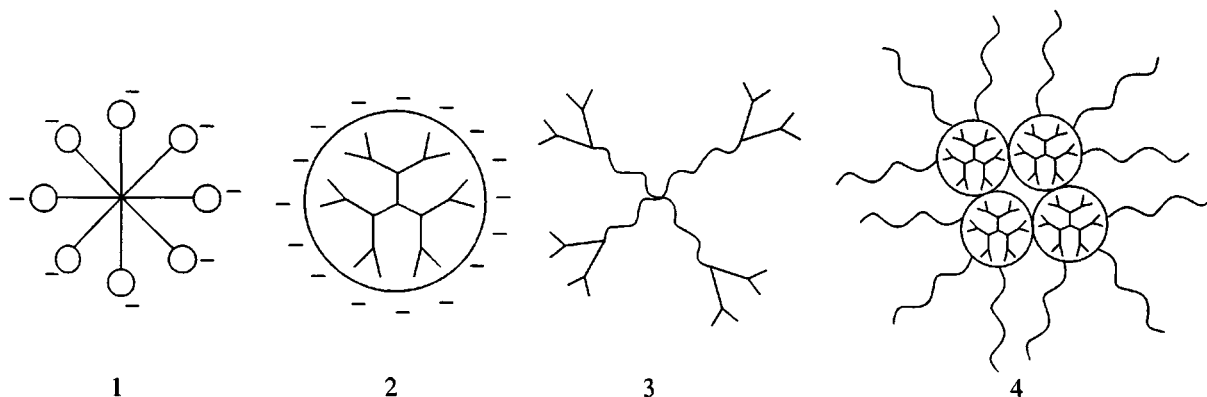


Измерения проводили в водном 0.2 М растворе NaCl. В обоих случаях имеет место линейная зависимость $\ln[\eta] - \ln M$. Для многих дендримеров, в том числе и для ПАМА, эта зависимость экстремальна. Авторы показали, что зависимости гидродинамического радиуса от числа генераций для обоих лактодендримеров одинакова. Это означает, что их гидродинамические свойства в значительной степени определяются природой внешней оболочки.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ

Разработка методов синтеза амфифильных гибридных дендримеров привела к появлению

ПАВ нового типа. Ниже схематически показаны мицеллы, образуемые амфифильными гибридными дендримерами наряду со сферической мицеллой классического типа, образованной низкомолекулярным ПАВ (1).



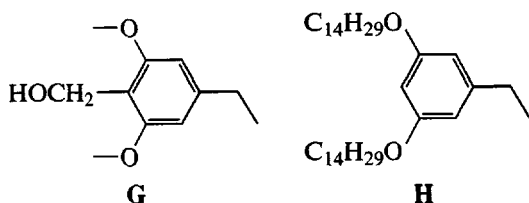
К мицеллам принципиально нового типа – мономолекулярным [51] – относятся дендримеры с ионогенными группами во внешней сфере (2) или различного рода дендрито-блок-сополимеры, сочетающие гидрофобные и гидрофильные фрагменты (3). По-видимому, “классическим” образом мономолекулярной мицеллы являются гидрофобные дендримеры с карбоксилатными группами на периферии [97, 98]. Они не способны к перестройке и ассоциации, для них отсутствует такое понятие, как ККМ.

Мономолекулярные мицеллы типа 3 в отдельных случаях склонны к агрегации и перестройке. Показательным примером такой мицеллы является звездно-дендритный блок-сополимер, у которого четыре луча образованы гидрофильным полиэтиленгликолем, а на концах лучей находятся гидрофобные бензилэфирные дендроны [99]. Его гибридные макромолекулы образуют конформации, подобные мономолекулярным мицеллам, т.е. с частично или полностью разделенными блоками как в полярных, так и в неполярных растворителях. В последних ядра мицеллы образуют гидрофильные гибкоцепные лучи полиэтиленгликоля, в смеси вода–метанол ядро сформировано гидрофобными дендронами, оболочка – гидрофильными лучами полиэтиленгликоля. Мицеллы типа 4 являются ассоциатами амфифильных макромолекул, поэтому для них, как и для “классических” мицелл типа 1, проявляется ККМ.

