

Дендритные полимеры, получаемые одностадийным синтезом

М.Н.Бочкарев, М.А.Каткова

*Институт металлоорганической химии Российской академии наук,
603600 Нижний Новгород, ул. Троишнина 49*

Приводятся обобщенные данные по методам получения, строению и свойствам дендритных полимеров, образующихся в условиях неконтролируемого одностадийного синтеза.

Библиография — 69 ссылок.

Оглавление

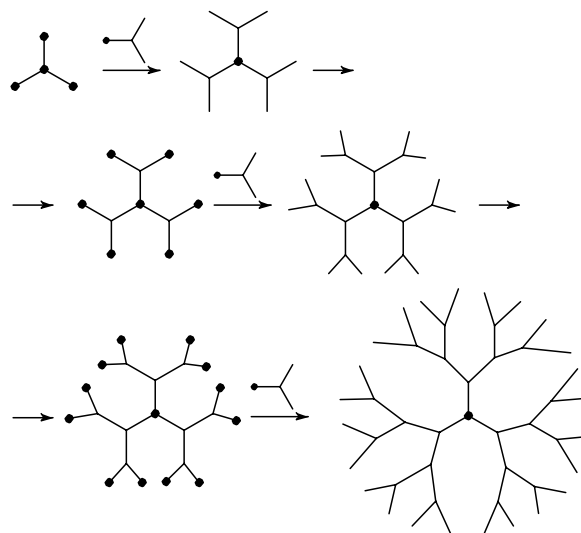
I. Введение	1106
II. Одностадийные методы синтеза и типы дендримеров	1107
III. Молекулярная масса, форма и строение макромолекул	1116
IV. Свойства	1117

I. Введение

Одним из наиболее перспективных и быстро развивающихся направлений в современной химии за последнее десятилетие стали исследования полимерных соединений принципиально нового типа. Их макромолекулы имеют специфическую (в основном шарообразную) плотноупакованную форму, а трехмерный плотноупакованный каркас каждой молекулы представляет собой концентрические слои разветвляющихся элементарных звеньев. Объекты, являющиеся предметом исследования этой области химии, столь необычны и трудно описываемы в рамках номенклатуры ИЮПАК, что потребовалась разработка новой терминологии для их обозначения. В настоящее время этот процесс еще не закончился и многие из применяемых терминов, обозначений и символов еще нельзя считать общепринятыми. Единственным утвердившимся названием для самих соединений этого класса является термин «дендримеры» или «звездчато-взрывообразные дендримеры» (starburst dendrimers), предложенный Томалиа¹. Менее употребимы термины «арборолы» (предложен Ньюкомом²) и «каскадные соединения», применяются также и более общие обозначения, такие как наномолекулы, наноскопические объекты. Выбор терминов обусловлен структурой макроцепей, напоминающей строение кроны дерева (dendron (греч.), arbor (лат.) — дерево) или каскады повторяющихся структурных элементов, и средними размерами молекул этих веществ (1–100 нм). В последнее время для группы дендримеров, отличающихся меньшей упорядоченностью молекулярного каркаса, стали употреблять тер-

мины гиперразветвленные и высокоразветвленные полимеры. Именно эти объекты являются предметом настоящего обзора.

Одним из принципиальных различий между классическими дендримерами и высокоразветвленными полимерами является метод их синтеза. Первые получают путем многократного повторения выбранной последовательности реакций, что позволяет ступенчато наращивать новые поколения элементарных фрагментов вокруг центрального атома (или молекулы), называемого начальным ядром дендритной молекулы (дивергентная схема),



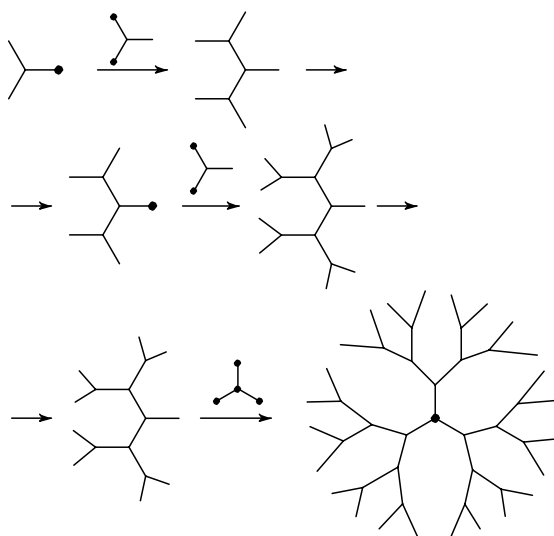
или используют обратный прием: формирование молекулы начинается с ее периферии и протекает с укрупнением на каждой стадии интермедиатов-дендронов, имеющих условную форму конуса, и лишь на последней стадии дендроны присоединяются к ядру, образуя законченную дендритную макромолекулу (конвергентная схема).

М.Н.Бочкарев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полиядерных металлоорганических соединений ИМХ РАН. Телефон (8312)66–6795.

Область научных интересов: химия органических соединений редкоземельных элементов, непереходных и переходных металлов, синтез и свойства дендримеров.

М.А.Каткова. Научный сотрудник той же лаборатории.

Область научных интересов: металлоорганические полимеры и дендримеры.



И в том и в другом случае формирование каждого поколения включает, как правило, не менее двух реакций (например, присоединение исходного мономера с защищенными функциональными группами к растущей молекуле и снятие защиты с функциональных групп). Таким образом, оба подхода являются не только многоступенчатыми, но и многостадийными. Следует отметить также комбинацию этих методов, т.е. получение гигантских молекул путем присоединения молекул мономера или дендронов к предварительно синтезированной дивергентной или конвергентной молекуле дендримера. Такой метод позволяет синтезировать гетерослойные дендримеры с большой молекулярной массой.³

В противоположность этому высокоразветвленные полимеры получают в условиях неконтролируемого одностадийного синтеза, используя в качестве исходных мономеров соединения типа $A-R-B_x$ ($x \geq 2$), где A и B — функциональные группы двух различных типов, вступающие при определенных условиях в реакцию поликонденсации или полиприсоединения с образованием связей $A-B$. Именно такие непрерывные процессы и их возможные продукты были использованы как модельные в теоретических работах Флори⁴ и Стокмайера⁵, явившихся первыми публикациями на тему гиперразветвленных образований с иерархической архитектурой молекулярного каркаса. Однако первый целенаправленный синтез подобных соединений, осуществленный 30 лет спустя Феглем,⁶ был выполнен по многоступенчатой дивергентной схеме. Этой стратегии синтеза, т.е. многократного повторения выбранной последовательности реакций, придерживалось подавляющее большинство исследователей, работающих в области дендримеров и каскадных соединений.^{7–10}

Монодисперсность получаемых при этом полимеров, прогнозируемость архитектуры каркаса, числа функциональных групп на поверхности макромолекул, их формы, размера и молекулярной массы сообщают ступенчатому методу неоспоримые преимущества. Этот способ был использован при синтезе разнообразных дендримеров, таких как полиамидоаминовые дендримеры,¹¹ соединения с карбоцепным каркасом,¹² включая оптически активные,¹⁵ карбосилановые,¹³ карбосилоксановые,¹⁵ дендримеры с ферроценильными терминальными группами,¹⁶ с фуллереном в качестве ядра,¹⁷ с координационно связанными атомами кобальта¹⁸ и рутения,¹⁹ карборанильные,²⁰ феноксильные,²¹ фенилэтильные,²² фосфиновые,²³ фосфониевые,²⁴ фениленовые,²⁵ высокоспиновые полирадикальные,²⁶ каскадные краун-эфирные,²⁷ тетратиофульваленовые²⁸ и др.

Вместе с тем наряду с указанными преимуществами ступенчатая стратегия имеет ряд недостатков, и наиболее серьезный из них — большая трудоемкость, обусловленная необходимостью многократного повторения операций. Кроме того, применение больших избытков реагентов создает проблемы при выделении и очистке дендримеров (промежуточных генераций и целевых продуктов). Из-за этих трудностей дендримеры многоступенчатого синтеза попадают в разряд довольно дорогих и труднодоступных веществ.

Указанного недостатка лишен одностадийный способ получения аналогичных производных.

II. Одностадийные методы синтеза и типы дендримеров

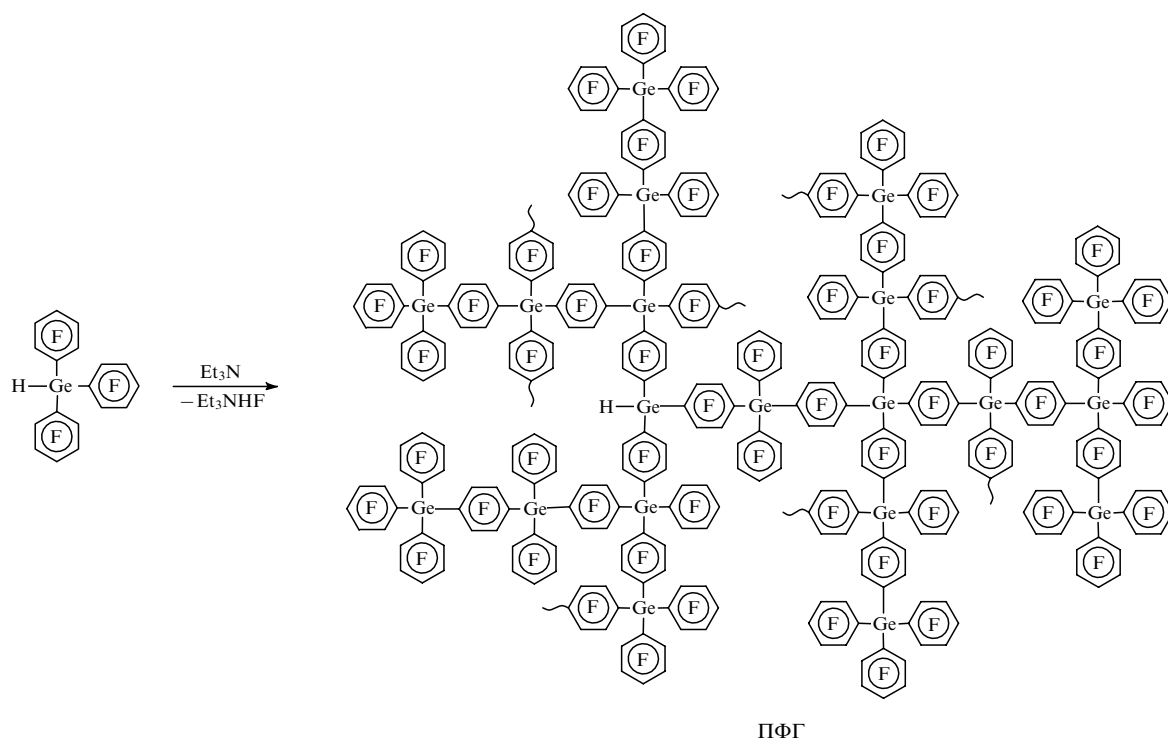
Изобретение соединений, имеющих разветвленный, но несшитый молекулярный каркас, как это часто бывает, принадлежит природе, использовавшей этот принцип для формирования гликогена, амилопектина и некоторых других полисахаридов и протеинов.^{29–31}

Первое упоминание об искусственных соединениях, образующихся при поликонденсации мономеров типа $A-R-B_x$ и имеющих каскадное строение макроцепей, относится к 1920-м годам,³² когда была проведена реакция 2,4,6-тригалогенфенолов с щелочными металлами и последующая поликонденсация образовавшегося фенолята 2,4,6- $X_3C_6H_2OM$. Можно допустить, что низкоупорядоченные дендритные полимеры получались и ранее при поликонденсации в мягких условиях галогенбензильных производных по Фриделю–Крафтсу.^{33,34} Однако ни в одном из этих случаев продукты не рассматривались под углом зрения возможной организации макромолекул и их принадлежности к новому классу веществ. Такой же подход к образующимся продуктам, как к обычным разветвленным полимерам, не предусматривающий специфики их строения, имеет место в более поздней работе Кричелдорфа и сотр.,³⁵ осуществивших соконденсацию 3-(триметилсилокси)бензоилхлорида с небольшим количеством 3,5-бис(триметилсилокси)бензоилхлорида. Как будет показано ниже, 3,5-бис(триметилсилокси)бензоилхлорид был использован впоследствии и другими исследователями для получения дендритных полиэфиров.

