

Жесткоцепные ароматические дендримеры

М.С.Раджадураи, З.Б.Шифрина, Н.В.Кучкина, А.Л.Русанов, К.Мюллен

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (495) 135–5058

Институт исследования полимеров им. Макса Планка
55128 Майнц, Аккермансвег, 10, Германия, факс +49(6131)37–9350

Рассмотрены жесткоцепные ароматические дендримеры, синтезированные конвергентным, дивергентным, а также комбинированным методами. Проанализированы возможности практического использования жесткоцепных ароматических дендримеров.
Библиография — 121 ссылка.

Оглавление

I. Введение	821
II. Жесткоцепные ароматические дендримеры, синтезированные конвергентным методом	823
III. Жесткоцепные ароматические дендримеры, синтезированные дивергентным методом	827
IV. Возможные области применения жесткоцепных дендримеров	834
V. Заключение	836

I. Введение

За последние десятилетия дендримерам посвящено множество обзоров,^{1–28} что свидетельствует о постоянном интересе исследователей к этому уникальному классу монодисперсных высокоразветвленных макромолекул с высокоупорядоченной контролируемой структурой и регулярным строением. В отличие от традиционных полимеров в структуре дендримеров можно выделить три основные архитектурные компоненты: центральный фрагмент (ядро), внутренние разветвленные звенья и концевые группы (рис. 1). Для синтеза дендримеров разработаны две основные стратегии — дивергентная и конвергентная.

Дивергентный подход заключается в последовательном повторении реакций присоединения и активации, начиная с полифункционального ядра; при этом рост молекулы идет от центра к периферии. На первом этапе (стадии роста) к ядру присоединяются мономеры («строительные блоки»), образуя

дендример первого поколения (рис. 2). В качестве строительных блоков, как правило, используют мономеры (A_nB), содержащие функциональные группы различной природы. При этом одна группа активна и может вступать в реакцию (B), а другие (A_n , их число зависит от природы мономера) дезактивированы. На следующем этапе (стадии активации) пассивные группы активируют путем снятия защиты или другими способами, после чего они готовы к участию в стадии роста дендримера. Таким образом происходит рост дендримера слой за слоем. Теоретические расчеты показывают, однако, что такой рост не бесконечен.²⁹ Плотность периферии молекулы увеличивается от поколения к поколению, и возникающие при этом пространственные затруднения ограничивают рост дендримера. В результате стерических ограничений молекула приобретает форму,

М.С.Раджадураи. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН. Телефон: (495)135–9317, e-mail: marina_averina@yahoo.com
З.Б.Шифрина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495)135–9317, e-mail: shifrina@ineos.ac.ru
Н.В.Кучкина. Аспирантка той же лаборатории. Телефон: (495)135–9317, e-mail: n_firsova@yahoo.com
А.Л.Русанов. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495)135–6372, e-mail: alrus@ineos.ac.ru
К.Мюллен. Профессор, директор Института исследования полимеров им. Макса Планка. Телефон: +49(6131)37–9150, e-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de
Область научных интересов авторов: ароматические сопряженные системы, синтез полигетероариленов, разветвленные полимеры, дендримеры, оптоэлектронные свойства полимеров.

Дата поступления 2 марта 2007 г.

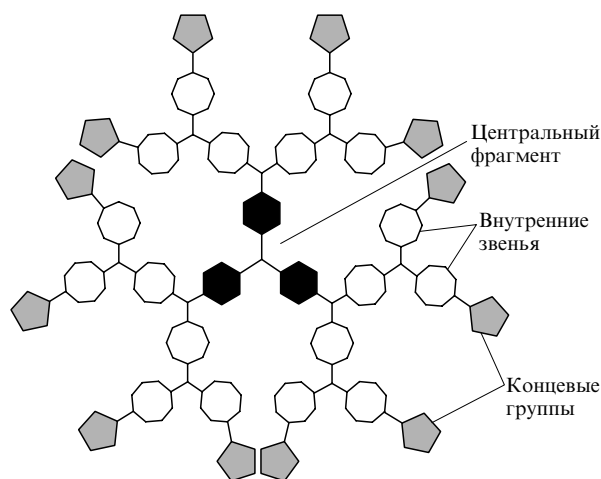


Рис. 1. Схематическое представление дендримерной макромолекулы.

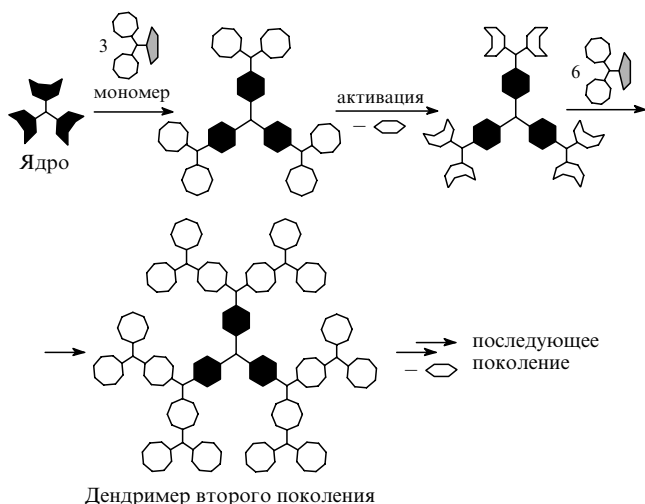


Рис. 2. Схематическое представление синтеза дендримеров дивергентным методом.

близкую к сферической. Плотность упаковки на периферии, достигнутая на этой стадии, называется плотностью упаковки по Де Жену.²⁹ Попытки наращивания последующего слоя по этой модели должны привести к получению дендримера нерегулярной структуры (с неполным замещением функциональных групп). Эта проблема особенно актуальна для жестких ароматических дендримеров.

Для функционализации дендримера на заключительной стадии формирования молекулы может быть использован мономер, содержащий необходимые функциональные группы. К недостаткам дивергентного метода синтеза дендримеров часто относят трудности контроля за превращением функциональных групп. В реакцию наращивания нового слоя могут вступать не все функциональные группы растущей макромолекулы, что, в свою очередь, может приводить к дефектам в структуре конечного продукта. Чтобы избежать этого, используют избыток A_nB -мономера, что создает сложности на стадии очистки конечного продукта. Тем не менее при использовании реакций присоединения, протекающих селективно и с высокими выходами, дивергентный подход является оптимальным методом синтеза дендримеров высоких поколений.

Конвергентный подход также заключается в чередовании стадий роста и активации, однако рост макромолекулы происходит от периферии к центру, что достигается за счет формирования разветвленных мономеров — дендронов, которые присоединяются к ядру на конечной стадии синтеза. На первом этапе к мономеру, содержащему периферийные группы будущего дендримера, присоединяют A_nB -мономер (стадия роста), при этом образуется дендрон первого поколения (рис. 3). Активация и присоединение синтезированного дендрона к A_nB -мономеру приводит к дендрону следующего поколения. На последнем этапе дендроны присоединяются к центральному полифункциональному фрагменту (ядру) с образованием конечного дендримера.

Конвергентный подход также имеет ряд достоинств и недостатков. Число активных функциональных групп каждой молекулы, участвующей в реакции, невелико и остается постоянным независимо от числа поколений и величины дендрона, что позволяет свести к минимуму количество непрореагировавших групп. Реакция может быть завершена с использованием небольшого избытка мономера (в отличие от дивергентного метода). При этом очистка продуктов реакции при конвергентном подходе значительно облегчена, так как в реакционной массе присутствует меньше побочных продуктов. Различие физических свойств компонентов реакционной смеси позволяет эффективно использовать хрома-

тографический метод очистки, что обеспечивает получение индивидуальных макромолекул. В то же время конвергентный подход не позволяет формировать дендримеры высоких поколений (т.е. с большим числом слоев) в связи с возникающими стерическими затруднениями на стадии присоединения дендрона к центральному фрагменту.¹

Одно из преимуществ конвергентного метода — возможность получения дендримера с различными функциональными группами, расположенными на периферии молекулы. Для этого используют строительные блоки с разнообразными заместителями.

Таким образом, дивергентный метод оптимально подходит для формирования высокомолекулярных монодисперсных дендримеров с большим числом слоев, в то время как конвергентный подход выбирают в том случае, если необходимо синтезировать монодисперсные макромолекулы, содержащие небольшое количество слоев и различные функциональные группы на периферии.¹

Возможности синтеза макромолекул различной архитектуры и разного химического состава расширяются при совместном использовании дивергентной и конвергентной схем.^{23, 30–33} Например, универсальный метод синтеза кремнийорганических дендримеров³¹ заключается в том, что к олигомерному дендримеру, созданному по дивергентной схеме, прививаются дендроны, полученные по конвергентной схеме.

В настоящем обзоре основное внимание уделяется жесткоцепным дендримерам, так как эти макромолекулы в литературе освещены недостаточно.^{34–38} Вместе с тем они составляют один из наиболее интересных классов дендримеров и характеризуются высокой химической и термической устойчивостью, а также растворяются в обычных органических растворителях. Жесткие ароматические дендримеры контролируемого размера перспективны в высокотемпературном катализе. Кроме того, ароматические дендримеры с π -сопряженной системой могут найти применение в оптоэлектронных устройствах.^{26, 28, 33, 34, 39–41}

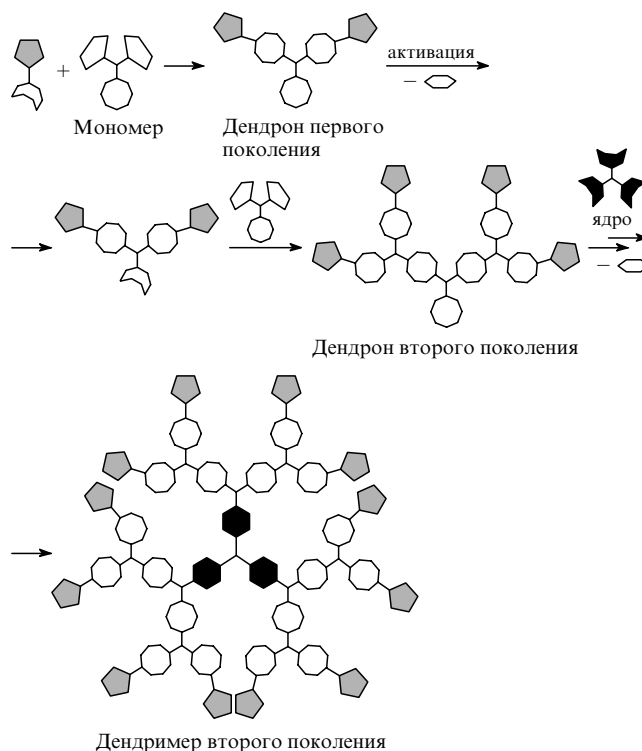
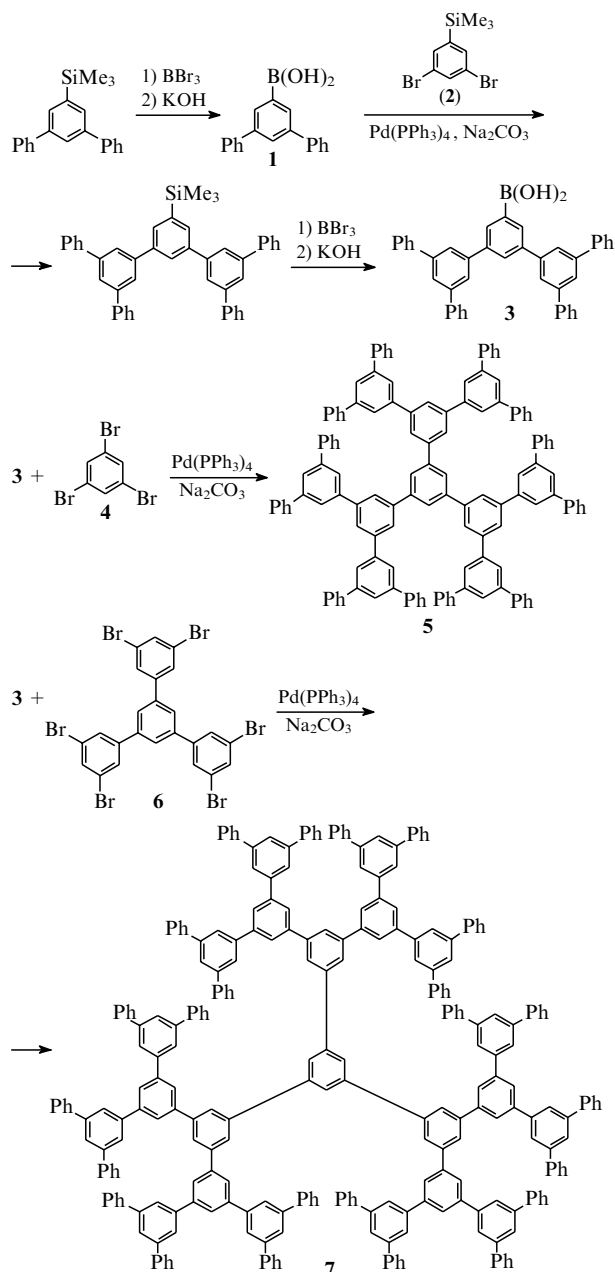


Рис. 3. Схематическое представление синтеза дендримеров конвергентным методом.

II. Жесткоцепные ароматические дендримеры, синтезированные конвергентным методом

Полифениленовые дендримеры были впервые получены^{42, 43} конвергентным методом — присоединением замещенной фенилборной кислоты **1** к ароматическим бромидам в условиях реакции Сузуки.⁴⁴ Таким способом были синтезированы дендримеры на основе 1,3,5-трифенилзамещенных мономеров.