Наиболее характерным свойством мицелл является сопряженная растворимость. Например, равновесная концентрация пирена в воде равна 8×10^{-7} моль/л, в присутствии додецилсульфата натрия (9×10^{-3} моль/л, что на 10% более ККМ) она повышается до 1.35×10^{-4} моль/л. Это означает, что 1 г ПАВ связывает 0.01 г пирена. Близкий результат найден для мономицеллы типа 2 бензилэфирного дендрона с концевыми группами –COOK [97]. Для мицелл типа 4, образованных макромолекулами, характерны большие емкость и размеры. Так, краситель “Orange” растворяется в воде в количестве 1 г на 1 г амфифильного линейно-дендритного блок-сополимера полиэтиленгликоль–лизин [100] при его содержании, несколько превышающем ККМ. Мицеллы этого гибридного дендримера имеют размер 170 и 190 нм (для G-2 и G-3 дендронов), что на порядок больше по сравнению с мицеллами типов 1 и 2 (около 10 нм). Его ККМ заметно меньше по сравнению с ККМ классического ПАВ додецилсульфата натрия, равной 2.3 г/л. Еще более низка ККМ амфифильного линейно-дендритного триблок-сополимера полиэтиленгликоль–карбоксилановый дендрон (2), она равна 0.027 и 0.016 г/л для дендронов первой и второй генераций [65].

Мономицеллы типа 3 с неполярной периферией, часто называемые обратными, в последнее время привлекают внимание исследователей в плане изыскания возможностей практического использования. В работе [40] показано, что мономолекулярная обратная мицелла с полярной вну-

тренней областью – дендримеров из звеньев G- и терминальными группами H может служить как “идеальная” наноразмерная каталитическая система для реакций с полярным переходным состоянием



Считается, что последнее может быть стабилизировано взаимодействием с полярным ядром мицеллы посредством водородной связи, “ароматизацией” катионов (cation-π aromatic interaction) и т.п. В мономолекулярных мицеллах, описанных в работе [33], внутренняя гидрофильная область образована полипропилениминодендримером, внешняя гидрофобная – углеводородными радикалами C_5 – C_{15} . Оказалось, что в таких мицеллах концентрируется краситель “Бенгальская роза” по механизму “гость-хозяин”. Аналогичный результат был получен в работе [32], где обратные мицеллы были использованы для высокоселективной экстракции анионных красителей из воды в неполярные растворители. Обе работы указывают на перспективность использования обратных мицелл в жидко-жидкостной экстракции в качестве высокоэффективного транспорта.

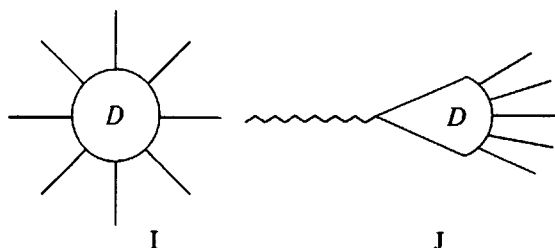
Не растворимые и мало растворимые в воде амфифильные сополимеры, содержащие дендритные и линейные фрагменты, концентрируясь на границе раздела, ведут себя как типичные ПАВ – понижают поверхностное натяжение [100], образуют мономолекулярные слои Ленгмюра. На примере дендрито-линейного амфифильного блок-сополимера бензилэфирный дендрон – полиэтиленгликоль [8] было показано, что на границе раздела гидрофильный блок полиэтиленгликоля обращен в воду, гидрофобный – в воздух. Устойчивость мономолекулярного слоя при сжатии возрастала с увеличением как гидрофильного, так и гидрофобного блока; последнее было связано с гидрофобным взаимодействием. Особо прочные слои образуют амфифильные полимеры с внешней гидрофобной оболочкой из углеводородных радикалов C_5 – C_{20} [29, 57, 63]. Они могут быть присоединены к ПАМА для усиления гидрофобности этого блока [57, 63] или непосредственно