Первый целенаправленный синтез дендримерного соединения одностадийным методом был осуществлен нами на основе трис(пентафторфенильных) производных германия $(C_6F_5)_3GeX$ ($X = H, Br, GeR_3$).^{36–38} Предпосылкой для синтеза послужили сделанные ранее наблюдения об образовании дизамещенных тетрафторфенильных производных p - MC_6F_4M в реакциях органогерманов ряда $(C_6F_5)_3GeX$ с электроположительными металлами и их органическими производными.^{39–41} Повторное изучение этих реакций и образующихся веществ позволило установить, что во всех случаях основным германийорганическим продуктом является дендритный полимер — перфторированный полифениленгерман (ПФГ), отвечающий формуле $[(C_6F_5)_2Ge(C_6F_4)]_n$. Наилучшие результаты получены при использовании реакции гидролиза $(C_6F_5)_3GeH$ с триэтиламином в ТГФ. Синтез ПФГ включает две стадии, протекающие одновременно: образование анионов $(C_6F_5)_3Ge^-$ и их поликонденсацию в результате нуклеофильного замещения атомов фтора в пара-положениях (схема 1).

Такая схема синтеза ПФГ косвенно подтверждается образованием меркуратного комплекса $\{[(C_6F_5)_3Ge]_3Hg\}^+[(Me_3Si)_2NH_2]^-$ при взаимодействии $(C_6F_5)_3GeH$ с $(Me_3Si)_2NH$ в присутствии $[(C_6F_5)_3Ge]_2Hg$ (см.⁴⁰) и получением считых нерастворимых перфторполифениленгерманов $[(C_6F_5)_2Ge]_n$ и $[(C_6F_5)_2GeGe(C_6F_5)_3]_n$ из дигирида $(C_6F_5)_2GeH_2$ и дигермандигирида $(C_6F_5)_2Ge(H)-Ge(H)(C_6F_5)_2$ (см.⁴²). Интересно отметить, что ближайшие аналоги трис(перфторфенил)германа —

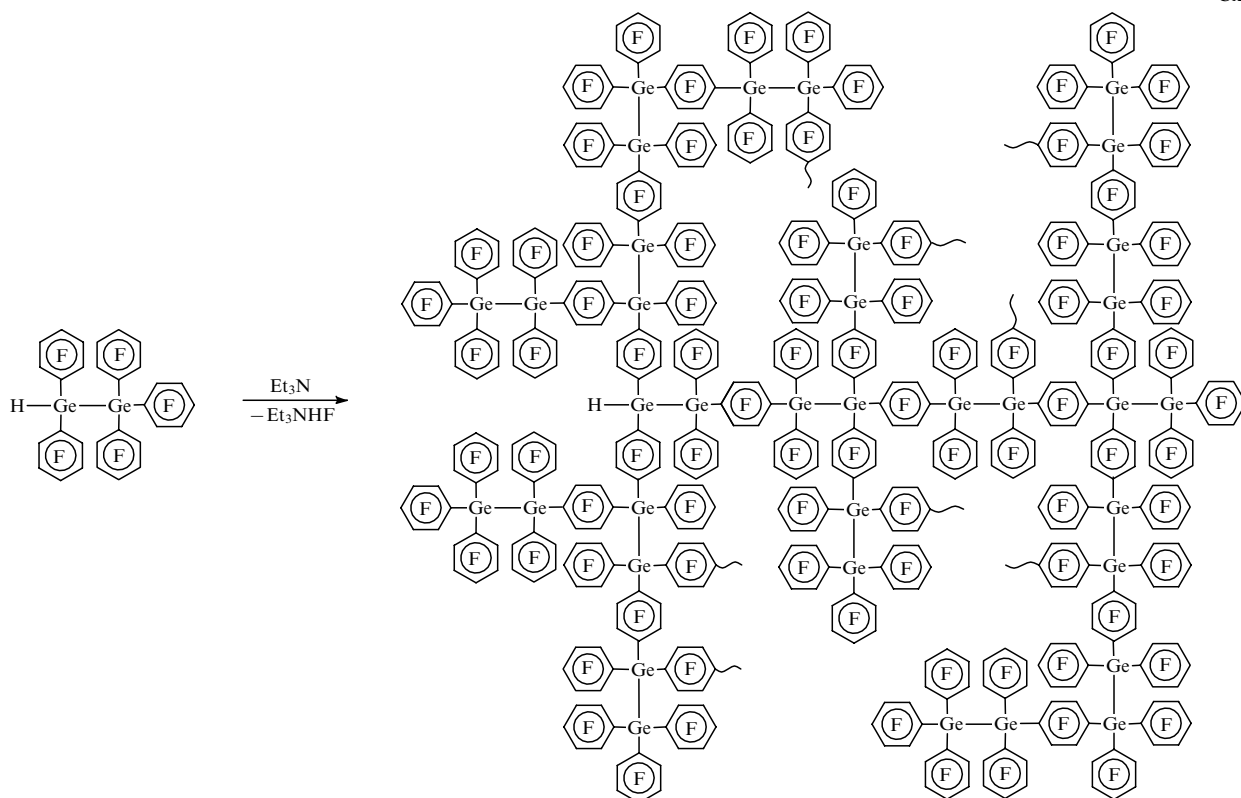
Схема 1



$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{EH}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}$), также как и германол $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeOH}$, не вступают в реакцию самоконденсации в присутствии аминов даже при нагревании.⁴³ Оловосодержащий дендритный полимер $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{F}_4)]_n$ удалось получить с низким выходом нагреванием $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SnBr}$ с щелочными металлами в среде ТГФ. Конденсация трис(пентафторфенил)силана в тех же условиях сопровождается отщеплением пентафторфенильных групп.

Побочные процессы, снижающие выход полимера и приводящие к существенным нарушениям каскадной структуры макромолекул, отмечаются также при поликонденсации несимметричного дигермана $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ (схема 2).⁴⁴

Схема 2



В этом случае атаке подвергается не только связь C—F, но и группировка Ge—Ge.

Предпринималась попытка осуществить синтез перфторполифениленгермана на основе тригидрида $C_6F_5GeH_3$ (см.⁴⁵). Можно было ожидать, что конденсация такого мономера по схеме 1 приведет к образованию дендримера, подобного ПФГ, но имеющего в качестве функциональных групп на поверхности макромолекул не $(C_6F_5)_3Ge-$, а гидридные группировки $-GeH_3$. Получение подобного полигидрогермана представлялось особенно заманчивым, поскольку

высокая реакционная способность групп Ge—H обещала придать новому полимеру свойства, расширяющие его синтетические возможности. Однако $C_6F_5GeH_3$, в отличие от других пентафторфенильных гидрогерманов, с аминами не взаимодействует, а его реакции с производными активных металлов ($RMgX$, $C_{10}H_8Na$) приводят к линейным нерастворимым полимерам $[(C_6F_4)GeH_2]_n$ и осложняются отщеплением C_6F_5 -групп.

Одновременно с первой публикацией по синтезу ПФГ появились два кратких сообщения о получении высокораз-