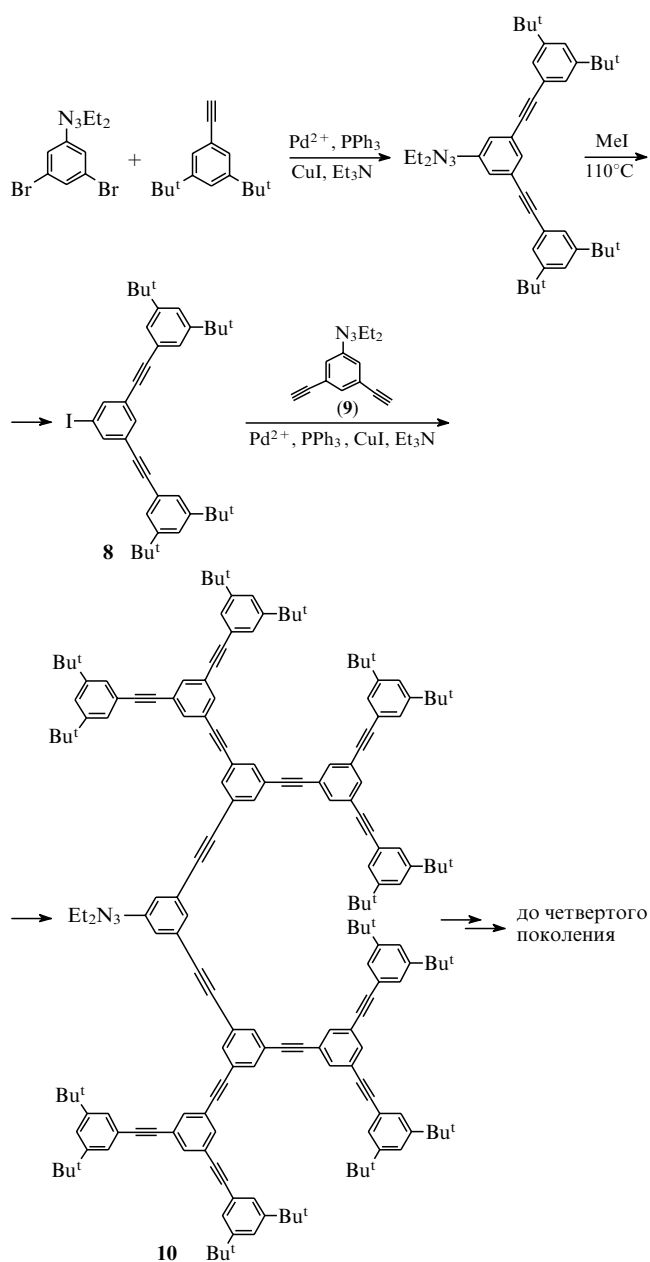


Дендрон первого поколения получали присоединением 3,5-дибром-1-(триметилсилил)бензола (**2**) к замещенной фенилборной кислоте **1**. Триметилсилильную защитную группу снимали обработкой трибромидом бора с последующим гидролизом, затем активированные дендроны **3** присоединяли к центральному фрагменту — 1,3,5-трибромбензолу (**4**), — что приводило к дендримеру **5**. На основе более разветвленного центрального фрагмента **6** синтезирован дендример **7**.⁴³ Хроматографический контроль взаимодействия соединений **3** и **6**, проведенный авторами исследования, показывает, что замещение первых трех атомов брома происходит очень быстро, тогда как замещение остальных значительно замедляется из-за стерических эффектов. Такая

ситуация характерна для конвергентного метода синтеза. Наличие «жесткого» повторяющегося фрагмента в структуре дендримера определяет сохранение формы и диаметра его молекулы при изменении внешних условий.

Синтезированы^{26, 45} макромолекулы на основе арил-алкиновых и фенилацетиленовых фрагментов. В качестве групп, увеличивающих растворимость конечного дендримера, были использованы 4-(*мет*-бутил)фенильные заместители, однако их влияние на растворимость распространялось только до третьего поколения дендримеров. Несколько лучшей растворимостью обладали дендримеры четвертого поколения с 3,5-ди(*мет*-бутил)фенильными концевыми группами.⁴⁶

В синтезе поли(фенилацетиленовых) дендримеров использовали дендроны, полученные на основе диэтильного мономера с триазиновой защитной группой. Замещением защитной группы на галоген такой дендрон легко активируется для последующей реакции присоединения.⁴⁷

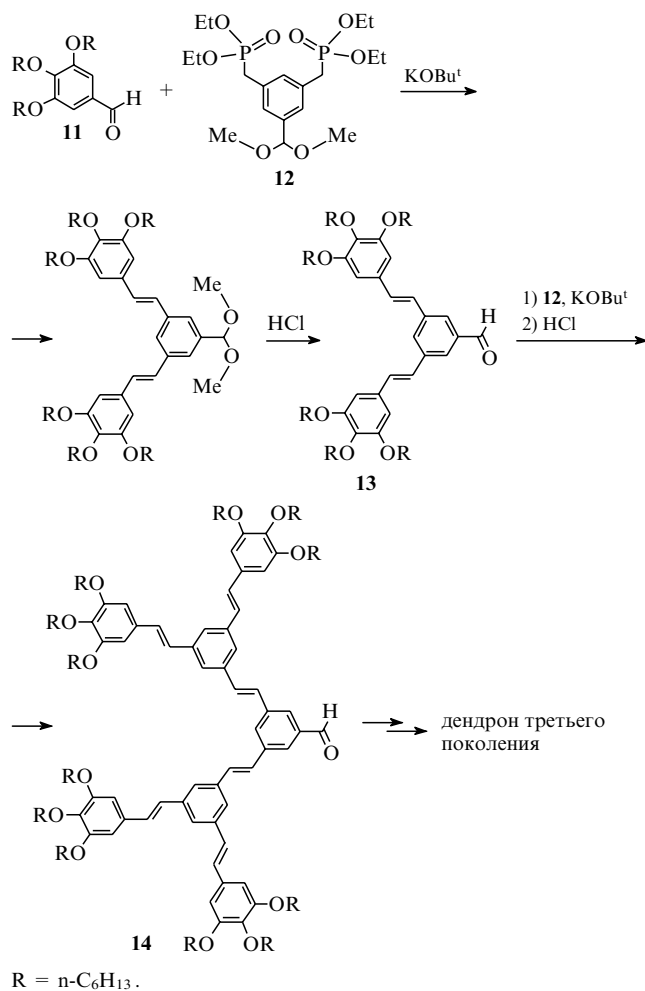


Реакция кросс-сочетания галогенсодержащего дендрона первого поколения **8** с соединением **9**, катализируемая комплексом палладия, приводила к дендрону второго поколения **10**. Благодаря своей жесткой бездефектной структуре,

содержащей сопряженные фрагменты, подобные дендримеры обладают перспективными фотофизическими свойствами.

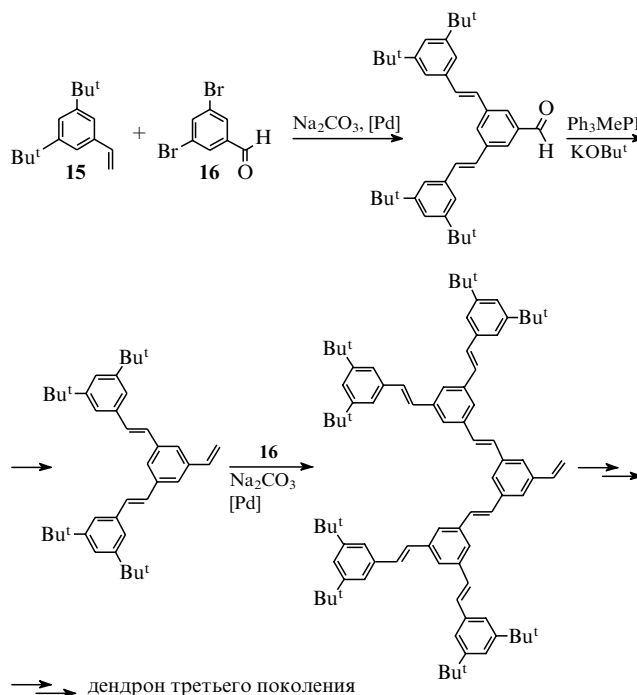
Фенилацетиленовые дендримеры с Bu^tCO_2 -группами, расположенными на периферии, получены с применением модифицированного конвергентного метода. Твердофазный термоллиз этих систем приводит к превращению групп Bu^tCO_2 в карбоксильные.⁴⁸ Поскольку реакция термоллиза дендримерных молекул высших поколений сопровождается частичной «сшивкой», авторы предложили альтернативный метод синтеза фенилацетиленовых дендримеров, содержащих карбоксильные концевые группы. Полученные таким путем с высокими выходами (до 90%) дендримеры являются водорастворимыми соединениями.

Авторы исследования⁴⁹ получали дендрон первого поколения присоединением альдегида **11** к мономеру **12**, содержащему две фосфатные группы.

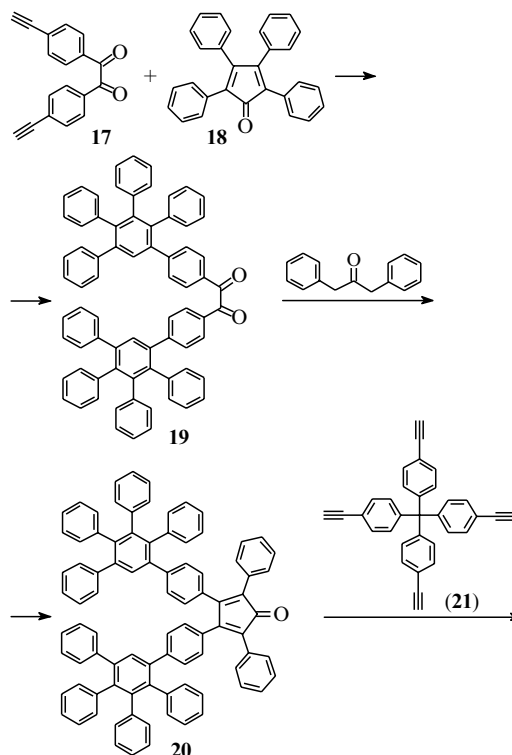


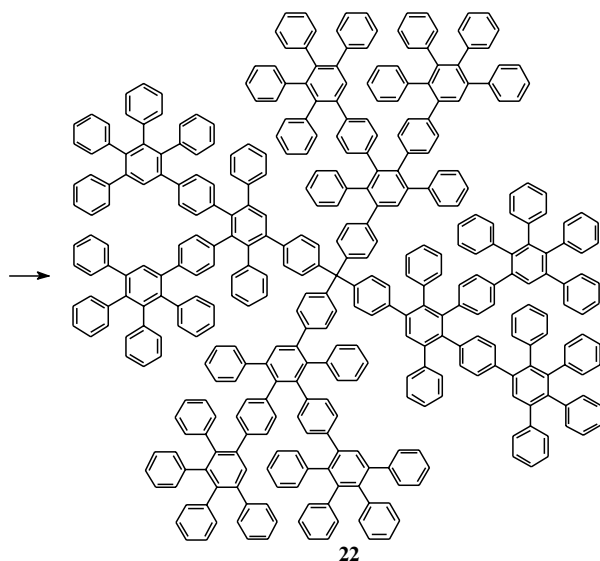
Ацетальная группа превращается кислотным гидролизом в альдегидную группу соединения **13**, способную вновь вступать в реакцию присоединения по механизму Хорнера–Уэдворта–Эммонса, которая приводит к дендрону второго поколения **14**. Однако таким образом были получены только дендроны третьего поколения, синтез дендрона четвертого поколения был признан нецелесообразным из-за низких выходов и длительного времени проведения реакции.

Аналогичные дендроны синтезированы⁵⁰ присоединением по реакции Хека^{51,52} замещенного стирола **15** к 3,5-дибромбензальдегиду (**16**) с последующей реакцией Виттига с иодидом метилтрифенилфосфония. К сожалению, этим способом также удалось получить дендроны только трех поколений.



Разработан⁵³ конвергентный метод синтеза полифениленовых дендримеров с применением реакции Дильса–Альдера. Синтез начинается с реакции Дильса–Альдера между 4,4'-диэтилбензилом (**17**) и избытком 2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиенона (**18**). 4,4'-Диэтилбензил является A_2B -мономером, так как содержит две этильные диенофильные группы, способные вступать в реакцию Дильса–Альдера с диенами, и одну этандионовую группу, неактивную в реакции [2+4]-циклоприсоединения, однако способную к дальнейшим взаимодействиям после дополнительной активации. Полученный на стадии роста дендрон **19** активируют взаимодействием с дифенилацетоном по реакции Кнёвенагеля. Образующийся при этом активный дендрон второго поколения **20** вводят в реакцию Дильса–Альдера с





центральным фрагментом — тетракис(4-этинилфенил)метаном (**21**), что приводит к фенилированному жесткому дендримеру второго поколения **22**. Дендроны первого, второго

и третьего поколений получены с достаточно высокими (85–89%) выходами, тем не менее все попытки использовать дендрон третьего поколения не привели к успеху, так как стерические затруднения не позволили провести его конденсацию с дифенилацетоном. Однако, как будет показано в следующем разделе, используя дивергентный подход, можно получить идентичные дендримеры не только третьего, но и четвертого поколений.

Конвергентный метод был успешно применен для синтеза полифениленовых дендримеров, содержащих периферийные заместители различной природы.³⁸ С этой целью был синтезирован центральный фрагмент — ди[4-(триизопропилсилил)этинилфенил]ди(4-этинилфенил)метан (**23**) — с двумя защищенными тройными связями. Селективная активация достигалась использованием недостатка десилилирующих агентов с последующим выделением необходимого продукта хроматографическим путем. Затем была осуществлена реакция Дильса–Альдера с дендронами **24**, содержащими заместители А. После десилилирования оставшихся этинильных групп они вступали в реакцию Дильса–Альдера с дендронами **25**, содержащими заместители В. В результате был синтезирован дендример **26** с различными заместителями в одной молекуле (схема 1).