к гидрофильному блоку, например полипропиленминному дендримеру [29]. Последний содержал до пяти генераций и, следовательно, до 64 терминальных групп NH_2 , к которым затем были присоединены радикалы $C_{15}H_{31}$ реакцией с $ClCO-C_{15}H_{31}$. Изотермы сжатия пленки этого полимера на границе раздела вода–воздух показали наличие термодинамически устойчивого мономолекулярного слоя с очень большим поверхностным давлением в точке коллапса (70 мН/м). Площадь одной макромолекулы в ориентированном слое возрастала с увеличением числа углеводородных радикалов и в точности соответствовала их числу, умноженному на площадь сечения (0.25 nm^2 для карбоксилатов). Эти данные указывают на то, что в плотно ориентированном мономолекулярном слое углеводородные цепи ориентированы нормально к поверхности и направлены в воздух, а гидрофильный дендрон погружен в воду. Конформация дендримера в таком слое подобна цилиндру, что возможно при очень большой гибкости его ветвей. Ориентированные пленки удалось перенести на твердую поверхность и получить наноструктуры, содержащие до семи слоев. Считается, что подобные структуры представляют интерес для нелинейной оптики.

В подкисленной воде полипропиленминные дендримеры, модифицированные углеводородами, приобретают растворимость, однако способность к самоорганизации при этом не утрачивается. Макромолекулы в цилиндрической конформации образуют слоевые агрегаты с внешними слоями из гидрофильных ионизованных пропиленминных дендримеров и двойным внутренним слоем параллельно ориентированных углеводородных радикалов. Таким образом, характер самоорганизации данного гибридного дендримера в растворе и на границе раздела принципиально не отличается.

Отмеченное выше касается амфифильных дендримеров с углеводородными радикалами, связанными непосредственно с гидрофильным дендримером (I). Когда они присоединены к гидрофобному дендримеру ПАМА (гидрофильным фрагментом макромолекулы является полиэтиленгликоль),

характеристики мономолекулярного слоя на границе раздела заметно отличаются (J)



В этом случае площадь, приходящаяся на одну молекулу в конденсированном ленгмюровском слое, определяется размером дендрона, при большом размере последнего наблюдается отрыв гидрофильного фрагмента от границы раздела.

Значение характеристической вязкости дендрито-линейных блок-сополимеров, как правило, определяет линейный блок. Так, упомянутый выше [100] блок-сополимер полиэтиленгликоль–лизин G-4 имеет $[\eta] = 0.15$ дл/г в диметилформамиде при $M_n = 9360$, тогда как линейный блок полиэтиленгликоля имеет $[\eta] = 0.13$ дл/г при $M_n = 7150$. Отсюда следует, что влияние дендритного блока на характеристическую вязкость блок-сополимера незначительно. Более того, авторы работы [56] наблюдали уменьшение характеристической вязкости блок-сополимера полиэтиленгликоль–ПАМА по сравнению с гомополимером полиэтиленгликоля. ММ линейного блока и гомополимера полиэтиленгликоля были близки к 5000. Аналогичный эффект отмечен в работе [101]. Предполагают, что описанный эффект связан с “закручиванием” гибкой цепи полиэтиленгликоля вокруг гидрофобного дендрона, т.е. с его “капсулированием”, как инородного тела в полярной водной среде. Эта гипотеза подтверждается тем, что характеристическая вязкость блок-сополимера полиакриловой кислоты с бензилэфирным дендроном превышает характеристическую вязкость полиакриловой кислоты близкой ММ [79]; при этом с увеличением числа генераций дендрона значение характеристической вязкости монотонно возрастает. Очевидно, что в данном случае эффект “капсулирования” невозможен из-за вытянутых конформаций заряженных цепей лиофильного блока.