Схема 3

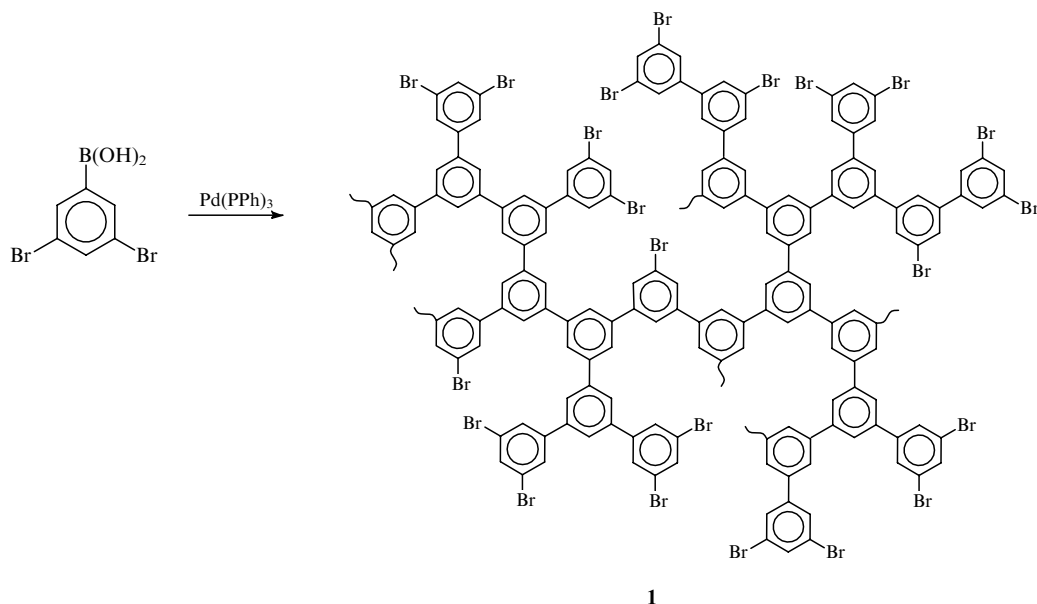


Схема 4

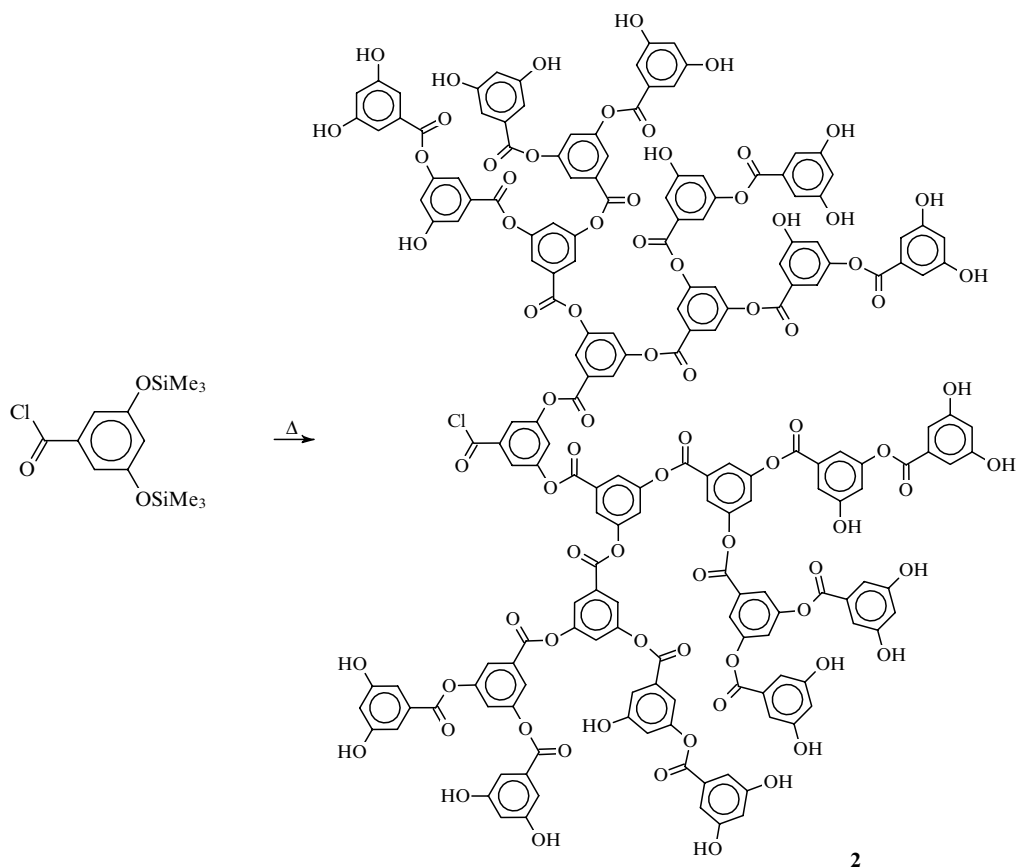
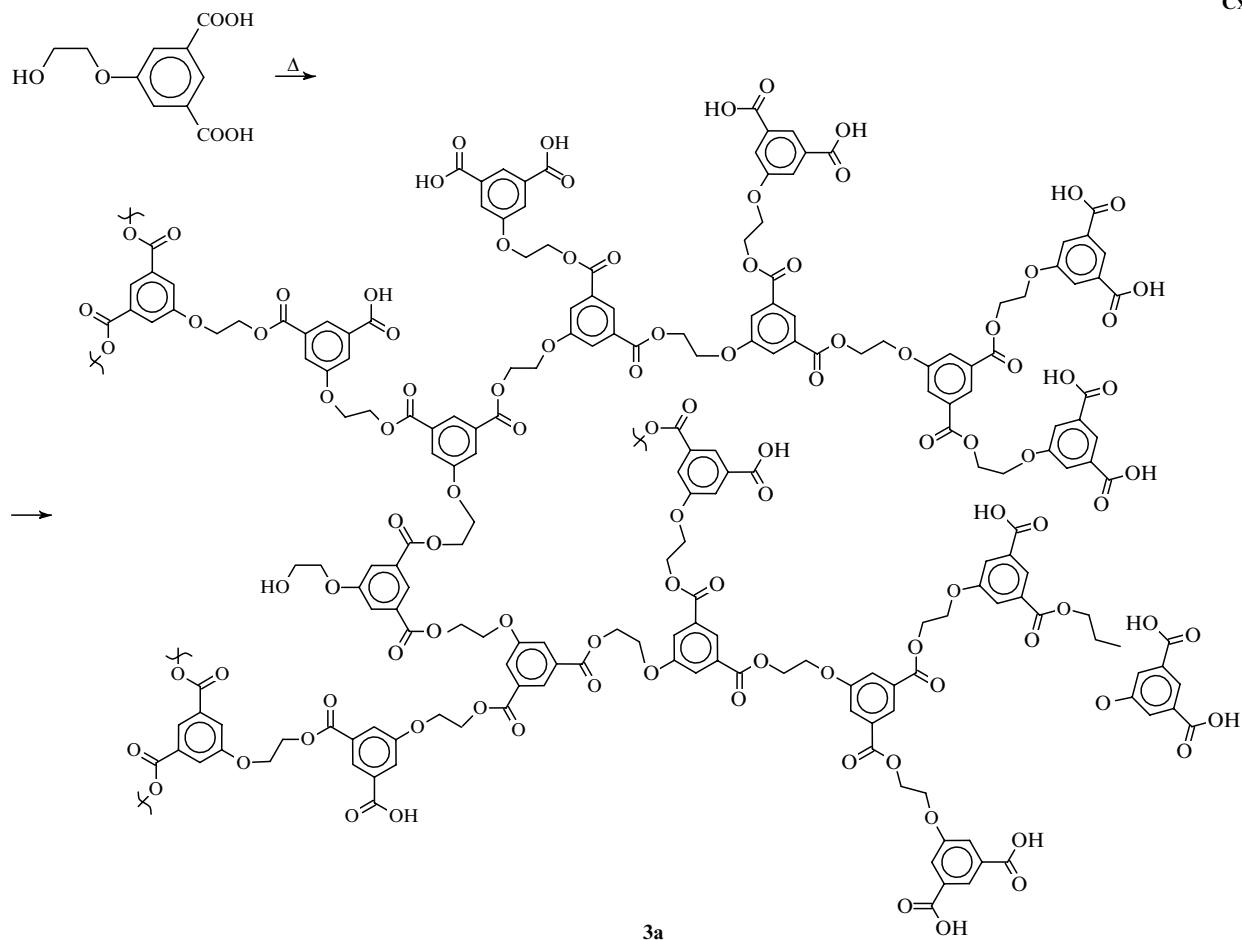


Схема 5



3a

ветвленных полифениленов поликонденсацией 3,5- $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{MgBr}$ (при нагревании) и 3,5- $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{V}(\text{OH})_2$ (в условиях катализа).^{46,47} Последняя реакция позже была изучена более подробно.²⁵ Конденсация осуществляется в смеси органический растворитель – вода в присутствии карбоната натрия и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (схема 3). Подвижность терминальных атомов Br позволила использовать дендример 1 для получения ряда модифицированных полимерных веществ на его основе (см. раздел IV).

Поликонденсация 3,5-бис(триметилсилокси)бензоилхлорида, упоминавшегося выше, при нагревании до 250°C приводит к образованию низкомолекулярного и слабо разветвленного полиэфира с невысоким выходом.³⁵ Осуществив ту же реакцию с мономером, предварительно очищенным перегонкой, Фреше и сотр.⁴⁸ получили дендритный полиэфир 2 с выходом до 96% и разветвленностью 55–60%[†] (схема 4).

Кроме 3,5-(Me_3SiO) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCl}$ для получения аналогичных полиэфиров использовались 3,5-диацетоксибензойная,⁴⁹ 5-(2-гидроксиэтокси)изофталевая и 5-ацетоксиизофталевая кислоты.^{50,51} Реакции проводили в расплаве мономера без катализатора или в присутствии аммонийных солей. Поликонденсация гидроксиэтоксипроизводного протекает при 180°C в присутствии каталитических количеств $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOMe})_2$ (схема 5).

Для конденсации 5-ацетоксиизофталевой кислоты необходимо нагревание до 250°C , что способствует дегидратации карбоксильных групп и образованию сшитого нераствори-

мого полимера 3a, который легко превращается в растворимый кислотно-терминированный дендример 3b при кипячении в смеси ТГФ – вода. Защиту концевых групп COOH в полимерах 3a,b осуществляли, переводя их в эфирные или амидные. Сокоонденсация 5-ацетоксиизофталевой кислоты с 3-(4-ацетоксифенил)пропионовой кислотой, протекающая в аналогичных условиях, приводит к дендритным сополимерам с различным содержанием линейных фрагментов.⁵¹

Полиэфир 4 каскадного строения на базе 3,5-дигидроксибензилбромида синтезирован действием K_2CO_3 (схема 6).^{52,53} Для последующих исследований и измерений использовались образцы полимера, в которых терминальные фенольные группы заменяли на инертные бензильные реакцией с бромистым бензолом. Существенное влияние на выход и молекулярный вес продукта в этом случае оказывает растворитель: в дихлорэтано выход не превышает 38%, а $\bar{M}_n$ 2800, тогда как в ацетоне выход достигает 73% при $\bar{M}_n$ 14700. По данным ПМР образующийся полимер содержит 20–30% С-алкилированных фрагментов, являющихся результатом побочной С–С-конденсации.

Дендритные ароматические полиамиды 5a,b были получены из 1,3,5-тризамещенных бензолов двумя способами: нейтрализацией гидрохлорида с последующей конденсацией образовавшегося свободного амина (схема 7), а также гидролизом хлорангида сульфониламинокислоты 3,5-(OSn) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCl}$ (или 3,5-(ClCO) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSO}$).⁵⁴

Дендритные аналоги хорошо известных и широко применяющихся линейных полифениленоксидов образуются при поликонденсации фенолятов, содержащих в положениях 3 и 5 пентафторфенильные или *n*-фторфенильные заместители⁵⁵ (схема 8).

[†] Под разветвленностью понимают процентное отношение суммы числа терминальных звеньев и числа звеньев, несущих разветвления, к общему числу звеньев полимера (см. C.J.Hawker, R.Lee, J.M.J.Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583 (1991)).