Интерес к дендримерам на основе порфириновых фрагментов обусловлен их фотофизическими свойствами.^{17, 54–57}

Схема 1

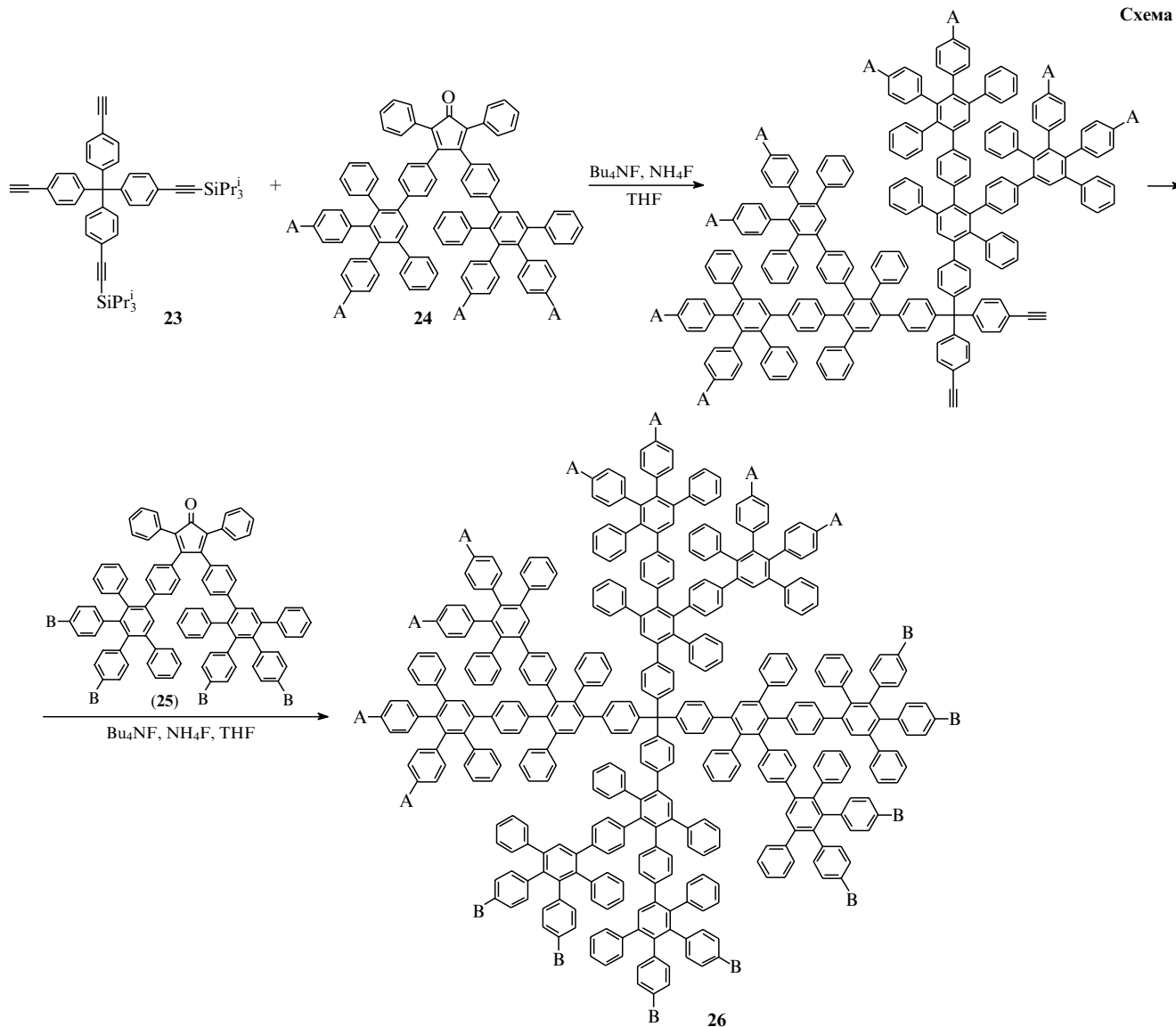
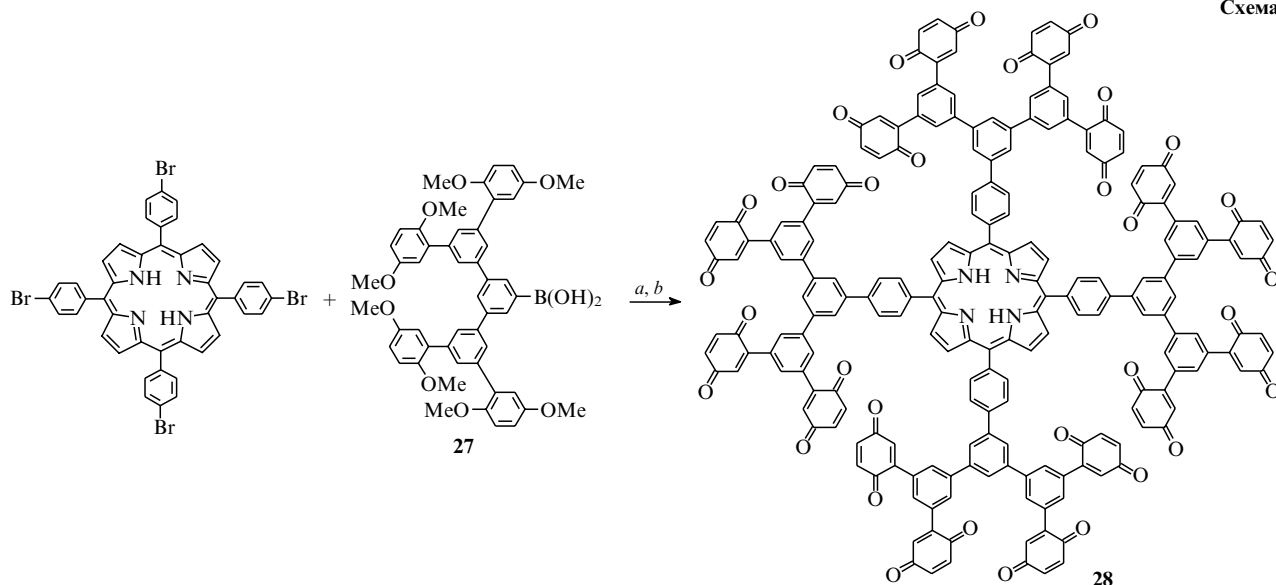


Схема 2

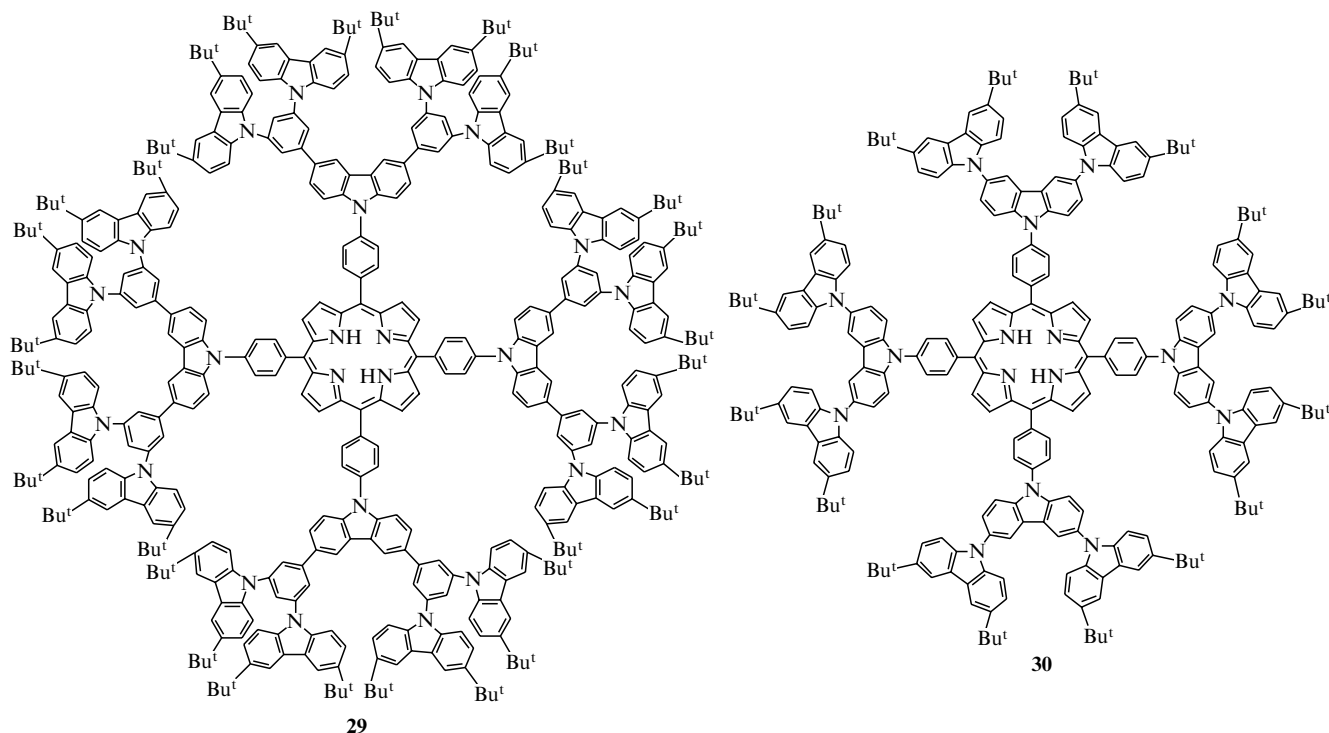


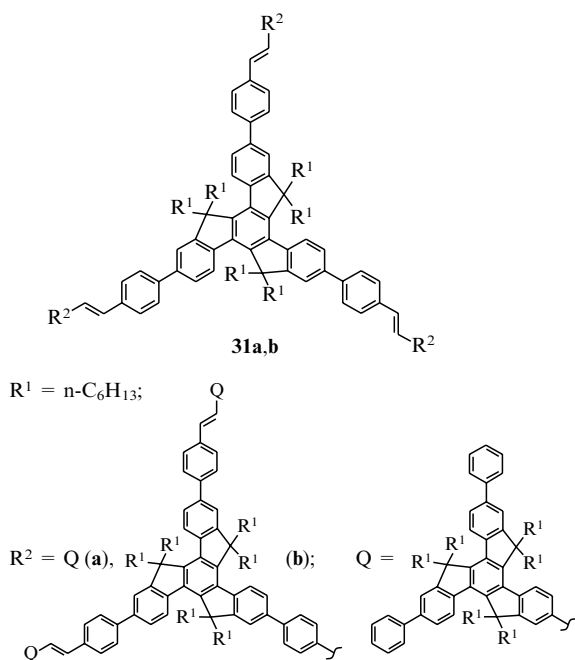
a — $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , $\text{PhMe} : \text{EtOH} = 3 : 1$, Δ ; *b* — BBr_3 , DDQ.

Так, недавно были получены³⁶ жесткие полифениленовые дендримеры, содержащие порфириновый фрагмент в качестве центральной группы. Синтезированные конвергентным методом по реакции Сузуки дендроны **27** присоединяли к порфириновому ядру. Дальнейшая реакция с трибромидом бора и окисление 2,3-дихлор-4,5-дицианохиноном (DDQ) приводили к дендримерам **28** с терминальными бензохиновыми группами (схема 2).

Авторами работы⁵⁸ получены люминесцирующие дендримеры **29** и **30** с порфириновым ядром и карбазольными фрагментами на периферии. Сначала синтезировали альдегидный предшественник путем многостадийной процедуры по реакции Ульмана или катализируемой палладием реакции Сузуки. Дальнейшая конденсация с пирролом проводилась в условиях реакции Линдсея.^{59, 60}

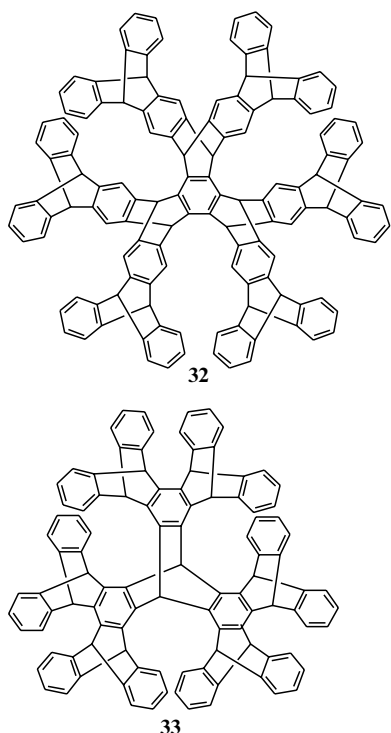
π -Сопряженные дендритные молекулы благодаря наличию больших сверхразветвленных блоков обладают характерной пространственной архитектурой, что придает им качественно новые свойства по сравнению с известными линейными полупроводниковыми олигомерами и полимерами.²⁸ Конвергентным способом с использованием реакции Сузуки и реакции Хорнера–Уэдворта–Эммонса были синтезированы π -сопряженные ароматические дендримеры **31a,b** со стилибеноидными группами в качестве мостиковых фрагментов.⁶¹ Эти дендримеры люминесцировали в синей области с высоким квантовым выходом, что позволило авторам работы сделать заключение о возможности их использования в качестве материалов для светоизлучающих диодов.