Описанное выше явление “самокапсулирования” было использовано в работе [102] для получения водорастворимых комплексов ДНК. Авторы синтезировали триблок-линейно-дендритный

сополимер полиэтиленгликоль–L-лизин, используя методику жидкофазного пептидного синтеза. Блок-сополимеры с дендронами четвертой генерации образовывали интерполимерный растворимый комплекс с ДНК. В результате электростатического взаимодействия положительно заряженных групп дендронов с отрицательно заряженными фосфатными группами ДНК формировалось гидрофобное ядро комплекса, которое затем капсулировалось лиофильным блоком полиэтиленгликоля. Именно это обстоятельство обеспечивало его растворимость. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, комплекс имел сферическую форму с диаметром 50–150 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование дендримеров и дендронов в качестве “строительных” блоков наряду с линейными существенно расширило возможности макромолекулярного дизайна и привело к появлению макромолекул необычной архитектуры. Характерной особенностью гибридных дендримеров является повышенная склонность к самоорганизации. Самоорганизация монодендронных мономеров с ненасыщенной группой в фокальной точке приводит к образованию агрегатов-микрореакторов, в которых радикальная полимеризация протекает с высокой скоростью и формированием цилиндрических макромолекул с величиной сегмента Куна 20–103 нм.

В результате самоорганизации амфифильных линейно-дендритных блок-сополимеров образуются прочные ориентированные ленгмюровские слои, а также мицеллы различного типа. Показано, что мицеллы гибридных дендримеров, в том числе не известные ранее мономолекулярные мицеллы, могут быть использованы как микрокаталитические системы и как эффективное транспортное средство в жидкостной экстракции.

Большая часть линейно-дендритных блок-сополимеров получена реакцией сочетания линейного блока с дендритным в его фокальной точке. Полностью контролируемый синтез линейно-дендритных блок-сополимеров осуществляют путем “живой” и псевдоживой радикальной контролируемой полимеризации линейного блока, инициируемой дендритным макроинициатором.

Оценивая критически развитие нового направления, следует указать на то, что до настоящего времени практически отсутствуют работы по одностадийному синтезу гибридных сверхразветвленных полимеров, применение которых в качестве ПАВ, адгезивов, солюбилизаторов и т.п., экономически более оправданно по сравнению с гибридными дендримерами, получаемыми многостадийными методами. К настоящему времени выявлены, по-видимому, не все характерные свойства гибридных дендримеров. Это обусловлено тем, что в большинстве случаев хотя бы один из блоков, а часто оба, являются олигомерными, поэтому особенности "высокомолекулярного состояния" гибридного продукта не проявляются полностью. Другая причина состоит в том, что остались неизученными целые области, характеризующие свойства гибридных дендримеров, например свойства соответствующих полиэлектролитов, и в частности особенности и последствия полиэлектролитного набухания.