Схема 6

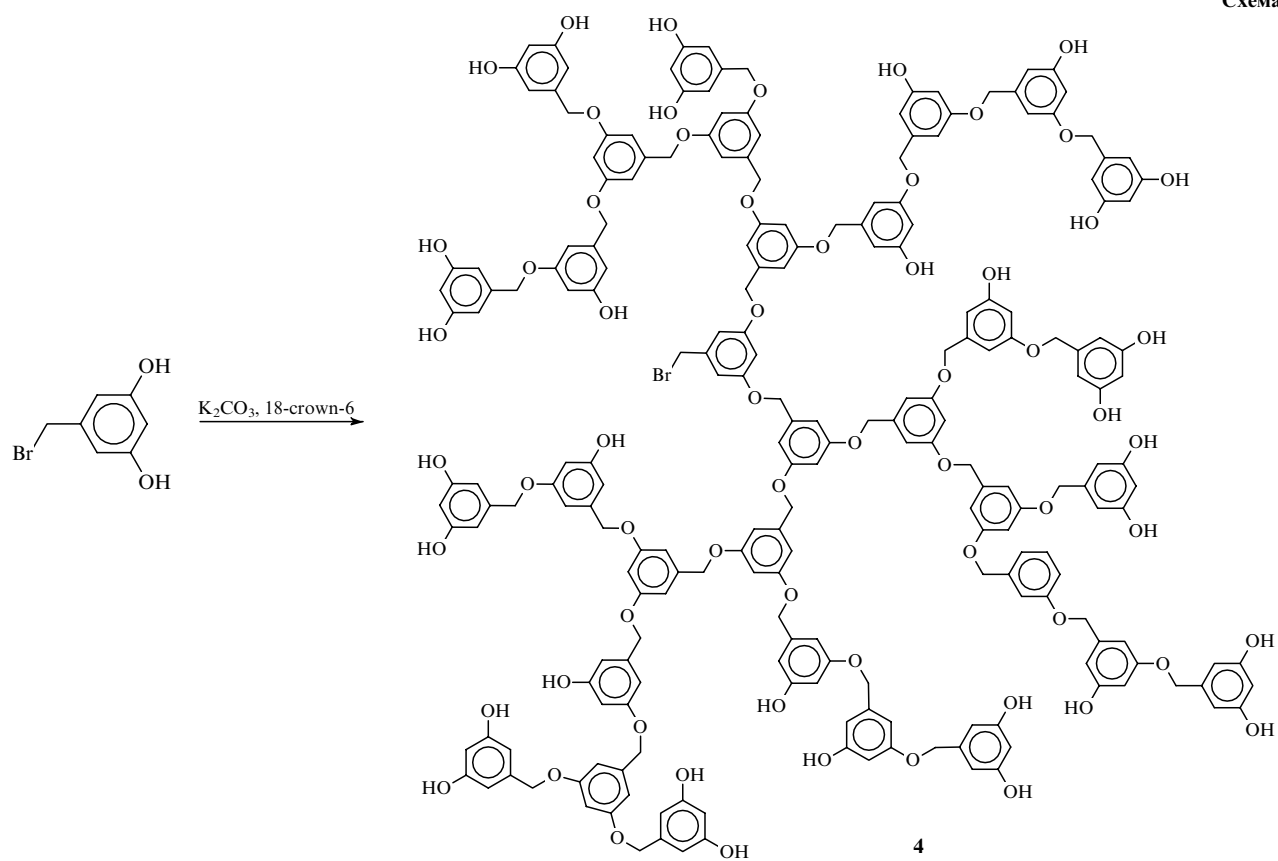


Схема 7

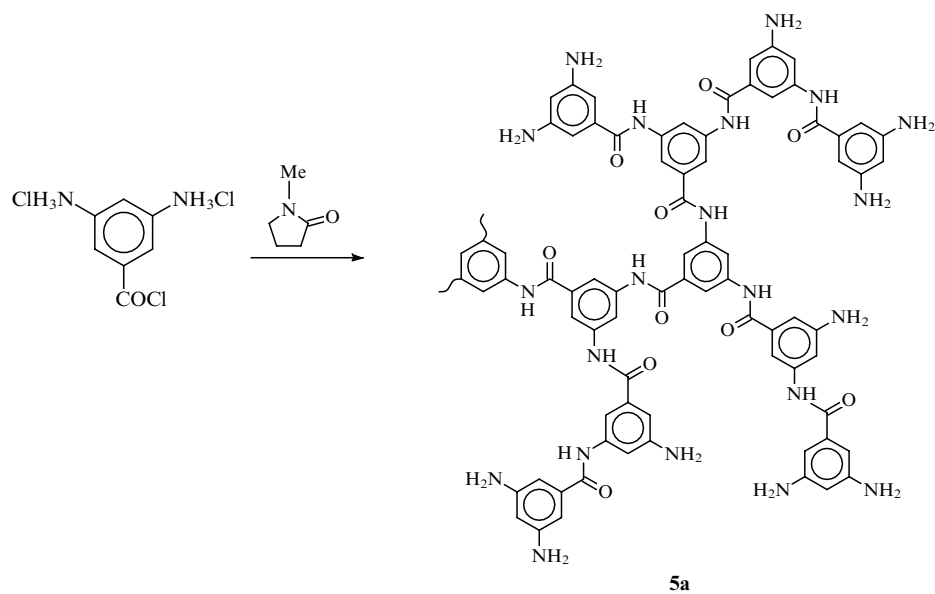
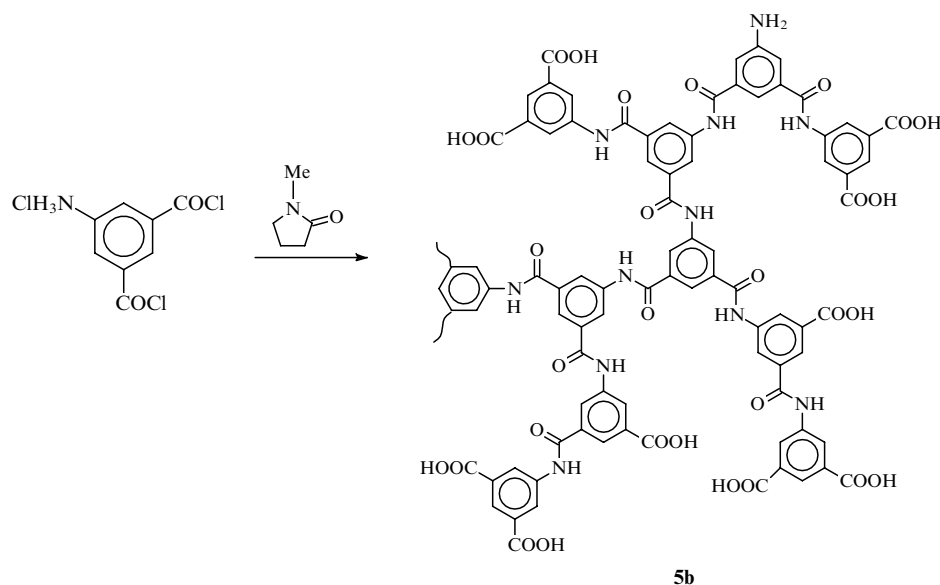
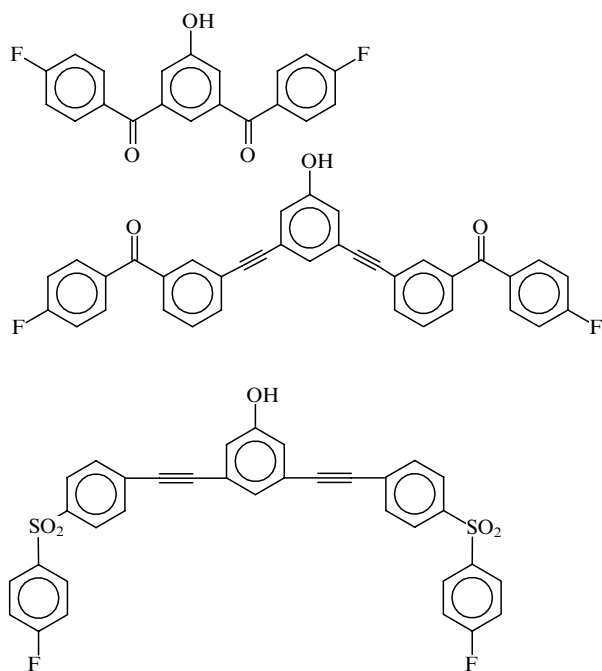


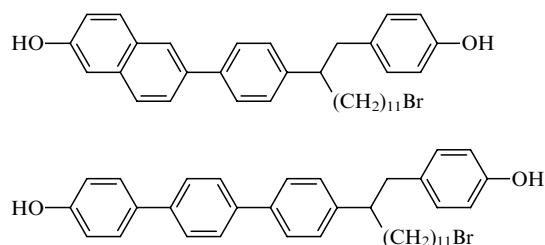
Схема 7 (окончание)



Другие дендримеры этой группы были получены в тех же условиях из мономеров



Особый тип «ивоподобных» дендритных полимеров **7** синтезирован недавно на базе 6-бром-1-(4-гидрокси-4'-бифенил)-2-(4-гидроксифенил)гексана (**7a**) и -декана (**7b**).^{56, 57} Полиэтерификация осуществлялась в условиях межфазного катализа в присутствии гидросульфата тетрабутиламмония с последующим алкилированием терминальных гидроксильных групп (схема 9). Аналогичные полимеры получены⁵⁷ исходя из диолов



Выбор мономеров для этих синтезов был обусловлен их мезогенной природой, что позволяло надеяться на появление жидкокристаллических свойств у образующихся продуктов.

Та же цель преследовалась в синтезе полиэфира **8**, осуществляемом нагреванием расплава мономера при 240°C в присутствии *n*-толуолсульфокислоты⁵⁸ (схема 10). По окончании поликонденсации проводили функционализацию терминальных групп, добавляя в смесь хлорангидрид замещенной бензойной кислоты с асимметрическими заместителями.

С целью получения дендритных поликарбосилоксанов **9a, b** были синтезированы силокси(аллил)силаны $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ и $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiMe}(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$ согидролизом диметилхлорсилана соответственно с аллилтрихлорсиланом и аллил(метил)дихлорсиланом.^{59, 60} Последующая полимеризация этих мономеров в присутствии платинового катализатора при 52°C привела к дендримерам, содержащим 3–4 слоя мономерных звеньев (схема 11). Для предотвращения межмолекулярной сшивки вследствие окисления концевых групп Si–H и образования мостиков Si–O–Si, приводящей к понижению растворимости полимеров, свежеприготовленные полисилоксаны **9a, b** обрабатывали фенилаллиловым эфиром. В результате присоединения последнего реакционноспособные Si–H-группы заменялись на инертные эфирные окончания Si–CH₂CH₂CH₂OPh.