III. Жесткоцепные ароматические дендримеры, синтезированные дивергентным методом

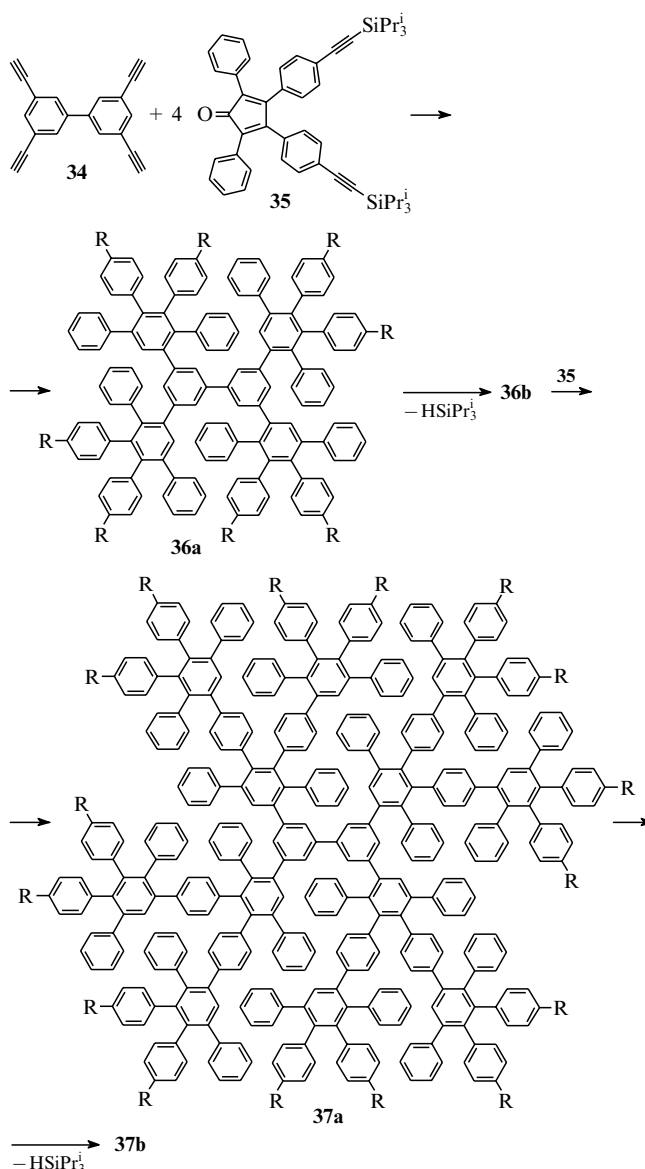
Одними из первых описанных жесткоцепных дендримеров были так называемые иптицены (iptucenes), синтезированные по дивергентному методу (с помощью реакции Дильса–Альдера).⁶² Эти уникальные молекулы на основе бензольного или иптиценового центрального фрагмента (соединения 32 и 33 соответственно) характеризуются высокой термической стабильностью.

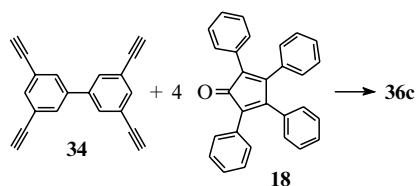


К химическим реакциям, составляющим основной цикл роста молекулы—активация молекулы, предъявляют очень простые, но жесткие требования: нужна полная однознач-

ность, полная конверсия субстратов и простота. Одна из наиболее рациональных синтетических схем для получения полифениленовых дендримеров дивергентным методом разработана Мюллером с сотр.^{34, 38, 63–71} Метод основан на двух повторяющихся реакциях — циклоприсоединении тетрафенилциклопентадиенонов к замещенным этинильным соединениям по Дильсу–Альдеру⁷² (стадия роста) и десилилировании три(изопропилсилил)замещенных алкинов (стадия активации).

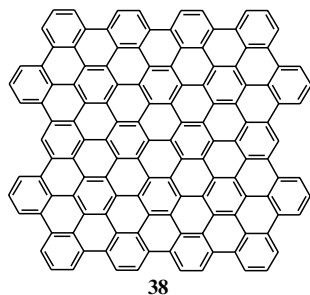
Взаимодействием 3,3',5,5'-тетраэтинилбифенила (34) с производным циклопентадиенона 35 синтезирован дендример первого поколения 36a, содержащий три(изопропил)силилзамещенные этинические группы. Активированный дендример первого поколения 36b с восемью терминальными этинильными группами получали после снятия три(изопропил)силильной защиты. При взаимодействии соединения 36b с циклопентадиеноном 35 был получен дендример второго поколения 37a. Таким образом, в результате двустадийной реакции дендример 36a с молекулярной массой 3119 (220 атомов углерода) был превращен в дендример 37a с молекулярной массой 7606 (548 атомов углерода). Несмотря на высокие молекулярные массы, соединения 36 и 37 легко растворяются в органических растворителях.





R = —SiPr_3^i (a), —H (b), H (c).

Дегидроциклизацией дендримера **36c** была получена графитоподобная высококонденсированная система **38**.



Ряд дендримерных полифениленов синтезирован на основе соединения **21** как центрального фрагмента, в качестве строительного блока использован A_2B -мономер **35** (схема 3). Эти дендримеры четырех поколений демонстрировали хорошую химическую стабильность, термостойкость и растворимость во многих органических растворителях. Кроме того, синтезирован⁶⁸ ряд дендримеров с использованием A_2B -блока, A_4B -блока и различных центральных фрагментов (соединений **21**, **34**, 1,3,5-триэтинилбензола (**39**) и 1,2,3,4,5,6-гексакис(4-этинилфенил)бензола (**40**)) и изучена их пространственная организация. Показано, что в случае A_2B -мономера и центральных фрагментов **21** и **34** способность дендримера к росту не зависит от типа ядра, а форма, близкая к глобулярной, достигается лишь к четвертому поколению. Напротив, при использовании A_4B -мономера глобулярная форма достигается очень быстро, однако невозможно получить бездефектный дендример с числом поколений более двух.

Алкилзамещенные полифениленовые дендримеры, способные к самоорганизации на твердых поверхностях (например, на графите), были получены^{64, 66, 73} при использовании в качестве исходных соединений 1,3,5-триэтинилбензола и тетраakis(4-этинилфенил)метана (см. схему 3).

Дендримеры первого и второго поколений с ядром в виде фрагмента 1,3,5-триэтинилбензола исследованы методом молекулярной динамики.⁷⁴ Показано, что стабильными являются только четыре из шести возможных конформаций дендримерных молекул второго поколения, а размеры дендримера при этом могут изменяться лишь на 10%.

Синтезирована⁴³ серия дендримеров, содержащих 4, 10 и 22 симметрично расположенных фторсодержащих ароматических кольца. Поверхностный слой молекулярной структуры дендримеров состоит из перфторированных фенильных групп. Дендримеры достаточно термостойкие, монодисперсные и хорошо растворяются в органических растворителях (ТГФ, CH_2Cl_2 , CHCl_3). Кроме того, они обладают хорошими электропроводящими свойствами и химической стабильностью. Все это делает их привлекательными материалами для создания светодиодов.⁷⁵

Серия полифениленовых дендримеров из четырех поколений (соединение **41** — дендример четвертого поколения), содержащих азобензольные ядра, была получена в результате реакций, в которых исходным соединением служил 4,4'-бис(4-этинилфенил)азобензол (схема 4).⁷¹ Синтезированные дендримеры демонстрировали обратимую фоточувствительность под действием УФ-излучения и видимого света, что отражает обратимые изменения структуры молекулы. Авторы изучили влияние номера поколения дендримера и степени его ветвления на кинетические характеристики фотоизомеризации.

Кроме полифениленовых дендримеров с различными функциональными группами на периферии и/или в центре макромолекулы, были получены дендримеры с различным расположением и содержанием функциональных групп и во внутренней сфере. Усилия исследователей были направлены^{76–78} на создание полифениленовых дендримеров на основе новых пиридинсодержащих мономеров: 3,4-бис(4-(три(изопропил)силилэтинил)фенил)-2,5-дипиридин-2-ил-циклопента-2,4-диенона (**42**), 3,4-дипиридин-2-ил-2,5-дифенилциклопента-2,4-диенона (**43**) и 2,3,4,5-тетраakis(пиридин-2-ил)циклопента-2,4-диенона.

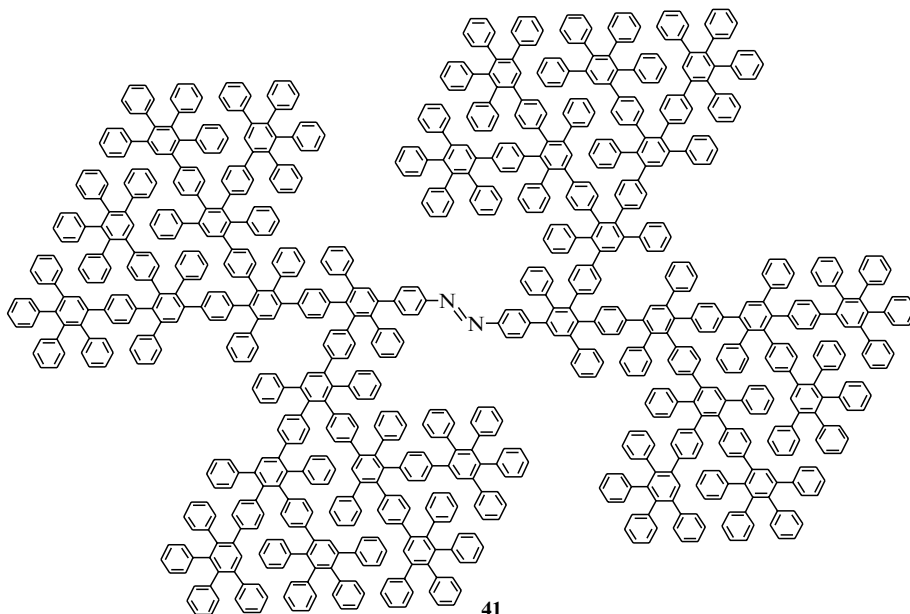


Схема 3

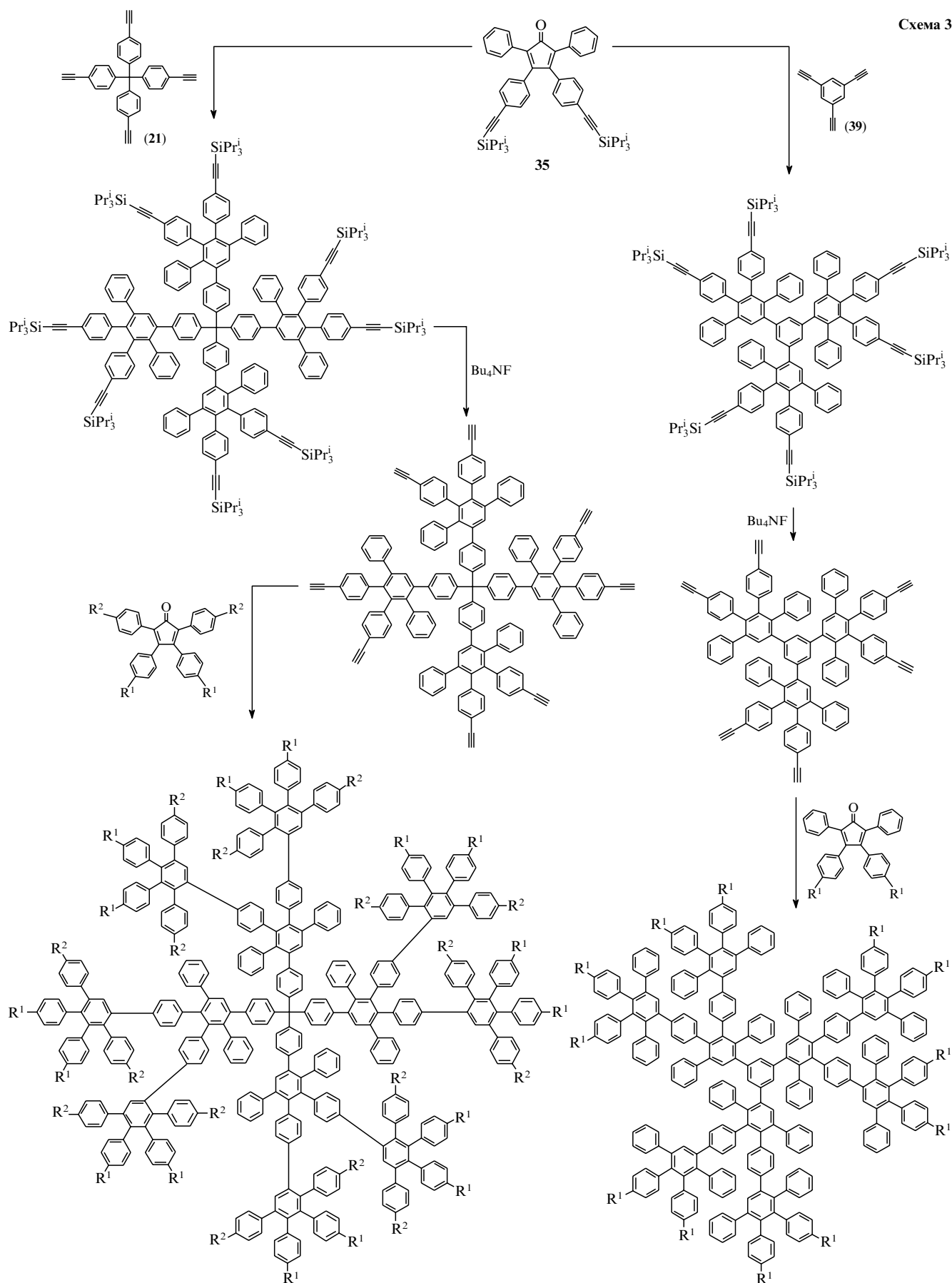
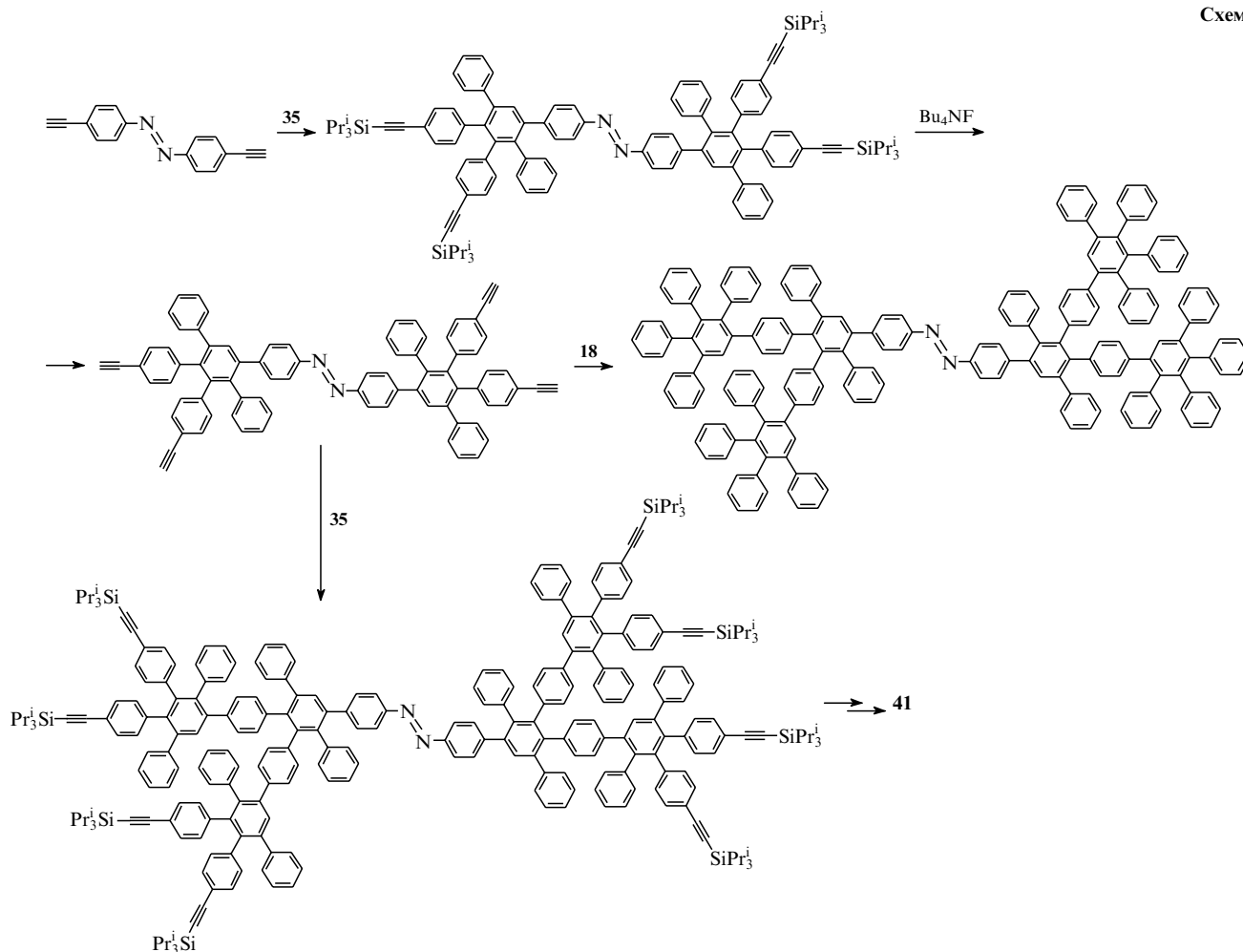