Авторы выражают благодарность М.А. Катковой и С.Д. Зайцеву за помощь в сборе литературных данных и технической подготовке текста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frechet J., Tomalia D.* Dendrimers and Other Dendritic Polymers. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
2. *Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F.* Dendrimers and Dendrons. Concepts, Syntheses, Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
3. *Vögtle F., Houk K.N., Kessler H., Lehn J.-M.* Dendrimers III. Design, Dimension, Function. Berlin: Springer-Verlag, 2000.
4. *Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F.* Dendritic Molecules. Concepts, Syntheses, Perspectives. Weinheim: Wiley-VCH, 1996.
5. *Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 7. P. 1665.
6. *Fisher M., Vögtle F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. № 7. P. 884.
7. *Hecht S., Frechet J.M.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. № 1. P. 74.
8. *Tully D.C., Frechet J.M.J.* // Chem. Commun. 2001. № 14. P. 1229.
9. *Berresheim A.J., Muller M., Mullen K.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 7. P. 1747.
10. *Astruc D., Chardac F.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2991.
11. *Белецкая И.П., Чучурюкин А.В.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 8. С. 699.
12. *Музафаров А.М., Ребров Е.А.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
13. *Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шубаев В.П.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1601.
14. *Бочкарев М.Н., Каткова М.А.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1106.
15. *Mulkern T.J., Tan N.C.B.* // Polymer. 2000. V. 41. № 9. P. 3193.
16. *Percec V., Kawasumi M.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 15. P. 3843.
17. *Шубаев В.П., Бобровский А.Ю., Бойко Н.И.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2205.
18. *van Koten G., Jastrzebski J.T.B.H.* // J. Mol. Cat. A. 1999. V. 146. № 1-2. P. 317.
19. *Albrecht M., Hovestad N.J., Boersma J., van Koten G.* // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. № 6. P. 1289.
20. *Hecht S., Frechet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 28. P. 6959.
21. *Reetz M.T., Giebel D.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 14. P. 2498.
22. *Haag R.* // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. № 2. P. 327.
23. *Aida T., Jiang D.-L., Yashima E., Okamoto Y.* // Thin Solid Films. 1998. V. 331. № 1-2. P. 254.
24. *Kawa M., Frechet J.M.J.* // Thin Solid Films. 1998. V. 331. № 1-2. P. 259.
25. *Gilat S.L., Adronov A., Frechet J.M.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. № 10. P. 1422.
26. *Wang P.-W., Liu Y.-J., Devadoss C., Bharathi P., Moore J.S.* // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 3. P. 237.
27. *Margerum L.D., Camion B.K., Koo M., Shargill N., Lai J.-J., Marumoto A., Sontum P.C.* // J. Alloys Comp. 1997. V. 249. № 1-2. P. 185.
28. *Wu C., Brechbiel M.W., Kozak R.W., Gansow O.A.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1994. V. 4. № 3. P. 449.
29. *Schenning A.P.H.J., Elissen-Roman C., Weener J.-W., Baars M.W.P.L., van der Gaast S.J., Meijer E.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 32. P. 8199.
30. *Baars M.W.P.L., Sontjens S.H.M., Fischer H.M., Peerlings H.W.I., Meijer E.V.* // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. № 12. P. 2456.
31. *Yonetake K., Masuko T., Morishita T., Suzuki K., Ueda M., Nagahata R.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6578.
32. *Baars M.W.P.L., Froehling P.E., Meijer E.W.* // Chem. Commun. 1997. № 20. P. 1959.
33. *Stevelmans S., van Hest J.C.M., Jansen J.F.G.A., Boxtel D.A.F.J., de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 31. P. 7398.
34. *Pan Y., Ford W.T.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5468.