Схема 8

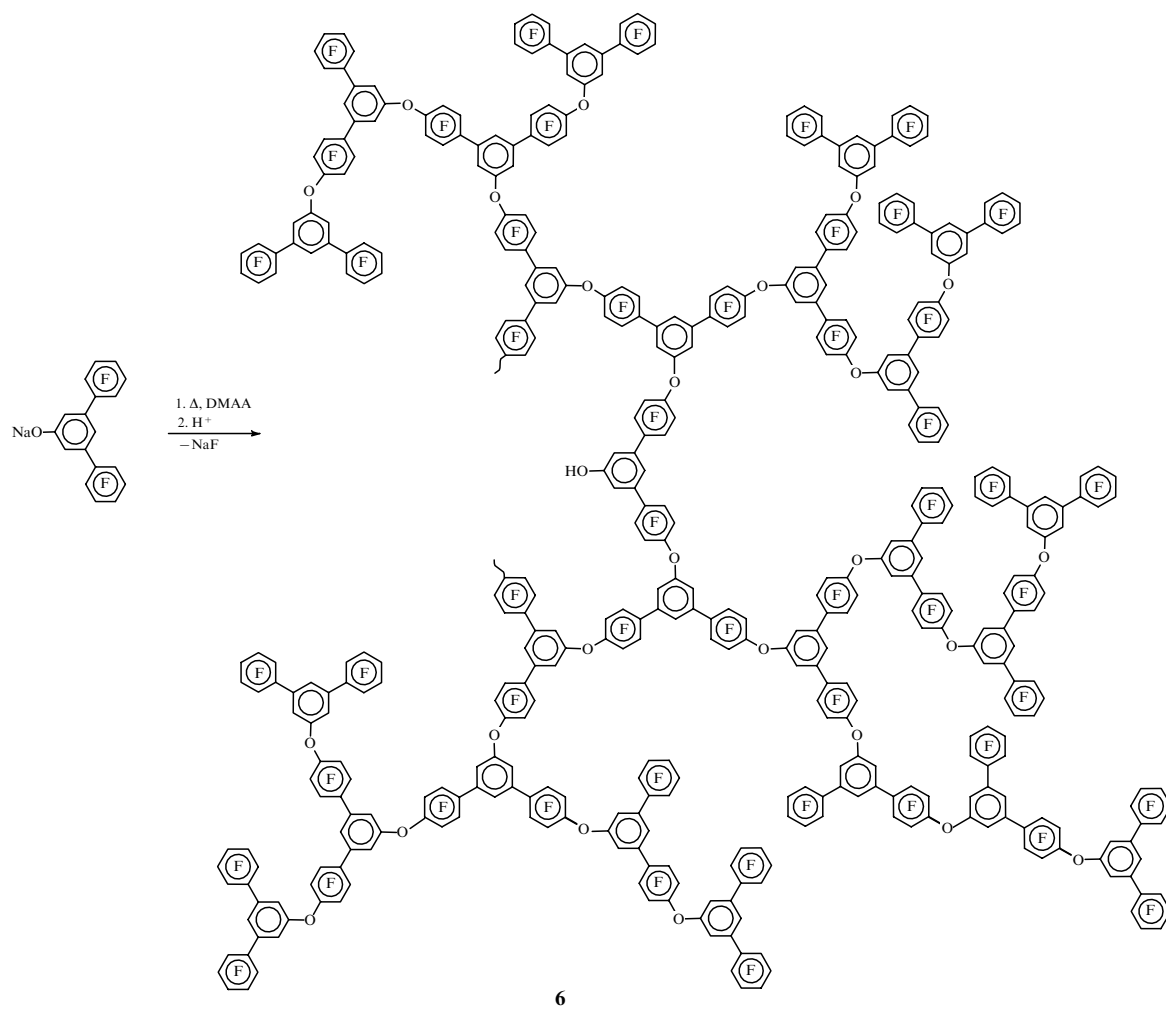
DMAA — *N,N*-диметилацетамид

Схема 9

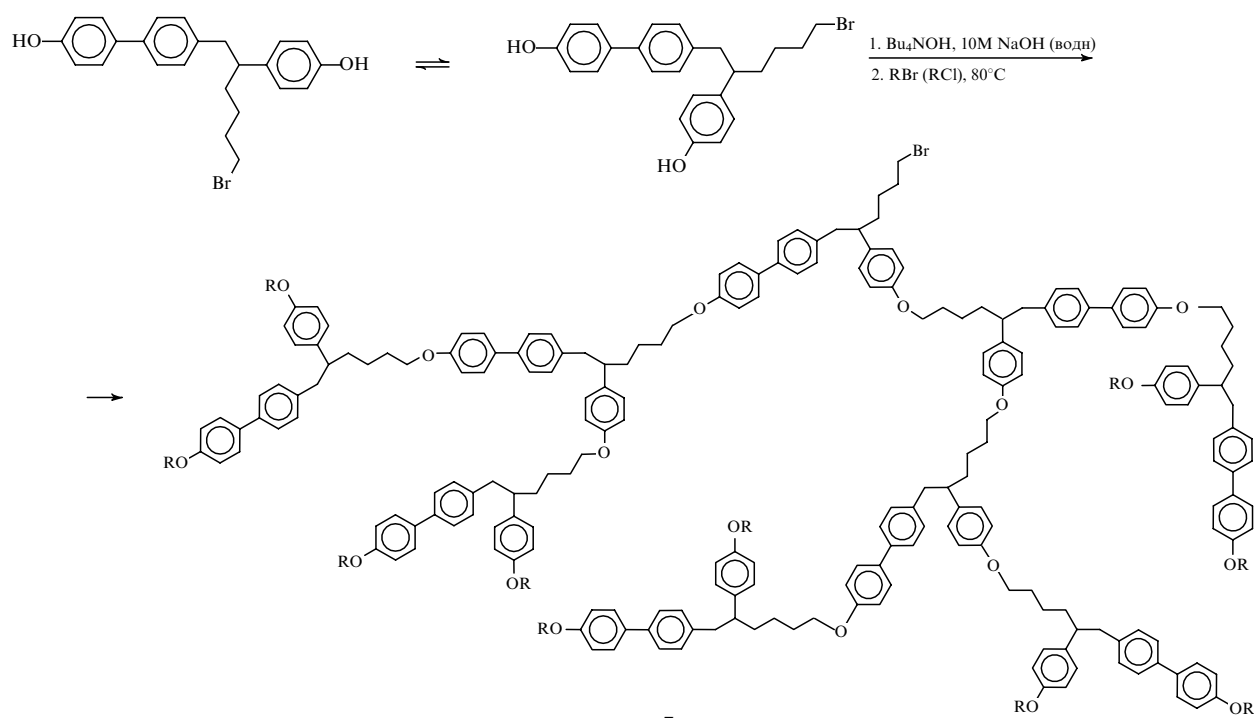
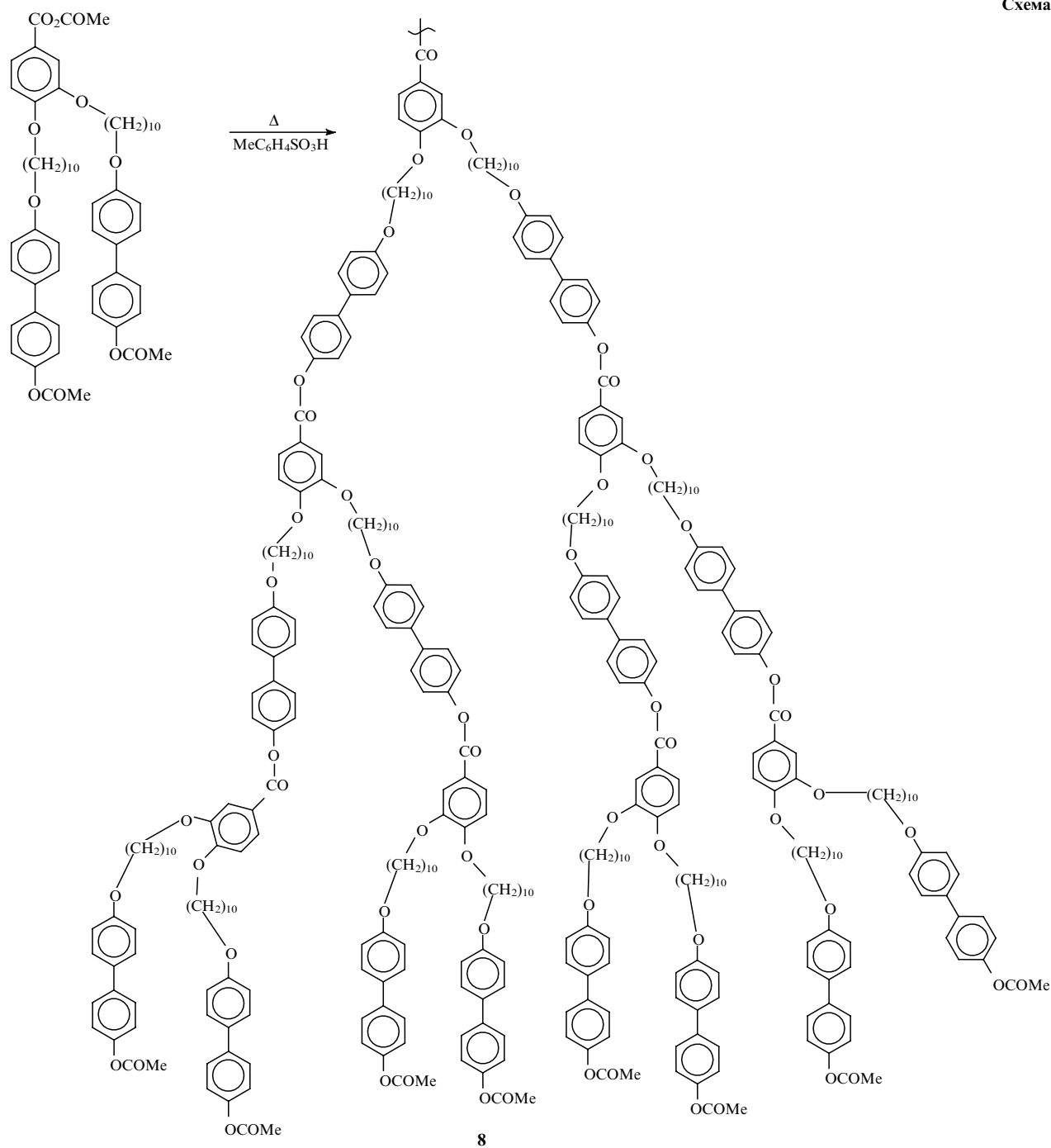
R = (CH₂)₃CH₃, (CH₂)₅CH₃, (CH₂)₇CH₃, CH₂Ph

Схема 10



Та же реакция, т.е. каталитическое гидросилилирование, использована для получения группы дендритных поликарбосиланов **10a–d** из аллил- и винилсиланов $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{MeSiH}$, $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{SiH}$,

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})\text{SiH}_2$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{MeSiH}$ (схема 12).⁶¹ Все реакции заканчиваются за несколько часов (при 85°C) и дают с высоким выходом дендритные полимеры в виде вязких прозрачных жидкостей. Аллилтерминированные производные были затем использованы для получения модифицированных карбосиланов.