Схема 4



Введение пиридиновых фрагментов в полифениленовые дендримеры способно придать им ряд новых свойств. Наличие пиридиновых циклов не только на периферии, но и во внутренней сфере макромолекулы расширяет возможности функционализации. С использованием схем синтеза, бази-

рующихся на реакции Дильса–Альдера, были получены пиридинсодержащие дендримеры четырех поколений, однако при использовании в качестве ядра дендримера замещенного бензола **40** пространственные затруднения возникли уже при синтезе дендримера третьего поколения (схема 5).

Схема 5

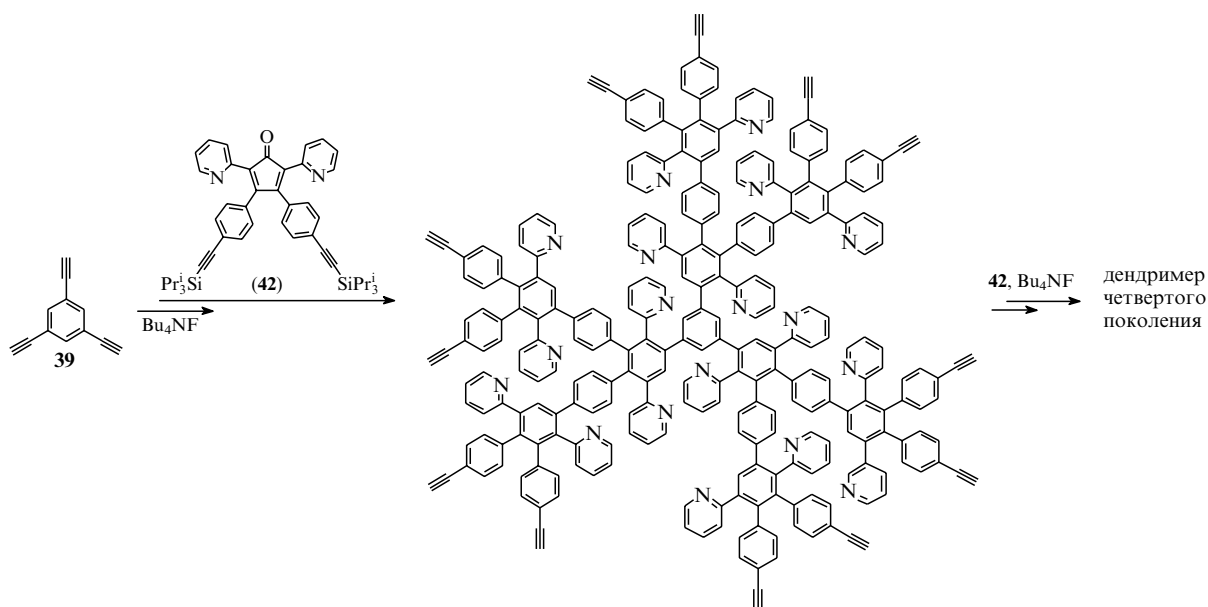
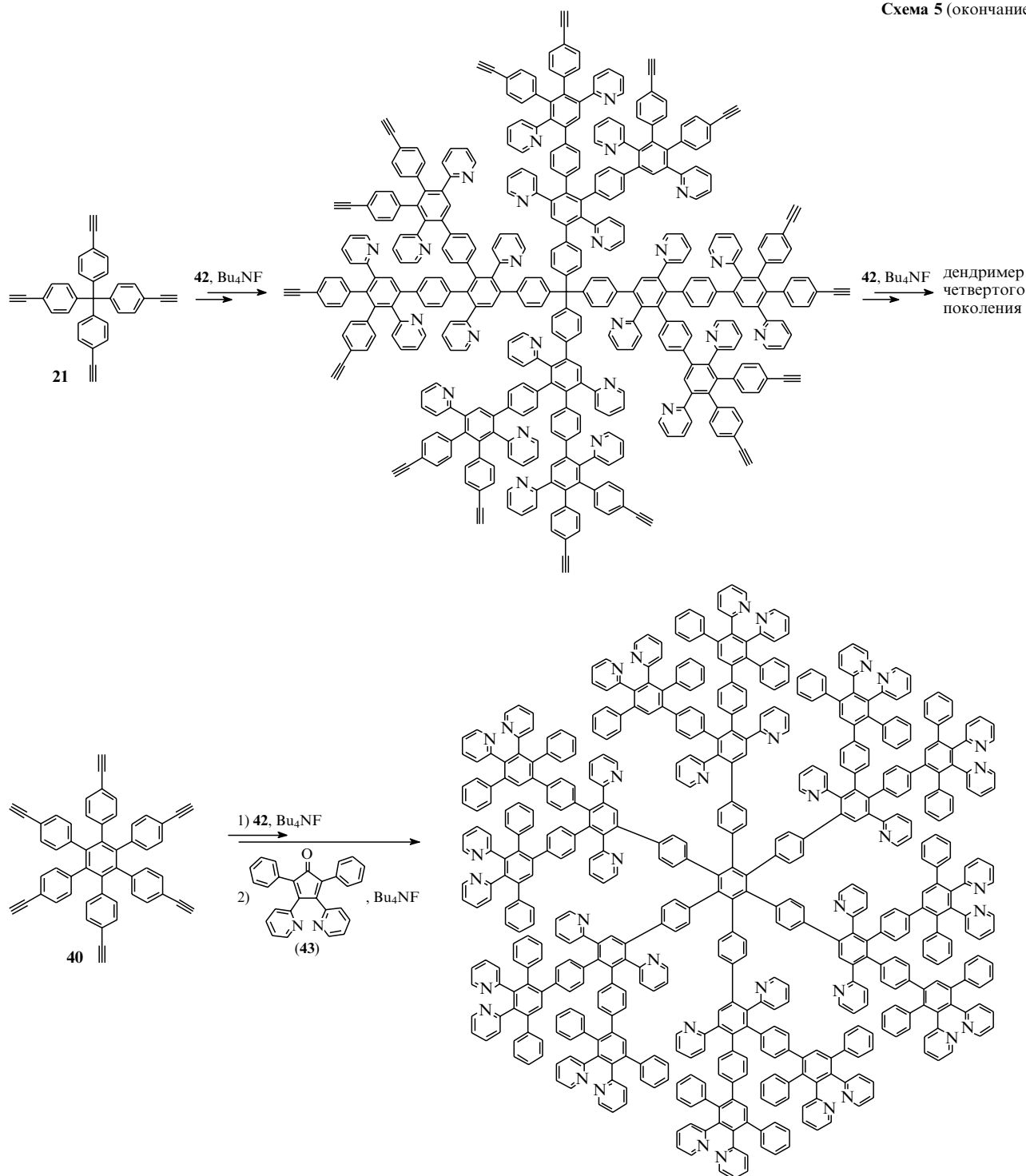


Схема 5 (окончание)



Подробно синтез дендримеров четырех поколений на основе центрального фрагмента **39** показан на схеме 6. На последней стадии дендример третьего поколения, содержащий этильные периферийные группы, превращается в дендример четвертого поколения с фенильными периферийными группами.

По данным термогравиметрического анализа, всем исследованным дендримерам присуща достаточно высокая термическая устойчивость: 10%-ная потеря веса у дендримеров второго – четвертого поколений на воздухе наблюдалась при температурах выше 480°C . По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, в образцах дендримеров не происходили фазовые переходы вплоть до температуры

разложения. Разрушения структуры перечисленных выше дендримеров не наблюдалось также при их обработке кислотами и щелочами в течение длительного времени. Высокая химическая и термическая стабильность синтезированных макромолекул делает их уникальными соединениями среди других известных дендримеров, содержащих пиридиновые или аминные (иминные) функциональные группы, и обуславливает возможность их применения в агрессивных средах и/или при высоких температурах. Кроме того, полученные дендримеры могут быть использованы для создания новых гибридных (дендример – металл) наноструктурированных систем, обладающих каталитическими свойствами.⁷⁷