35. Barbera J., Donnio B., Gimenez R., Gullion D., Marcos M., Omenat A., Serrano J.L. // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 11. P. 2808.
36. Higashi N., Koga T., Niwa N., Niwa M. // *Chem. Commun.* 2000. № 5. P. 361.
37. Balogh L., de Leuze-Jallouli A., Dvornic P., Kunugi Y., Blumstern A., Tomalia D.A. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 4. P. 1036.
38. Поляков Д.К., Игнатъева Г.М., Ребров Е.А., Василенко Н.Г., Sheiko S.S., Möller M., Музафаров А.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 9. С. 1421.
39. Zhu X.-M., Винокур Р.А., Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Бойко Н.И., Шубаев В.П. // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 12. С. 2055.
40. Piotti M., Rivera F., Bond R., Hawker C.J., Frechet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 40. P. 9471.
41. Pesak D.J., Moore J.S. // *Angew. Chem.* 1997. B. 109. № 15. S. 1709.
42. Sebastian R.-M., Caminade A.-M., Majoral J.-P., Levillain E., Huchet L., Roncali J. // *Chem. Commun.* 2000. № 6. P. 507.
43. Wang F., Rauh R.D., Rose T.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 45. P. 11106.
44. Percec V., Cho W.-D., Ungar G., Yeardley D.J.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 7. P. 1302.
45. Balagurusamy V.S.K., Ungar G., Percec V., Johansson G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 7. P. 1539.
46. Percec V., Cho W.-D., Ungar G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 42. P. 10273.
47. Percec V., Ahn C.H., Cho W.D., Jamieson A.M., Kim J., Leman T., Schmidt M., Gerle M., Möller M., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Cheng S.Z.D., Zhang A., Ungar G., Yeardley D.J.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 34. P. 8619.
48. Percec V., Cho W.-D., Mosier P.E., Ungar G., Yeardley D.J.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 43. P. 11061.
49. Percec V., Cho W.-D., Ungar G., Yeardley D.J.P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. № 9. P. 1597.
50. Yeardley D.J.P., Ungar D., Percec V., Holerca M.N., Johansson B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 8. P. 1684.
51. Newkome G.R., Yao Z.-Q., Baker G.R., Gupta V.K. // *J. Org. Chem. Soc.* 1985. V. 50. № 11. P. 2003.
52. Newkome G.R., Baker G.R., Saunders M.J., Russo P.S., Gupta V.K., Yao Z., Miller J.E., Bouillion K. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986. № 10. P. 752.
53. Newkome G.R., Baker G.R., Arai S., Saunders M.J., Russo P.S., Theriot K.J., Moorefield C.N., Rogers L.E., Miller J.E., Lieux T.R., Murray M.E., Phillips B., Pascal L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 23. P. 8458.
54. Gitsov I., Wooley K.L., Hawker C.J., Ivanova P.T., Frechet J.M.J. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 21. P. 5621.
55. Yu D., Vladimirov N., Frechet J.M.J. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 16. P. 5186.
56. Iyer J., Fleming K., Hammond P.T. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 25. P. 8757.
57. Iyer J., Hammond P.T. // *Langmuir.* 1999. V. 15. № 4. P. 1299.
58. Zhu L.Y., Tong X.F., Li M.Z., Wang E.J. // *J. Phys. Chem.* 2001. V. 105. № 12. P. 2561.
59. Sashiwa H., Shigemasa Y., Roy R. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 19. P. 6913.
60. Malenfant P.R.L., Groenendaal L., Frechet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 42. P. 10990.
61. Jestin I., Levillain E., Roncali J. // *Chem. Commun.* 1998. № 23. P. 2655.
62. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Sith P. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. № 9. P. 2466.
63. Sayed-Sweet Y., Hedstrand D.M., Spinder R., Tomalia D.A. // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. № 7. P. 199.
64. Roman C., Fischer H.R., Meijer E.W. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 17. P. 5525.
65. Chang Y.Y., Kim C.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 6. P. 918.
66. Morikawa A., Kakimoto M., Imai Y. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 12. P. 3247.
67. Newkome G.R., Guthrie R., Moorefield C.N., Cardullo F., Echegoyen L., Perz-Cordero E., Luftmann H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995. V. 34. № 18. P. 2023.
68. Karakaya B., Claussen W., Gessler K., Saenger W., Schluter A.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 14. P. 3296.
69. Stocker W., Karakaya B., Schurmann B.L., Rabe J.P., Schluter A.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 31. P. 7691.
70. Zistler A., Koch S., Schluter A.D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 1999. № 1. P. 501.
71. Sato T., Jiang D.-L., Aida T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 45. P. 10658.
72. Schenning A.P.H.J., Martin R.E., Ito M., Diederich F., Boudon C., Gisselbrecht J.-P., Gross M. // *Chem. Commun.* 1998. № 9. P. 1013.
73. Stewart G.M., Fox M.A. // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 3. P. 860.
74. Yin R., Zhu Y., Tomalia D.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 11. P. 2678.
75. Leduc M.R., Hawker C.J., Dao J., Frechet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 45. P. 11111.
76. Leduc M.R., Hayes W., Frechet J.M.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 1. P. 1.