Схема 11

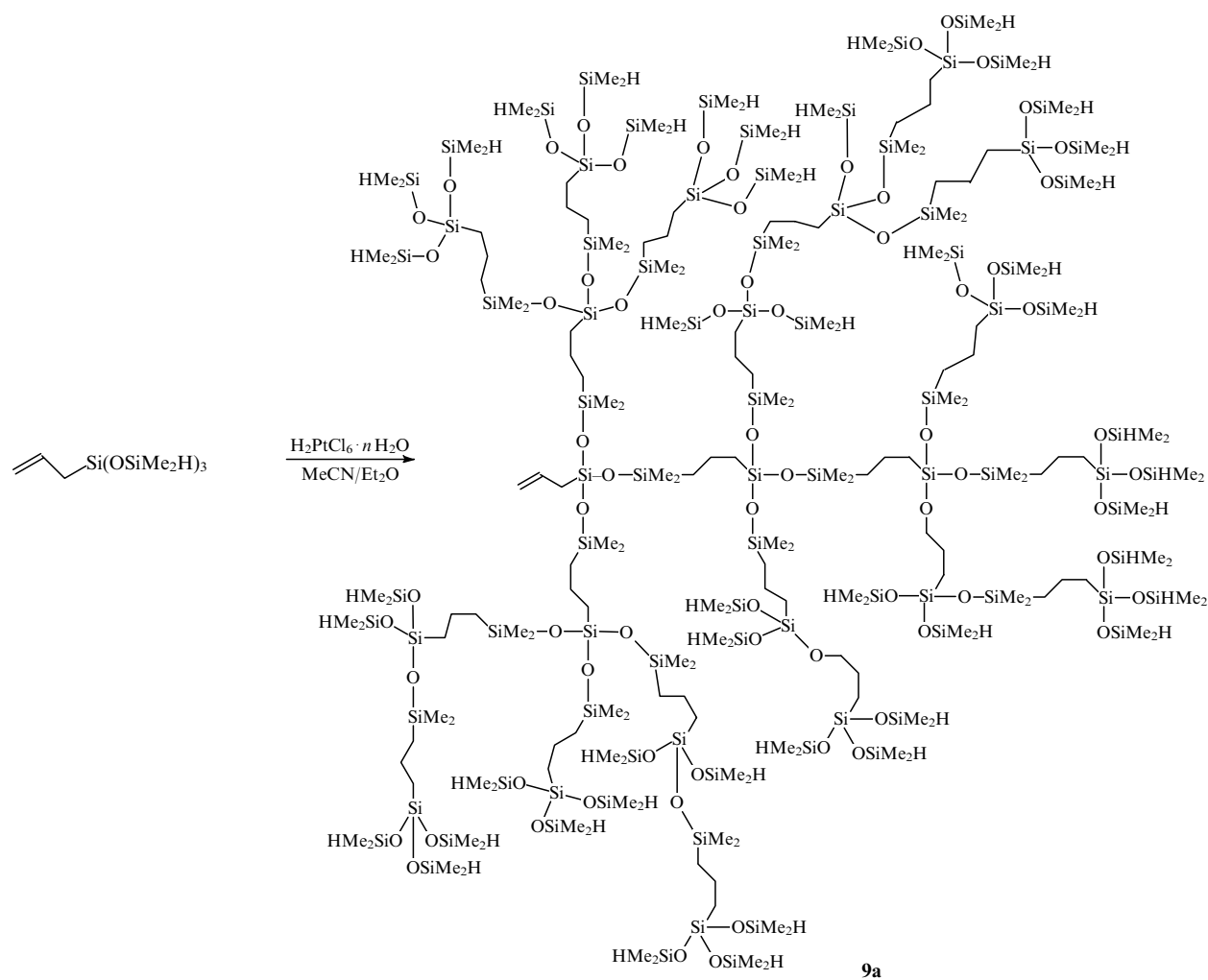
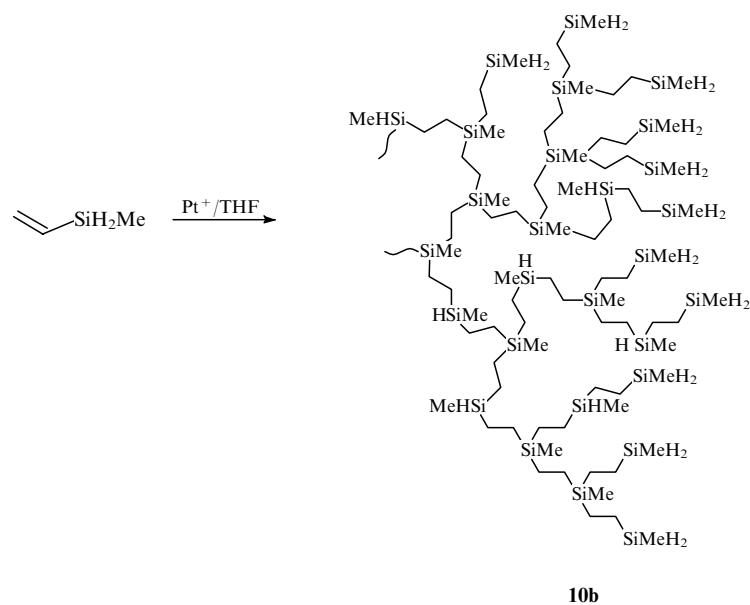


Схема 12



III. Молекулярная масса, форма и строение макромолекул

Рассматривая теоретически идеальный процесс поликонденсации мономеров типа $A-R-V_x$, авторы работы⁶² пришли к заключению, что такая реакция должна привести к полимеру максимально возможной молекулярной массы, т.е. к полимеру, молекулярная масса которого определяется только количеством введенного в реакцию мономера. Однако все реальные процессы, как показали исследования, дают дендримеры с ограниченными молекулярной массой и размером макромолекул. При этом добавление исходного мономера в реакционную смесь после завершения процесса не приводит ни к увеличению молекулярной массы, ни к появлению новой фракции полимера с иным значением M .^{25, 36, 61} Обнаруженный факт не находит строгого объяснения, поскольку молекулы всех приведенных выше дендримеров содержат на поверхности активные функциональные группы, способные дополнительно присоединять молекулы мономера и, следовательно, давать новые слои-поколения.

В работах^{25, 59, 60, 63} ограничение молекулярной массы полимеров в реальных процессах связывается со стерическими препятствиями, увеличивающимися по мере роста макромолекулы, или с образованием внутримолекулярного цикла, выключаящего группу A в растущем дендроне $A-[R]_n-V_x$. По-видимому, такое объяснение справедливо при конвергентной схеме формирования дендритной молекулы. Однако есть основания полагать, что в условиях неконтролируемого одностадийного синтеза реализуются все варианты роста — конвергентный, дивергентный и их комбинация. При этом на начальных стадиях равновероятны все три направления. Вклады конвергентной и комбинационной схем обеспечивают быстрое увеличение молекул до определенного критического размера, по достижении которого (из-за увеличения экранированности активных центров) преобладающим становится дивергентный путь, что обуславливает резкое замедление приращения M . (В этом отношении влияние стерических факторов несомненно.) Отсюда следует, что наблюдаемые граничные значения M для всех типов дендритных полимеров одностадийного синтеза являются кажущимися. Добавление в реакционную смесь дополнительного количества мономера должно приводить не только к образованию новой порции молекул «стандартного» размера, но и к некоторому увеличению молекулярной массы (ΔM) уже существовавших молекул. Однако это увеличение легко маскируется на фоне увеличения общей массы полимера.

Косвенным подтверждением такого предположения служит прием, найденный для быстрого наращивания молекулярной массы ПФГ,³⁶ который заключается в том, что наименее растворимая и, следовательно, наиболее высокомолекулярная фракция, предварительно выделенная из стандартного полимера, вводится в реакцию с новой порцией мономера, где играет роль гигантского начального ядра. Шестикратное повторение такой операции позволило получить ПФГ с размером молекул более 2200 Å при исходном диаметре 50–55 Å. В то же время при синтезе ПФГ в присутствии $(C_6F_5)_4Ge$, выполняющего роль своеобразного ингибитора конвергентного направления, получен полимер с меньшей молекулярной массой.⁴³

Этот же принцип, т.е. применение дендритных молекул в качестве исходных соединений, использовался при получении многолучевых звездчатых полимеров на базе полифениленового **1** (схема 13)⁶³ и карбосиланового **10a** дендримеров.⁶¹

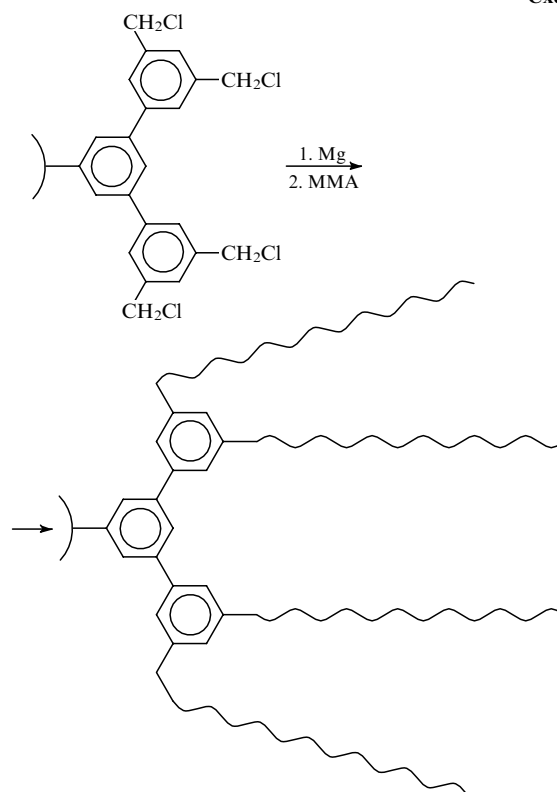


Схема 13

Степень полимеризации (n) в реальных каскадных соединениях одностадийного синтеза варьирует от 9–15 (для дендримера **7a**)⁵⁶ до 200–300 (для ПФГ и полимеров **6a–d**).⁵⁵ Определяющее влияние при этом оказывает, очевидно, тип мономера, а не скорость реакции. Так, дендример **1** с $n = 25 \div 30$ и ПФГ с $n = 300$ образуются одинаково быстро при комнатной температуре; в то время как трифениленовый полимер **6a** ($n \approx 330$) образуется при нагревании в течение 0.5–2.0 ч.

Условия проведения синтеза влияют на степень полимеризации в меньшей степени. Однако в ряде случаев при изменении растворителя, концентрации мономера, температуры и продолжительности реакции степень полимеризации изменяется в 2–3 раза.^{48, 55}

Полидисперсность дендритных полимеров, получаемых одностадийным синтезом, в большинстве случаев не превышает 3. Лишь для некоторых образцов полимеров **6a–d** $M_w/M_n > 4$, а для дендримера **3b** — до 10. В случае полимера **3b** имеет место полимодальность молекулярно-массового распределения продукта.⁵¹

Одними из наиболее важных характеристик дендримеров являются форма и линейные размеры макромолекул. Построение пространственных моделей дендримеров показывает, что уже при числе поколений 3 форма молекул приближается к сферической, а с увеличением числа поколений она становится правильной сферической. По-видимому, именно шарообразная форма каскадных соединений обуславливает их антифрикционные свойства.⁶⁴

Другой характерной особенностью молекул дендримеров является наличие полостей, размер которых зависит от геометрических характеристик элементарного звена.^{25, 43} В дендримерах **1** и ПФГ полости имеют размеры 5–6 Å. Присутствие свободных полостей в молекулах дендримеров позволяет использовать их в композициях типа «гость–хозяин». Такие комплексы получены для системы полифенилен– n -толуидин.²⁵

В случае ПФГ^{36–38, 43} диаметр молекул определяли методом малоуглового лазерного рассеивания (МЛР), малоугло-

вого рентгеновского рассеивания, электронной микроскопии и методом калиброванных фильтров. Первые два метода дают существенный разброс. Для образца ПФГ молекулярной массы $(1-1.5) \cdot 10^5$, что соответствует $n = 180-270$ и числу генераций (G) 4–5, найдено, что диаметр макромолекул составляет 130–140 Å. Сферические частицы с близким диаметром (~ 200 Å) наблюдали с помощью метода электронной микроскопии того же образца. Частицы такого же размера имеет ПФГ молекулярной массы 400 000. Однако повторные измерения стандартного образца ПФГ показали существенно меньший средний диаметр, а именно 50–55 Å.⁴³ Завышенные размеры молекул, полученные при измерениях методами малоуглового лазерного и рентгеновского рассеяния, связаны, очевидно, с низкой точностью этих методов.

Компьютерное моделирование показывает, что при $G = 4$ молекулы ПФГ имеют диаметр 52.9 Å, а при $G = 5$ — 63.2 Å. Вычисленная молекулярная масса полимера (при 100%-ной разветвленности) с $G = 4$ и 5 составляет соответственно 90 000 и 270 000. Принимая во внимание пониженную разветвленность в реальном полимере, можно считать удовлетворительным совпадение полученных величин M с найденным экспериментально значением 100 000–150 000.