Схема 6

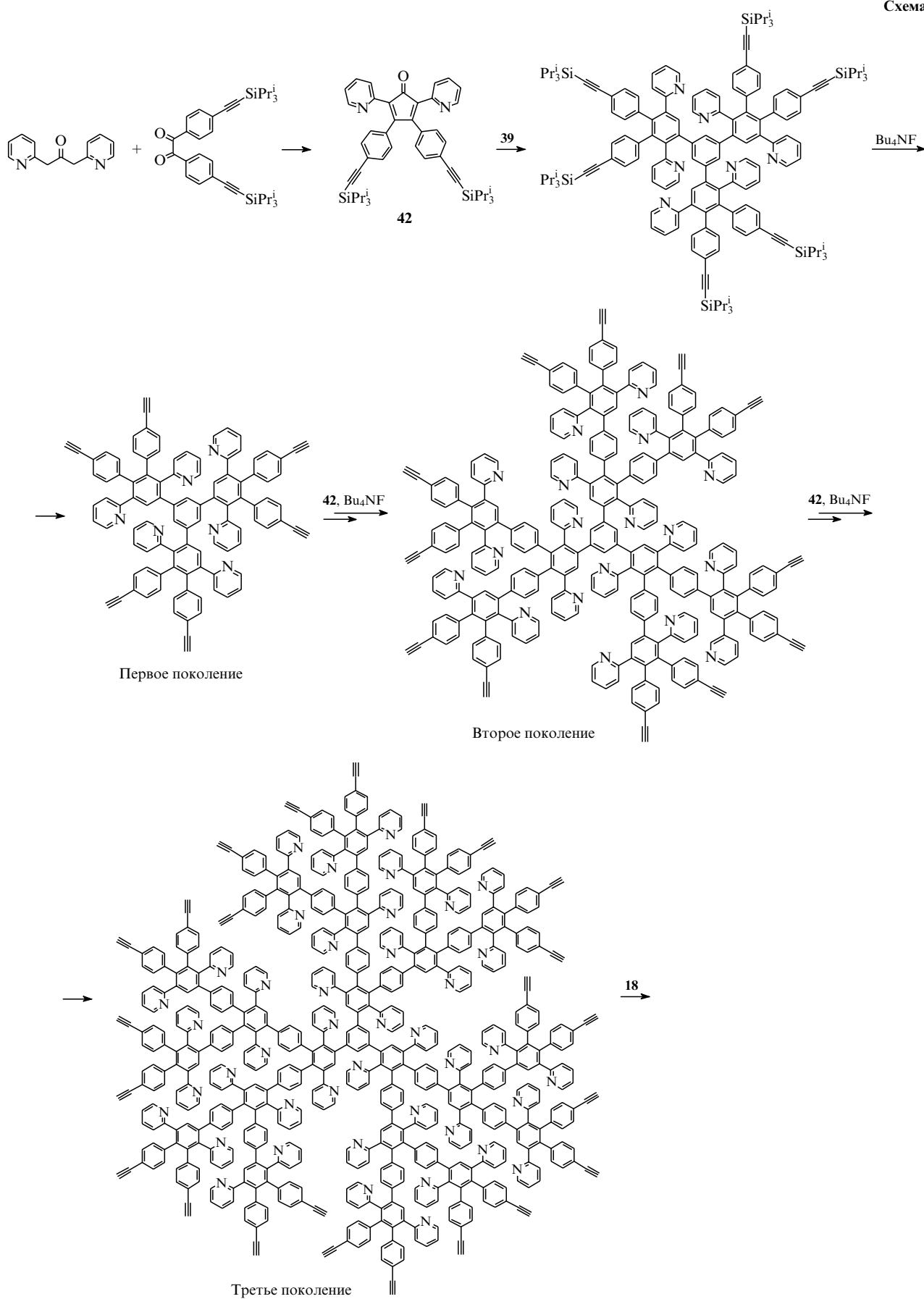
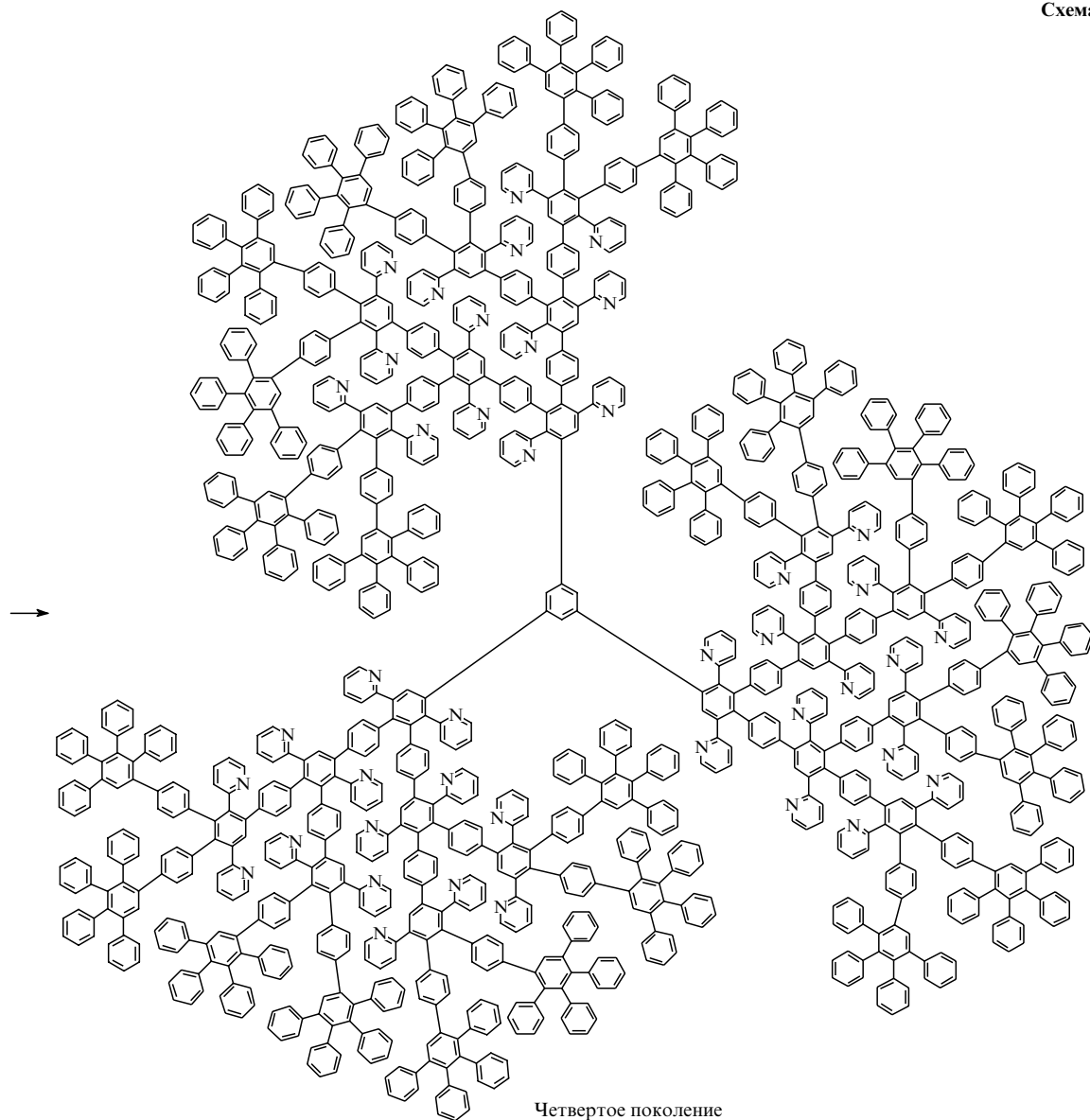
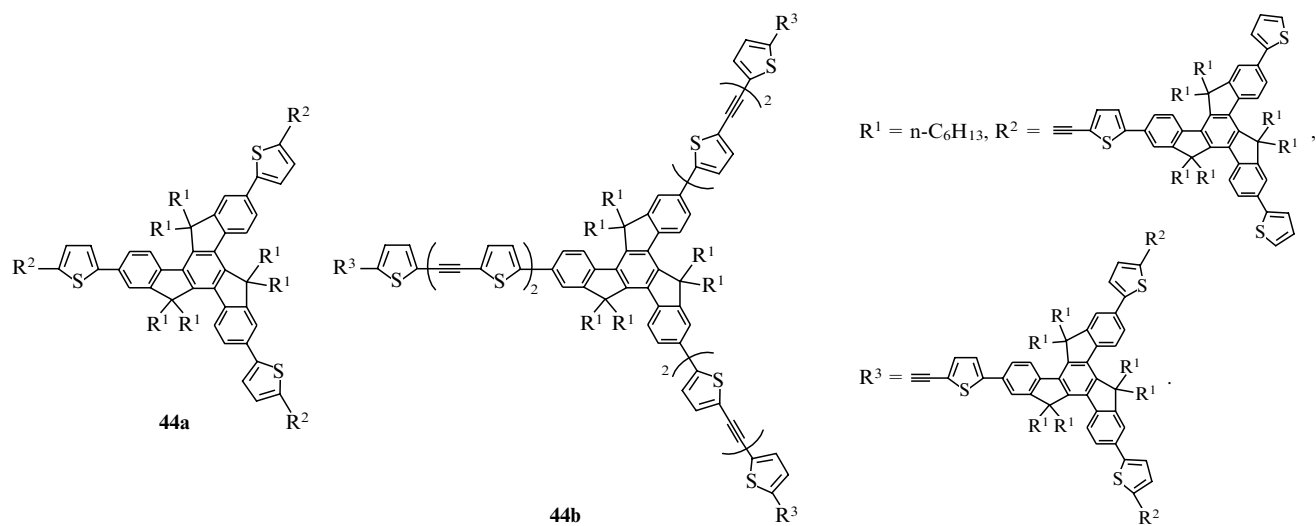


Схема 6 (окончание)



В работе³³ предложен эффективный комбинированный дивергентный/конвергентный синтез новых сопряженных дендримеров нулевого (**44a**) и первого поколений (**44b**),

содержащих олиго(этинилтиофеновые) фрагменты. Метод основан на повторении реакций Соногаширы и Виттига. Полученные с высокими выходами (72–82%) соединения



хорошо растворимы в органических растворителях, что позволило подробно изучить зависимость их свойств от структуры. Способность поглощать свет в весьма широком диапазоне частот, присущая этим дендримерам, делает их перспективными соединениями для создания светоплавающих материалов, подобных природным.

Изложенные результаты свидетельствуют о значительных достижениях в области синтеза жестких ароматических дендримеров как конвергентным, так и дивергентным методами. Можно предположить, что дальнейшие исследования будут направлены на расширение круга таких дендримеров и поиск областей их практического применения.

IV. Возможные области применения жесткоцепных дендримеров

Разработка методов синтеза универсальных дендримерных матриц, на основе которых могут быть получены специальные материалы для различных областей применения (катализаторы, оптические материалы, магнитные наночастицы, транспортные средства для доставки лекарств), является одним из наиболее интересных и актуальных направлений химии дендримеров. Предсказуемые, контролируемые и воспроизводимые с большой точностью размеры молекулы дендримеров делают их идеальными стандартами для масс-спектрометрии, электронной и атомной спектроскопии, ультрафильтрации. Наличие каналов и пор в макромолекулах дендримеров позволяет использовать их для инкапсулирования и иммобилизации гостевых молекул с небольшой массой. Возможность введения молекулы-гостя во внутреннее пространство дендримера была впервые показана в работе⁷⁹, которая дала толчок дальнейшим многочисленным исследованиям в этом направлении и созданию новых композиций дендримеров с гостевыми молекулами.^{80, 81} Такие композиции, построенные по типу гость–хозяин, могут найти применение в биологии, медицине, фармакологии, катализе.^{14, 23, 82, 83}

Весьма перспективно использование дендримеров в качестве молекул-хозяев для введения «гостевых» металлических наночастиц. Первые исследования в этой области относятся к 1994 г.,⁹ а первые значительные результаты были опубликованы в конце 1990-х годов. Формирование наночастиц меди в матрице дендримеров описано в работах^{84, 85}. Восстановление ионов меди в присутствии дендримера приводило к формированию коллоидных растворов, стабильных в течение более 90 сут при комнатной температуре. Образование стабилизированных дендримерной матрицей наночастиц подтверждено данными УФ-спектроскопии и электронной микроскопии. С использованием аналогичного подхода синтезированы⁸⁶ наночастицы золота в матрице дендримеров; установлено, что контроль размера образующихся наночастиц может быть осуществлен путем использования дендримеров различных поколений (от нулевого до пятого). Как показали исследования, стратегия формирования металлических наночастиц внутри дендримера-«нанореактора» может быть успешно применена к любым переходным металлам. В ряде работ^{19, 83, 84, 87–93} рассмотрено введение в дендример монометаллических, биметаллических,⁹⁰ а также полупроводниковых⁸⁷ наночастиц. В этом случае дендримерные макромолекулы используются для эффективной стабилизации сверхмалых частиц металлов.

Растущий интерес к синтезу металлических наноразмерных частиц в дендримерных матрицах продиктован не только новизной и простотой метода, но и возможным практическим применением полученных нанокомпозитов, в частности в качестве катализаторов. Отмечено,⁹⁴ что дендримеры позволяют использовать преимущества как гомогенного, так и гетерогенного катализа и способны обеспечить

контроль над структурой и размером каталитических частиц. Так, по результатам исследования⁸⁹, наночастицы Pd и Pt, стабилизированные дендримерной матрицей, характеризуются великолепной каталитической активностью в реакциях гидрирования простых (например, аллилового спирта) и электронодефицитных (*N*-изопропилакриламида) алкенов в водной среде. Биметаллические наночастицы, синтезированные в присутствии дендримера, также активны в реакциях присоединения по Хеку и Сузуки.⁸⁸

Выбор жесткоцепных дендримеров в качестве матриц для образования наночастиц металлов позволяет лучше контролировать рост частиц и их морфологию. Было проведено исследование^{76, 77} новых гибридных (дендример–металл) наноструктурированных систем, полученных на основе поли(пиридилфениленовых) дендримеров и обладающих каталитическими свойствами. Показано, что синтезированные каталитические моно- и биметаллические наночастицы являются достаточно активными катализаторами гидрирования тройной связи ацетиленовых спиртов.^{95, 96}

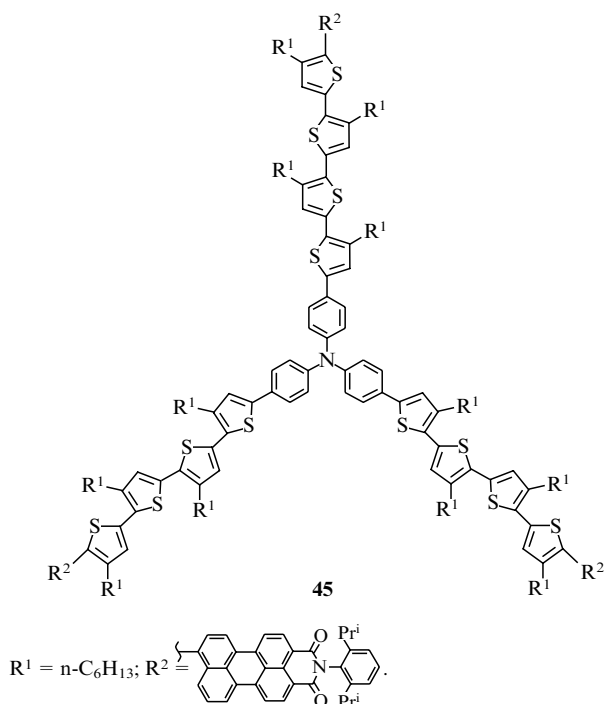
Жесткие дендримерные макромолекулы с четко определенной структурой и предсказуемыми свойствами обладают высоким потенциалом для создания наноразмерных оптических и электронных устройств. Одним из первых примеров жесткоцепных дендримеров, демонстрирующих оптические свойства, перспективные для создания энантиоселективных флуоресцентных сенсоров, были сопряженные фенилацетиленовые дендримеры,⁹⁷ содержащие оптически чистый диацетат 4,4',6,6'-тетрабром-1,1'-бинафт-2-ола. Оптически активные дендримеры такого типа также могут быть использованы в асимметрическом катализе.

Перфторированные полифениленовые дендримеры первого и второго поколений исследованы как материалы для органических светоизлучающих диодов.⁹⁸ Обнаружено, что такие системы можно применять для создания диодов с эмиссией синего цвета, однако из-за невысокой степени сопряжения дендримеров (вследствие присутствия объемных атомов фтора) и низкого сродства к электрону перфторированные дендримеры проигрывают своим линейным или разветвленным аналогам.