77. Emrick T., Hayes W., Frechet J.M.J. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1999. V. 37. № 20. P. 3748.
78. Matyjaszewski K., Shigemoto T., Frechet J.M.J., Leduc M. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 12. P. 4167.
79. Zhu L., Tong X., Li M., Wang E. // *J. Polym. Sci. Polym. Edcm.* 2000. V. 38. № 23. P. 4282.
80. Gistov I., Ivanova P.T., Frechet J.M.J. // *Macromol. Rapid Commun.* 1994. V. 15. № 5. P. 387.
81. Baran J., Duda A., Kovalski A., Szymanski R., Penczek S. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 123. P. 93.
82. Mecerreyes D., Dubois Ph., Jerome R., Hedrick J.L., Hawker C.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1999. V. 37. № 13. P. 1923.
83. Hedrick J.L., Trollsas M., Hawker C.J., Atthoff B., Claesson H., Heise A., Miller R.D., Mecerreyes D., Jerome R., Dubois Ph. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 25. P. 8691.
84. Draheim G., Ritter H. // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 196. № 7. P. 2211.
85. Chen Y.M., Chen C.F., Li Y.F., Xi F. // *Macromol. Rapid Commun.* 1996. V. 17. P. 401.
86. Neurbert I., Klopsch R., Claussen W., Schlueter A.D. // *Acta Polymerica*. 1996. V. 47. № 10. P. 455.
87. Percec V., Ahn C.H., Barboiu B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 52. P. 12978.
88. Percec V., Ahn C.H., Ungar G., Yearley D.J.P., Moller M., Sheiko S.S. // *Nature (London)*. 1998. № 6663. P. 161.
89. Fromont C., Bracley M. // *Chem. Commun.* 2000. № 4. P. 283.
90. Grubbs R.B., Hawker C.J., Dao J., Frechet J.M.J. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. V. 36. № 3. P. 270.
91. Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Каткова М.А., Боцкарев М.Н., Жерненко М.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 2001. Т. 43. № 9. С. 1464.
92. Aghton P.R., Boyd S.E., Brown C.L., Nepogodiev S.A., Meijer E.W., Peerlings H.W.I., Stoddart J.F. // *Chem. Eur. J.* 1997. V. 3. № 6. P. 974.
93. Aoi K., Iton K., Okada M. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 25. P. 8071.
94. Pavlov G.M., Korneeva E.V., Roy Y., Michailova N.A., Ortega P.C., Perez M.A. // *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 1999. V. 113. P. 150.
95. Pavlov G.M., Korneeva E.V., Jumel K., Harding S.E., Meijer E.W., Peerlings H.W.I., Stoddart J.F., Nepogodiev S.A. // *Carbohydrate Polymers*. 1999. V. 38. № 3. P. 195.
96. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Непогодьев С.А., Jumel A., Harding S.E. // *Высокомолек. соед. А*. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.
97. Hawker C.J., Wooley K.L., Frechet J.M.J. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*. 1993. V. 1. № 12. P. 1287.
98. Newkome G.R., Moorefield C.N., Baker G.R., Johnson A.L., Bekera R.K. // *Angew. Chem.* 1991. B. 103. № 9. S. 1205.
99. Gitsov I., Frechet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 15. P. 3785.
100. Chapman T.M., Hillyr G.L., Mahan E.J., Shaffer K.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 24. P. 11195.
101. Gitsov I., Frechet J.M.J. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 6536.
102. Choi J.C., Joo D.K., Kim C.H., Kim K., Park J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 3. P. 474.

Hybrid Dendrimers

Yu. D. Semchikov* and M. N. Bochkarev**

*Nizhnii Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhnii Novgorod, 603950 Russia

**Razuvaev Institute for Organometal Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhnii Novgorod, 603950 Russia

Abstract—Data concerning the synthesis, molecular architecture, and basic properties of block-copolymers that contain a linear polymeric or oligomeric chain in a molecule, this chain being linked to a dendrimer or its fragment, are summarized.