На примерах дендритного полифенилена **1** (см.²⁵) и полиэфира **2** (см.⁴⁸), у которых мультиплетность мономерного звена равна 2, найдено, что их разветвленность (по данным спектроскопии ЯМР) не превышает 60–70%. Кроме того, следует принимать во внимание, что при формировании молекул в условиях неконтролируемого синтеза роль начального ядра может играть не только молекула мономера $A-R-B_x$ с заблокированной функциональной группой A , но и цикл $[-A-R-B_x-]_n$, образующийся на начальной стадии путем внутримолекулярной конденсации. В результате отклонение от идеальной дендритной структуры неизбежно отразится на молекулярной массе и линейных размерах получающихся макромолекул. Предполагается, что понижение концентрации мономера в исходной реакционной смеси способствует образованию внутримолекулярных циклов.⁵⁵

IV. Свойства

Подобно обычным гибкоцепным полимерам дендримеры, получаемые одностадийным синтезом, представляют собой вязкие жидкости, аморфные белые порошки или стеклообразные бесцветные или светло-желтые вещества. Многие из них способны образовывать пленочные покрытия, но механические свойства (например, сопротивление разрыву) их существенно хуже, чем у обычных полимеров. Однако использование их в качестве модифицирующих добавок к резиновым композициям на основе силиконовых каучуков приводит к существенному увеличению у последних сопротивления разрыву.⁶¹

Все дендритные полимеры хорошо растворимы в органических растворителях, таких как толуол, хлороформ, ацетон, ТГФ. По сравнению с линейными полимерами, образованными из одних типов элементарных звеньев, растворимость дендримеров выше. Предполагается, что это связано со сферической формой молекул, препятствующей плотной упаковке полимерных сегментов.⁴⁸ Большое влияние на растворимость оказывают также периферийные функциональные группы: так, введение алкильных терминальных заместителей способствует повышению растворимости полимеров в углеводородах, а использование карбоксилатных, гидроксильных или гидрохлораммонийных окончаний делает ранее нерастворимые дендримеры водорастворимыми.^{25, 54, 63}

Одним из характерных свойств всех дендримеров, в том числе и каскадных полимеров, является низкая вязкость их растворов (вязкость растворов ПФГ на четыре порядка ниже, чем вязкость растворов полибутилметакрилата близкой

молекулярной массы).⁶⁵ При этом молекулярная масса и концентрация растворов мало влияют на их вязкость.^{36, 51, 65} По реологическим свойствам эти вещества ближе к суспензиям, чем к растворам гибкоцепных полимеров. Интересно отметить, что при добавлении небольшого количества дендримера к обычному полимеру вязкость расплава смеси существенно понижается.⁶³

Объемно-фрактальная природа макромолекулярного каркаса дендримеров указывает на возможную кристалличность этих соединений. Однако отклонения в пространственном расположении элементарных звеньев от идеальных позиций, а также пониженная степень разветвленности в реальных образцах делают возможным получение кристаллов только для дендритных соединений первой и второй генераций.⁶⁶ Все остальные полимеры этого класса являются аморфными веществами, о чем свидетельствует отсутствие у них температур плавления и кристаллизации.^{55, 67} Температура стеклования одних типов полимеров мало зависит от молекулярной массы, но сильно изменяется при замене терминальных групп.

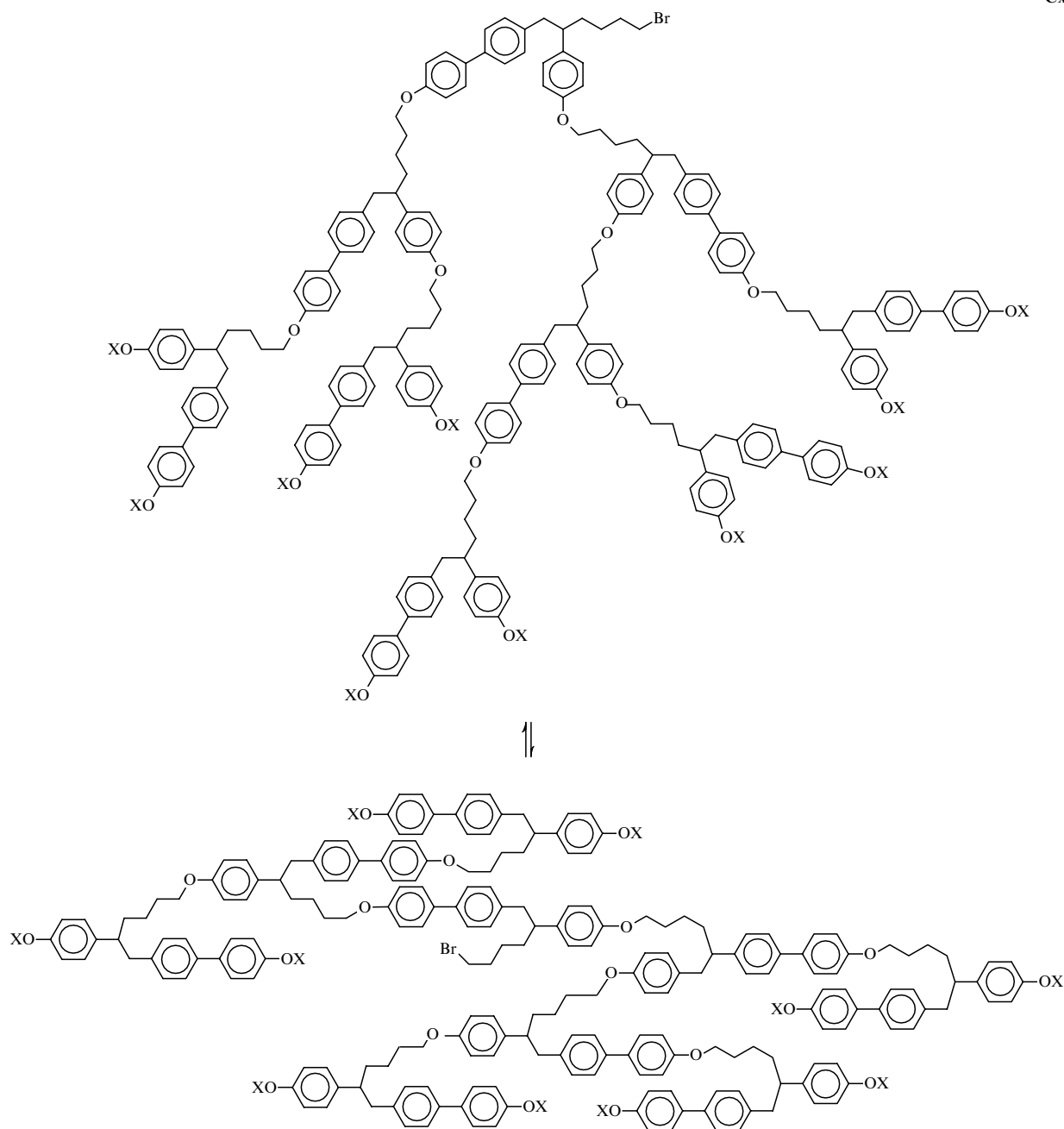
«Ивоподобные» дендримеры **7**, полученные Перчемом и сотр.^{56, 57} на основе мономеров, обладающих благодаря конформационной изомерии мезогенными свойствами, являются термотропными жидкокристаллическими веществами. Предполагается, что и в изотропной фазе, и в растворе эти вещества содержат мезогенные элементарные звенья в *гош*-конформации (или в динамическом равновесии *гош*-*анти*). Такая конформация звеньев обуславливает характерную для дендримеров иерархическую архитектуру молекулярного каркаса. При понижении температуры элементарные звенья переходят в *анти*-конформацию, что влечет за собой изменение древоподобного каркаса макромолекул. Они приобретают компактную форму, отвечающую нематической мезофазе полимера (схема 14). Переход отмечается в области от 20 до 40°C в зависимости от длины и характера концевых групп макроцепей.

При исследовании растворов полимеров **5a, b** в амидах также обнаружено существование при комнатной температуре жидкокристаллической фазы.⁵⁴ Для дендритного полиэфира **8** образование холестерической мезофазы отмечается в области температур 60–148°C.⁵⁸ Этот же полимер благодаря хиральным терминальным группам обнаруживает оптическую активность.

Исследование температурной зависимости теплоемкости ПФГ в широком интервале температур (0–550 K) показало, что специфика строения молекул дендримера и их форма практически не отражаются на термодинамических характеристиках полимера.⁶⁷

Термическая устойчивость дендритных полимеров, как правило, выше, чем их линейных аналогов и соответствующих мономерных соединений.^{46, 48, 55, 63, 68} Полифениленовые дендримеры **1** и **6** относятся к числу наиболее термостойких полимерных веществ. Они начинают разрушаться на воздухе при нагревании выше 500–550°C.^{55, 63} Почти так же устойчив ПФГ.⁶⁸ При нагревании ПФГ при 420°C в течение полутора часов он теряет 4.5% веса, при этом отмечается отщепление молекул C_6F_5H и C_6F_6 и частичная сшивка макромолекул. Среди других продуктов термораспада обнаружены фтор и дигерман $[(C_6F_5)_3Ge]_2C_6F_4$. Распад при 580°C приводит к образованию углерода и германия. Найдено, что добавление дендримеров в небольших количествах к обычным полимерным веществам нередко повышает термическую устойчивость последних.^{63, 68, 69} На примере ПФГ обнаружено, что область температур, в которых дендритный полимер проявляет стабилизирующее действие, совпадает с температурой его разложения. Это позволяет предположить, что ответственными за стабилизирующий эффект являются не сами дендримеры, а низкомолекулярные продукты их распада.⁶⁹

Схема 14



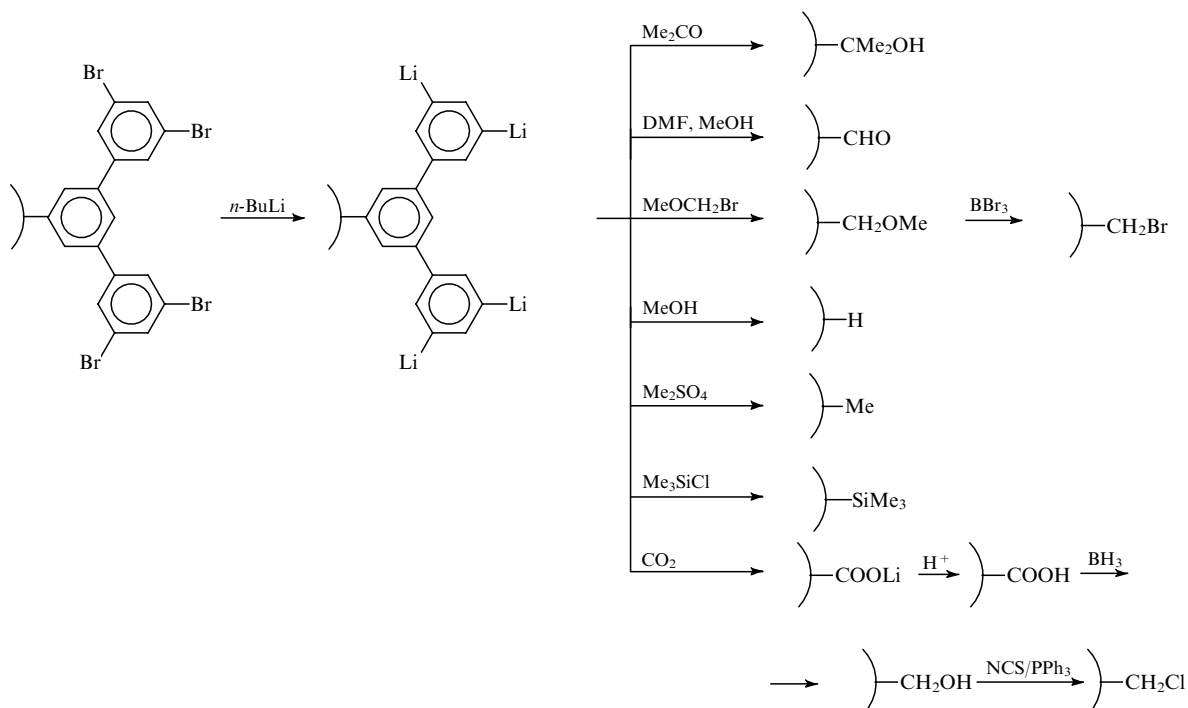
На примере полимеров **1** и **4** изучена возможность их модификации путем замены периферийных функциональных групп.^{47, 52, 63} Так, найдено, что атомы брома и фенольные группы в дендримере **1** могут быть замещены на алкильные, арильные, карбоксильные, карбоксилатные, галогеналкильные, этилильные и др. (схема 15).