Эффективность природных светоплавающих систем растений и бактерий, предназначенных для сбора и преобразования энергии видимого света в химическую форму энергии, стимулирует многих исследователей к созданию аналогичных искусственных систем. Уникальные особенности сопряженных дендримеров делают их весьма привлекательными материалами для таких разработок. К настоящему времени синтезировано множество дендримеров различной архитектуры, обладающих эффективными светоплавающими свойствами. Например, получены сопряженные фенилацетиленовые дендримеры и дендроны,^{26, 99–103} фениленилиеновые дендримеры,¹⁰⁴ а также дендримеры с порфириновыми^{105, 106} и перилениновыми группами.^{107–109}

Упомянутые выше сопряженные дендримеры³³ с олиго(этинилтиофеновыми) фрагментами являются весьма перспективными светоплавающими материалами благодаря эффективному интер- и интрамолекулярному переносу энергии и широкому спектру поглощения.

В работе¹¹⁰ изучены эффективные донорно-акцепторные системы **45**, содержащие триариламинное ядро, олиготиофеновые боковые ветви и концевые периленимидные фрагменты. Эти системы также показали высокую фотохимическую активность. Фотохимически стабильная концевая периленимидная группа выступает в качестве акцептора, а трифениламинное ядро — в качестве донора электронов. При замене растворителя (ТГФ, хлороформ, толуол) квантовый выход люминесценции уменьшается с увеличением полярности растворителя, что, по-видимому, связано с лучшей стабилизацией донорно-акцепторной пары.



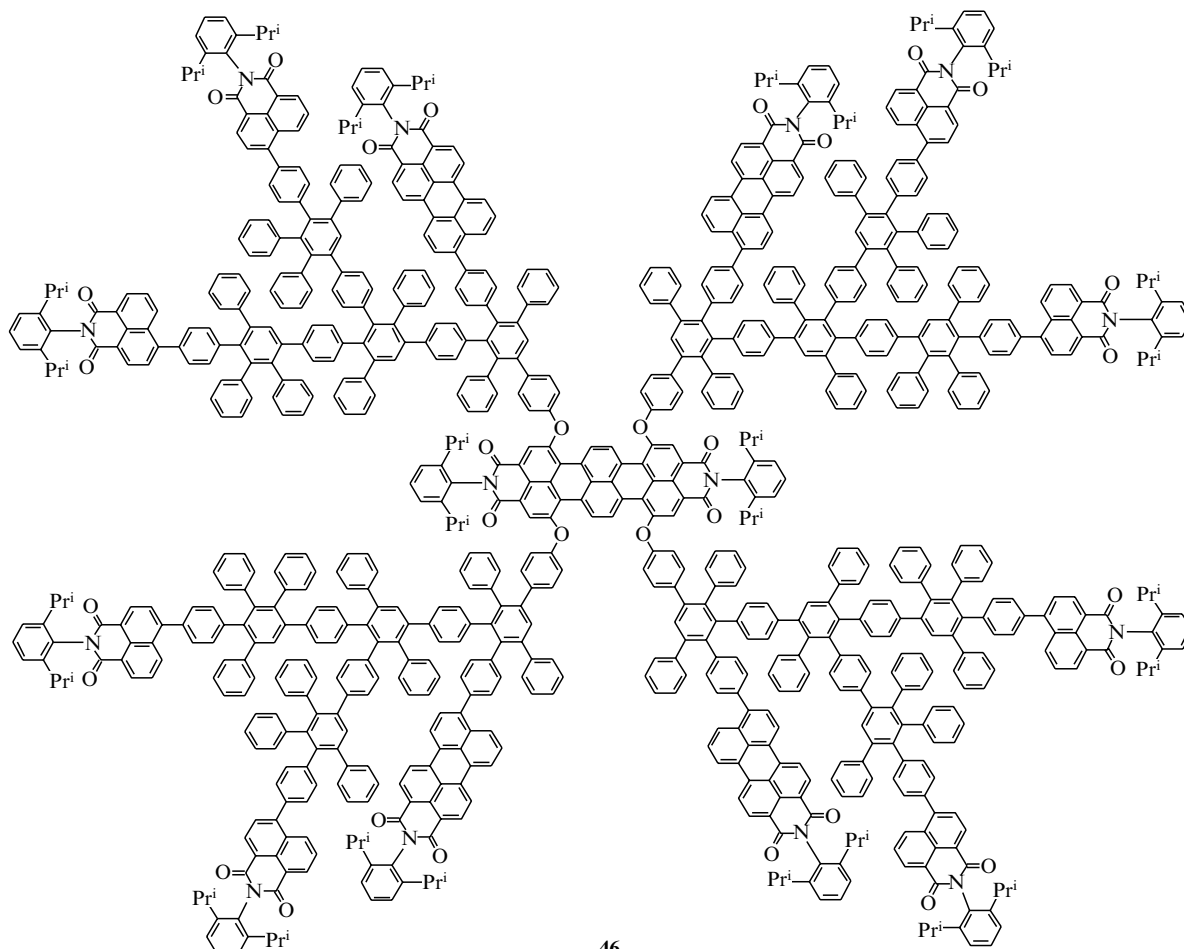
Порфиринысодержащие дендримеры представляют интерес как синтетические аналоги биологических систем.^{16, 111, 112} Порфириновые дендримеры **29** и **30** с карбазольными периферийными фрагментами могут быть использованы как эффективные светоприемные антенны.⁵⁸ При этом пор-

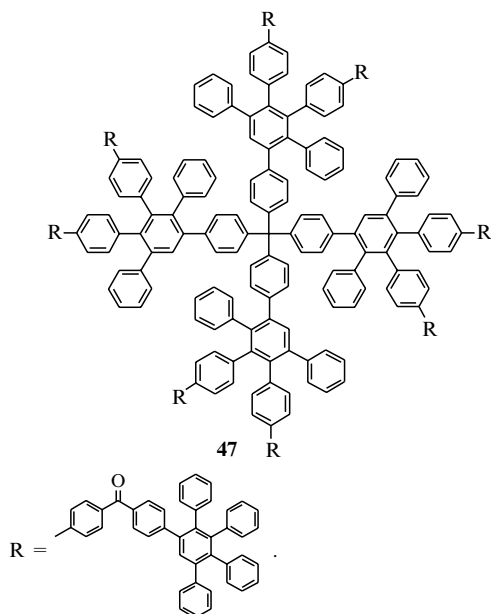
фириновый центральный фрагмент выступает в роли энергетической ловушки. Кроме того, показано, что порфиринысодержащие дендримеры могут участвовать в разнообразных окислительно-восстановительных реакциях.

Мультихромофорная система **46** на основе жестких полифениленовых дендримеров исследована в работе¹¹³. Заданное пространственное расположение хромофорных групп и их спектральные характеристики обеспечили эффективное поглощение света во всей видимой области и перенос энергии на центральный террилендиимидный фрагмент, преобразующий ее в энергию инфракрасного излучения.

Растущий интерес к синтезу дендримеров с уникальными фотофизическими свойствами обусловил необходимость более глубокого понимания механизма переноса заряда в системе. Изучение симметричных дендримерных молекул не давало однозначного ответа на поставленные вопросы. Исследование фениленэтиниленовых дендримеров асимметричной архитектуры^{100, 101} позволило частично решить эту задачу, однако более подробное исследование внутримолекулярного взаимодействия и механизма переноса заряда в системе было проведено в работе¹⁰³. Фениленэтиниленовые дендримеры демонстрировали высокоэффективный перенос энергии с дендронов на центральный фрагмент, причем увеличение поколения дендримера не оказывало негативного влияния на флуоресцентные свойства системы. Динамика флуоресценции была исследована на примере симметричных и асимметричных дендримеров как в присутствии энергетической ловушки, так и без нее. Обнаружено, что перенос энергии на ~50% происходит многостадийным путем, тем не менее процесс завершается менее чем за пикосекунду.

В последние годы наблюдается возрастание интереса к объемным макромолекулам, несущим заряженные функцио-





нальные группы и обладающим магнитными свойствами. С этой точки зрения полифениленовые дендримеры являются перспективными нанообъектами.¹¹⁴ Кроме таких преимуществ, как регулярное строение, высокая термическая и химическая стабильность, полифениленовые дендримеры продемонстрировали способность стабилизировать активные радикальные группы, обладающие очень коротким временем жизни. Помимо электронных эффектов, например резонансных, дендримеры стабилизируют радикалы за счет стерических эффектов, сохраняя дистанцию между отдельными радикальными группами и не позволяя им взаимодействовать друг с другом.^{115, 116} Был синтезирован ряд дендримеров, содержащих радикалы как на периферии,^{117, 118} так и в качестве центрального фрагмента.^{119, 120} Кроме того, получен ряд полифениленовых дендримеров (например, соединение **47**), содержащих определенное число карбонильных групп, равномерно распределенных в структуре макромолекулы. Их модифицирование с целью получения радикалов различного типа проводилось с использованием литийорганических реагентов.¹²¹

V. Заключение

Полиароматические дендримеры обладают разнообразными уникальными свойствами, которые отличают их от алифатических аналогов. Синтез таких дендримеров является достаточно простым и однозначным, поэтому, как правило, монодисперсные дендритные молекулы получают с высокими выходами. Благодаря жесткой форме молекулы расположение функциональных групп в дендримерах может быть предопределено использованием соответствующих строительных блоков. Такой подход облегчает введение функциональных групп как в ядро дендримера или в дендритные ветви, так и на периферию молекулы. Некоторые из перечисленных особенностей, в частности наличие множественных функциональных групп на периферии, определяют применение дендримеров в качестве наноносителей для катализаторов и хромофорных групп. Таким образом, полиароматические дендримеры как объекты исследования привлекательны не только для химиков-органиков, но и для специалистов в области материаловедения и нанотехнологии.

Благодаря постоянству формы жесткие дендримеры используются при изучении процессов электронного переноса между разными окислительно-восстановительными центрами. Если один центр расположен в ядре, а другой на периферии дендримера, то расстояния, которые необходимо преодолеть для переноса электрона, могут быть рассчитаны. Кроме того, дендримеры, имеющие на периферии фрагменты флуоресцентных красителей двух разных типов, представляют интерес для изучения процессов переноса энергии между этими красителями (светоулавливающие антенны).

Введение флуоресцентных меток-красителей в дендримерную молекулу, несущую активный рецептор, позволяет использовать такую систему для введения в биологические объекты с целью определения степени связывания рецептора с биологическим субстратом.

На основе анализа литературных данных можно сделать вывод, что разработка методов синтеза дендримерных систем и поиск новых областей их использования — чрезвычайно актуальная задача. Благодаря своим уникальным свойствам дендримеры как объекты изучения представляют интерес и для фундаментальной науки, и для различных областей прикладных исследований. Практически бездефектная структура полиароматических дендримеров перспективна для создания разнообразных материалов с оптическими, каталитическими и магнитными свойствами. Присущая им высокая химическая и термическая стабильность делает дендримеры такого типа особенно привлекательными материалами для использования в агрессивных средах и/или при высоких температурах.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 07-03-00220 и 07-03-00228).

Литература

1. S.M.Grayson, J.M.J.Fréchet. *Chem. Rev.*, **101**, 3819 (2001)
2. C.J.Hawker, J.M.J.Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7638 (1990)
3. *Advances in Dendritic Macromolecules*. (Ed. G.R.Newkome). JAI Press, Greenwich, 1994
4. G.R.Newkome, Z.Yao, G.R.Baker, V.K.Gupta. *J. Org. Chem.*, **50**, 2003 (1985)
5. G.R.Newkome, C.N.Moorefield, F.Vögtle. *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*. VCH, Weinheim, 1996
6. D.A.Tomalia, H.Baker, J.Dewald, M.Hall, G.Kallos, S.Martin, J.Roeck, J.Ryder, P.Smith. *Polym. J.*, **17**, 117 (1985)
7. D.A.Tomalia, A.M.Naylor, W.A.Goddard III. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 138 (1990)
8. D.A.Tomalia, H.D.Durst. In *Supramolecular Chemistry I: Directed Synthesis and Molecular Recognition. (Topics in Current Chemistry. Vol. 165)*. (Ed. E.Weber). Springer-Verlag, Berlin, 1993. P. 133
9. D.A.Tomalia, P.R.Dvornic. *Nature (London)*, **372**, 617 (1994)
10. C.Schlenk, H.Frey. *Monatsh. Chem.*, **130**, 3 (1999)
11. F.Vögtle, S.Gestermann, R.Hesse, H.Schwierz, B.Windisch. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 987 (2000)
12. S.Yokoyama, A.Otomo, T.Nakahama, Y.Okuno, S.Mashiko. In *Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Applications in Materials and Life Sciences. (Topics in Current Chemistry. Vol. 228)*. (Eds C.A.Schally, F.Vögtle). Springer-Verlag, Berlin, 2003. P. 205
13. S.C.Zimmerman, L.J.Lawless. In *Dendrimers IV: Metal Coordination, Self Assembly, Catalysis. (Topics in Current Chemistry. Vol. 217)*. (Eds F.Vögtle, C.A.Schally). Springer-Verlag, Berlin, 2001. P. 95
14. И.П.Белецкая, А.В.Чучурюкин. *Успехи химии*, **69**, 699 (2000)
15. А.М.Музафаров, Е.А.Ребров. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **42**, 2015 (2000)
16. V.Balzani, P.Ceroni, A.Juris, M.Venturi, S.Campagna, F.Puntoriero, S.Serroni. *Coord. Chem. Rev.*, **219**, 545 (2001)