В ходе модификаций обмениваются, как правило, 70–80% функциональных групп исходного полимера. Было замечено, что полимер с частично замещенными функциональными группами в дальнейшую реакцию замещения вступает легче. Это свойство, обнаруженное и на других примерах,³ является, по-видимому, общим для всех дендритных образований. Высказано предположение, что причиной тому может быть локальная поляризация функциональных групп. Таким образом, замена концевых функциональных групп, сопровождающаяся существенными изменениями растворимости и температуры стеклования, позволяет целе-

направленно изменять характеристики дендритных материалов, открывает перспективы для синтеза мицеллярных и лиотропных систем.

Высокая активность периферийных функциональных групп в дендримере **1a** и его производных была использована для синтеза полимеров нового типа, так называемых звездчатых полимеров. Макромолекула такого соединения, полученного на основе **1**, больше напоминает по форме морского ежа.⁶³ «Телом» его является молекула исходного дендримера, а отходящими «лучами-иглами» — линейные олигомерные и полимерные цепочки. Синтез таких молекул осуществляли путем последовательного замещения функциональных групп Br/Li/SiMe₂R (R = CH₃, C₈H₁₇, C₁₈H₁₇, C₃₀H₆₁) или выращиванием на поверхности сферических молекул линейных полимерных цепочек (полипропиолактона, полиметилметакрилата), при этом молекула дендримера играла роль начального ядра.

Схема 15



Таким образом, можно заключить, что, несмотря на низкую организацию молекулярной архитектуры дендритных полимеров, получаемых одностадийным синтезом, их физико-химические свойства мало отличаются от свойств дендримеров, получаемых многоступенчатым методом. Принимая во внимание преимущества одностадийного синтеза дендримеров и многообещающие практически полезные свойства подобных веществ, можно с уверенностью прогнозировать интенсивное развитие этого направления современной химии в ближайшем будущем.

Литература

- D.A.Tomalia, H.Baker, J.R.Dewald, M.Hall, G.Kallos, S.Martin, J.Roeck, J.Ryder, P.Smith. *Polym. J.* **17**, 117 (1985)
- G.R.Newkome, Z.-Q.Yao, G.R.Baker, V.K.Gupta. *J. Org. Chem.* **50**, 2003 (1985).
- C.Hawker, J.M.J.Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8405 (1992)
- P.J.Flory. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2718 (1952)
- W.H.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
- E.Buhleier, W.Weher, F.Vogtle. *Synthesis*, 155 (1978)
- D.A.Tomalia, A.M.Naylor, W.A.Goddard. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 138 (1990)
- H.-B.Mekelburger, W.Jaworek, F.Vogtle. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 1571 (1992)
- A.M.Музафаров, Е.А.Ребров, В.С.Папков. *Успехи химии*, **60**, 1596 (1991)
- J.Issberner, R.Moors, F.Vogtle. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2413 (1994)
- G.Caminati, N.J.Turro, D.A.Tomalia. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8515 (1990)
- G.R.Newkome, C.N.Moorefield, G.R.Baker, A.L.Johnson, R.K.Behera. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1176 (1991)
- H.Uchida, Y.Kabe, K.Yoshino, A.Kawamata, T.Tsumuraya, S.Masamune. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7077 (1990)
- D.Seebach, J.-M.Lapierre, K.Skobridis, G.Greiveldinger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 440 (1994)
- A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leenwen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1400 (1992)
- F.Moulines, L.Djakovitch, R.Boese, B.Gloaguen, W.Thiel, J.-L.Fillaut, M.-H., Delville, D.Astruc. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1075 (1993)
- K.L.Wooley, C.Hawker, J.M.J.Frechet, F.Wudl, G.Srdanov, S.Shi, C.Li, M.Kao. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9836 (1993)
- R.Moors, F.Vogtle. *Chem. Ber.*, **126**, 2133 (1993)
- S.Serroni, G.Denti, S.Campagno, A.Juris, M.Ciano, V.Balzani. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1493 (1992)
- G.R.Newkome, C.N.Moorefield, J.M.Keith, G.R.Baker, G.H.Escamilla. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 666 (1994)
- K.L.Wooley, C.Hawker, J.M.J.Frechet. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 82 (1994)
- Z.Xu, M.Kahr, K.L.Walker, C.L.Wilkins, J.S.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4537 (1994)
- N.Launay, A.-M.Caminade, R.Lahana, J.-P.Majoral, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1589 (1994)
- K.Rengan, R.Engel. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1084 (1990)
- Y.H.Kim, O.W.Webster. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4592 (1990)
- A.Rajca, S.Utamapanya. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10688 (1993)
- T.Nagasaki, M.Ukon, S.Arimori, S.Shinkai. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 608 (1992)
- M.R.Bryce, W.Devonport, A.J.Moore. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1761 (1994)
- W.Burchard. *Macromolecules*, **5**, 604 (1972)
- W.Burchard, I.Kranztz, B. Pfannenmuller. *Makromol. Chem.*, **150**, 63 (1971)
- Structure and Activity of Natural Peptides*. (Ed. W.Voelter, G.Weitzel). Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1981
- W.H.Hunter, G.H.Woollett. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 135 (1921)
- T.Zincke. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **2**, 737 (1869)
- C.Friedel, J.M.Crafts. *Bull. Soc. Chim. Paris*, **43**, 53 (1885)
- H.R.Kricheldorf, Q.-Z.Zang, G.Schwarz. *Polymer*, **23**, 1821 (1982)
- М.Н.Бочкарев, В.Б.Силкин, Л.П.Майорова, Г.А.Разуваев, Ю.Д.Семчиков, В.И.Шерстяных. *Металлоорг. химия*, **1**, 196 (1988)
- М.Н.Бочкарев. *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A*, **55**, 170 (1989)
- М.Н.Бочкарев, Ю.Д.Семчиков, В.Б.Силкин, В.И.Шерстяных, Л.П.Майорова, Г.А.Разуваев. *Высокомолекулярные соединения*, **31Б**, 643 (1989)
- М.Н.Бочкарев, N.S.Vyazankin, L.N.Bochkarev, G.A.Razuvaev. *J. Organometal. Chem.*, **110**, 149 (1976)

40. Л.Н.Бочкарев, Ю.Ф.Радьков, Г.С.Калинина, М.Н.Бочкарев, Г.А.Разуваев. *Журн. общ. химии*, **52**, 1381 (1982)
41. L.N.Bochkarev, M.N.Bochkarev, Yu.F.Radkov, G.S.Kalinina, G.A.Razuvaev. *Inorg. Chim. Acta*, **45**, L261 (1980)
42. В.Б.Силкин, Л.П.Майорова, М.Н.Бочкарев. *Металлоорг. химия*, **1**, 1338 (1988)
43. В.Б.Силкин. Дис. канд. хим. наук. ГГУ, Горький. 1992
44. В.Б.Силкин, Н.П.Макаренко, М.Н.Бочкарев. *Металлоорг. химия*, **5**, 621 (1992)
45. Л.П.Майорова, М.А.Каткова, Т.В.Петровская, С.Я.Хоршев, М.Н.Бочкарев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995 (в печати)
46. Y.H.Kim, O.W.Webster. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **29**, 310 (1988)
47. O.W.Webster, Y.H.Kim, F.P.Gentry, R.D.Farlee, B.E.Smart. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 186 (1992)
48. C.Hawker, R.Lee, J.M.J.Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583 (1991)
49. B.I.Voit, S.R.Turner. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **33**, 184 (1992)
50. F.Walter, S.R.Turner, B.I.Voit, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **34**, 79 (1993)
51. S.R. Turner, F.Walter, B.I.Voit, T.H.Mourey. *Macromolecules*, **27**, 1611 (1994)
52. K.E.Uhrich, C.J.Hawker, J.M.J.Frechet, S.R.Turner. *Macromolecules*, **25**, 4583 (1992)
53. K.E.Uhrich, C.J.Hawker, J.M.J.Frechet, S.R.Turner. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **64**, 237 (1991)
54. Y.H.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4947 (1992)
55. T.M.Miller, T.X.Neenan, E.W.Kwock, S.M.Stein. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 356 (1993)
56. V.Percec, M.Kawasumi. *Macromolecules*, **25**, 3843 (1992)
57. V.Percec, M.Kawasumi. *Macromolecules*, **27**, 4441 (1994)
58. S.Bauer, H.Fischer, H.Ringsdorf. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1589 (1993)
59. L.J.Mathias, T.W.Carothers, R.M.Bozen. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **32**, 82 (1991)
60. L.J.Mathias, T.W.Carothers. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4043 (1991)
61. А.М.Музафаров, О.Б.Горбачевич, Е.А.Ребров, Г.М.Игнатъева, Т.Б.Ченская, В.Д.Мякушев, А.Ф.Булкин, В.С.Папков. *Высокомолекулярные соединения*, **35**, 1867 (1993)
62. P.G. De Gennes, H.J.Hervet. *Phys. Lett. (Paris)*, **44**, L351 (1983)
63. Y.H.Kim, O.W.Webster. *Macromolecules*, **25**, 5561 (1992)
64. Пат. 4929677 РФ; *Бюл. изобрет.* (45) (1992)
65. И.Б.Мясникова, В.В.Изволениский, А.Н.Сундуков, Ю.Д.Семчиков, М.Н.Бочкарев. *Высокомолекулярные соединения*, 1995 (в печати)
66. H.-B.Mekelburger, K.Rissanen, F.Vögtle. *Chem. Ber.*, **126**, 1161 (1993)
67. Б.В.Лебедев, Н.Н.Смирнова, В.Г.Васильев, М.Н.Бочкарев. *Высокомолекулярные соединения*, 1995 (в печати)
68. В.Б.Силкин, Л.П.Майорова, М.Н.Бочкарев, Ю.Д.Семчиков, Н.Л.Хватова. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 2346 (1990)
69. И.А.Серенкова, М.Н.Бочкарев, В.Б.Силкин, Ю.А.Шляпников. *Высокомолекулярные соединения*, **34A**, 99 (1992)

DENDRITIC POLYMERS OBTAINED IN ONE-STEP SYNTHESIS

M.N.Bochkarev, M.A.Katkova

*Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
49, Ul. Tropinina, 603600 Nizhny Novgorod, Russian Federation*

The summarized data on the methods of synthesis, structure and properties of dendritic polymers formed under conditions of uncontrolled one-step synthesis are present.

Bibliography — 69 references.

Received 24th April 1995