17. V.Balzani, P.Ceroni, M.Maestri, C.Saudan, V.Vicinelli. In *Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Applications in Materials and Life Sciences. (Topics in Current Chemistry. Vol. 228)*. (Eds C.A.Schally, F.Vögtle). Springer-Verlag, Berlin, 2003. P. 159
18. A.W.Bosman, H.M.Janssen, E.W.Meijer. *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999)
19. R.M.Crooks, M.Zhao, L.Sun, V.Chechik, L.K.Yeung. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 181 (2001)
20. M.Fischer, F.Vögtle. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 884 (1999)
21. J.M.J.Fréchet. *Science*, **263**, 1710 (1994)
22. H.Frey, C.Lach, K.Lorenz. *Adv. Mater.*, **10**, 279 (1998)
23. K.Inoue. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 453 (2000)
24. J.Issberner, R.Moors, F.Vögtle. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2413 (1994)
25. J.-P.Majoral, A.-M.Caminade. *Chem. Rev.*, **99**, 845 (1999)
26. J.S.Moore. *Acc. Chem. Res.*, **30**, 402 (1997)
27. O.A.Matthews, A.N.Shipway, J.F.Stoddart. *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1 (1998)
28. G.R.Newkome, C.N.Moorefield, F.Vögtle. *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001
29. P.G.De Gennes, H.Hervet. *J. Phys. Lett.*, **44**, 351 (1983)
30. H.Ihre, A.Hult, J.M.J.Fréchet, I.Gitsov. *Macromolecules*, **31**, 4061 (1998)
31. A.M.Музафаров, Е.А.Рибров, В.С.Папков. *Успехи химии*, **60**, 1596 (1991)
32. K.L.Wooley, C.J.Hawker, J.M.J.Fréchet. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 82 (1994)
33. J.-L.Wang, J.Luo, L.-H.Liu, Q.-F.Zhou, Y.Ma, J.Pei. *Org. Lett.*, **8**, 2281 (2006)
34. A.J.Berresheim, M.Müller, K.Müllen. *Chem. Rev.*, **99**, 1747 (1999)
35. R.E.Bauer, A.C.Grimsdale, K.Müllen. In *Functional Molecular Nanostructures. (Topics in Current Chemistry. Vol. 245)*. (Ed. A.D.Schlüter). Springer-Verlag, Berlin, 2005. P. 253
36. G.J.Capitost, C.D.Guerrero, D.E.Binkley Jr., C.S.Rajesh, D.A.Modarelli. *J. Org. Chem.*, **68**, 247 (2003)
37. D.Liu, S.De Feyter, M.Cotlet, A.Stefan, U.-M.Wiesler, A.Herrmann, D.Grebel-Koehler, J.Q.Qu, K.Müllen, F.C.De Schryver. *Macromolecules*, **36**, 5918 (2003)
38. U.M.Wiesler, T.Weil, K.Müllen. In *Dendrimers III: Design, Dimension, Function. (Topics in Current Chemistry. Vol. 212)*. (Ed. F.Vögtle). Springer-Verlag, Berlin, 2001. P. 1
39. F.C.De Schryver, T.Vosch, M.Cotlet, M.Van der Auweraer, K.Müllen, J.Hofkens. *Acc. Chem. Res.*, **38**, 514 (2005)
40. H.Meier, M.Lehmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 643 (1998)
41. M.Lehmann, I.Fischbach, H.W.Spiess, H.Meier. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 772 (2004)
42. T.M.Miller, T.X.Neenan. *Chem. Mater.*, **2**, 346 (1990)
43. T.M.Miller, T.X.Neenan, R.Zayas, H.E.Bair. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1018 (1992)
44. N.Miyaura, T.Yanagi, A.Suzuki. *Synth. Commun.*, **11**, 513 (1981)
45. J.S.Moore, Z.Xu. *Macromolecules*, **24**, 5893 (1991)
46. Z.F.Xu, J.S.Moore. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 246 (1993)
47. P.Bharathi, U.Patel, T.Kawaguchi, D.J.Pesak, J.S.Moore. *Macromolecules*, **28**, 5955 (1995)
48. D.J.Pesak, R.Moor, T.E.Wheat. *Macromolecules*, **30**, 6467 (1997)
49. M.Lehmann, B.Schartel, M.Hennecke, H.Meier. *Tetrahedron*, **55**, 13377 (1999)
50. J.N.G.Pillow, M.Halim, J.M.Lupton, P.L.Burn, I.D.W.Samuel. *Macromolecules*, **32**, 5985 (1999)
51. R.E.Heck. *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2323 (1981)
52. R.E.Heck. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*. Academic Press, New York, 1985
53. U.-M.Wiesler, K.Müllen. *Chem. Commun.*, 2293 (1999)
54. D.Gust, T.A.Moore, A.L.Moore. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 40 (2001)
55. A.K.Burrell, D.L.Officer, P.G.Plieger, D.C.W.Reid. *Chem. Rev.*, **101**, 2751 (2001)
56. D.Holten, D.F.Bocian, J.S.Lindsey. *Acc. Chem. Res.*, **35**, 57 (2002)
57. S.Campagna, S.Serroni, F.Puntoriero, C.Di Pietro, V.Ricevuto. In *Electron Transfer in Chemistry. Vol. 5*. (Ed. V.Balzani). Wiley-VCH, Weinheim, 2001. P. 186
58. F.Loiseau, S.Campagna, A.Hameurlaine, W.Dehaen. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11352 (2005)
59. A.Hameurlaine, W.Dehaen. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 957 (2003)
60. J.S.Lindsey, I.C.Schreyman, H.C.Hsu, P.S.Kearney, P.C.Margueretaz. *J. Org. Chem.*, **52**, 827 (1987)
61. Y.Jiang, J.Y.Wang, Y.G.Ma, Y.X.Cui, Q.F.Zhou, J.Pei. *Org. Lett.*, **8**, 4287 (2006)
62. H.Hart. *Pure Appl. Chem.*, **65**, 27 (1993)
63. F.Morgenroth, K.Müllen. *Tetrahedron*, **53**, 15349 (1997)
64. F.Morgenroth, C.Kubel, K.Müllen. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1207 (1997)
65. F.Morgenroth, C.Kubel, M.Müller, U.-M.Wiesler, A.J.Berresheim, M.Wagner, K.Müllen. *Carbon*, **36**, 833 (1998)
66. F.Morgenroth, A.J.Berresheim, M.Wagner, K.Müllen. *Chem. Commun.*, 1139 (1998)
67. A.J.Berresheim, F.Morgenroth, U.-M.Wiesler, K.Müllen. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **39**, 721 (1998)
68. U.-M.Wiesler, A.J.Berresheim, F.Morgenroth, G.Lieser, K.Müllen. *Macromolecules*, **34**, 187 (2001)
69. C.D.Simpson, D.J.Brand, A.J.Berresheim, L.Przybilla, H.J.Räder, K.Müllen. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 1424 (2002)
70. S.Loi, U.-M.Wiesler, H.-J.Butt, K.Müllen. *Macromolecules*, **34**, 3661 (2001)
71. D.Grebel-Koehler, D.J.Liu, S.De Feyter, V.Enkelmann, T.Weil, C.Engels, C.Samyn, K.Müllen, F.C.De Schryver. *Macromolecules*, **36**, 578 (2003)
72. M.A.Ogliaruso, M.G.Romanelli, E.I.Becker. *Chem. Rev.*, **65**, 261 (1965)
73. F.Morgenroth, E.Reuther, K.Müllen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 631 (1997)
74. P.Carbone, A.Calabretta, M.Di Stefano, F.Negri, K.Müllen. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2214 (2006)
75. Y.Sakamoto, T.Suzuki, A.Miura, H.Fujikawa, S.Tokito, Y.Tagat. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1832 (2000)
76. З.Б.Шифрина, М.С.Аверина, Н.В.Фирсова, А.Л.Русанов, К.Мюллен. *Докл. АН*, **400**, 774 (2005)
77. Z.B.Shifrina, M.S.Rajadurai, N.V.Firsova, L.M.Bronstein, X.Huang, A.L.Rusanov, K.Müllen. *Macromolecules*, **38**, 9920 (2005)
78. Н.В.Цветков, С.К.Филиппов, Т.М.Кудрявцева, В.О.Иванова, З.Б.Шифрина, М.С.Аверина, Н.В.Фирсова, А.Л.Русанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **48**, 692 (2006)
79. J.F.G.A.Jansen, E.M.M.de Brabander-van den Berg, E.W.Meijer. *Science*, **266**, 1226 (1994)
80. A.M.Naylor, W.A.Goddard, G.E.Kiefer, D.A.Tomalia. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2339 (1989)
81. J.F.G.A.Jansen, E.W.Meijer. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4417 (1995)
82. F.Grohn, B.J.Bauer, E.J.Amis. *Macromolecules*, **34**, 6701 (2001)
83. F.Grohn, B.J.Bauer, Y.A.Akpalu, C.L.Jackson, E.J.Amis. *Macromolecules*, **33**, 6042 (2000)
84. M.Zhao, L.Sun, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4877 (1998)
85. L.Balogh, D.A.Tomalia. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7355 (1998)
86. K.Esumi, A.Suzuki, N.Aihara, K.Usui, K.Torigoe. *Langmuir*, **14**, 3157 (1998)
87. B.I.Lemon III, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12886 (2000)
88. Y.Niu, R.M.Crooks. *C. R. Acad. Sci., Ser. II: Chim.*, **6**, 1049 (2003)
89. M.Zhao, R.M.Crooks. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 364 (1999)
90. R.W.J.Scott, A.K.Datye, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3708 (2003)
91. K.Esumi, A.Suzuki, A.Yamahira, K.Torigoe. *Langmuir*, **16**, 2604 (2000)
92. O.Varnavski, R.G.Ispasoiu, L.Balogh, D.Tomalia. *J. Chem. Phys.*, **114**, 1962 (2001)
93. J.Zheng, R.M.Dickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13982 (2002)
94. J.W.J.Knapen, A.W.Vandermade, J.C.Dewilde, P.W.N.M.Vanleeuwen, P.Wijkens, D.M.Grove, G.Vankoten. *Nature (London)*, **372**, 659 (1994)

95. Z.Shifrina, M.Averina, A.Rusanov, K.Müllen. In *International Conference «Polycondensation 2004». Abstracts of Reports*. Roanoke, VA, 2004. Abstr. 7
96. Z.Shifrina, M.Rajadurai, N.Firsova, A.Rusanov, K.Müllen, L.Bronstein. In *Proceedings of European Polymer Congress*. Moscow, 2005. P. 37
97. Q.S.Hu, V.Pugh, M.Sabat, L.Pu. *J. Org. Chem.*, **64**, 7528 (1999)
98. A.P.Kulkarni, C.J.Tonzola, A.Babel, S.A.Jenekhe. *Chem. Mater.*, **16**, 4556 (2004)
99. C.Devadoss, P.Bharathi, J.S.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9635 (1996)
100. Y.C.Pan, M.Lu, Z.H.Peng, J.S.Melinger. *J. Org. Chem.*, **68**, 6952 (2003)
101. Y.C.Pan, Z.H.Peng, J.S.Melinger. *Tetrahedron*, **59**, 5495 (2003)
102. E.Atas, C.Mair, J.S.Mellinger, Z.H.Peng, V.Kleiman. In *Abstracts of Papers of the 228th American Chemical Society National Meeting*. Philadelphia, PA, 2004. U52
103. E.Atas, Z.H.Peng, V.D.Kleiman. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13553 (2005)
104. S.C.J.Meskers, M.Bender, J.Hubner, Yu.V.Romanovskii, M.Oestreich, A.P.H.J.Schenning, E.W.Meijer, H.Bassler. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10220 (2001)
105. E.K.L.Yeow, K.P.Ghiggino, J.N.H.Reek, M.J.Crossley, A.W.Bosman, A.P.H.J.Schenning, E.W.Meijer. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2596 (2000)
106. M.S.Choi, T.Aida, T.Yamazaki, I.Yamazaki. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 2668 (2002)
107. K.Tomizaki, R.S.Loewe, C.Kirmaier, J.K.Schwartz, J.L.Retsek, D.F.Bocian, D.Holten, J.S.Lindsey. *J. Org. Chem.*, **67**, 6519 (2002)
108. R.Metivier, F.Kulzer, T.Weil, K.Müllen, T.Basche. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14364 (2004)
109. T.Weil, E.Reuther, C.Beer, K.Müllen. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 1398 (2004)
110. A.Petrella, M.Tamborra, M.L.Curri, P.Cosma, M.Striccoli, P.D.Cozzoli, A.Agostiano. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1554 (2005)
111. P.Weyermann, J.P.Gisselbrecht, C.Boudon, F.Diederich, M.Gross. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3215 (1999)
112. A.Juris. In *Electron Transfer in Chemistry. Vol. 3*. (Ed. V.Balzani). Wiley-VCH, Weinheim, 2001. P. 655
113. M.Cotlet, T.Vosch, S.Habuchi, T.Weil, K.Müllen, J.Hofkens, F.De Schryver. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9760 (2005)
114. S.Rajca, A.Rajca, J.Wongsriratanakul, P.Butler, S.M.Choi. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6972 (2004)
115. W.P.Neumann, W.Uzick, A.K.Zarkadis. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3762 (1986)
116. W.P.Neumann, A.Penenory, U.Stewen, M.J.Lehnig. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5845 (1989)
117. S.Fuchs, T.Kapp, H.Otto, T.Schoneberg, P.Franke, R.Gust, A.D.Schluter. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 1167 (2004)
118. J.M.J.Fréchet. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3713 (2003)
119. K.R.Gopidas, J.K.Whitecell, M.A.Fox. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14168 (2003)
120. E.M.Harth, S.Hecht, B.Helms, E.E.Malmstrom, J.M.J.Fréchet, C.J.Hawker. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3926 (2002)
121. S.Bernhardt, M.Baumgarten, M.Wagner, K.Müllen. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12392 (2005)

RIGID AROMATIC DENDRIMERS

M.S.Rajadurai, Z.B.Shifrina, N.V.Kuchkina, A.L.Rusanov, K.Müllen

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)135–5058

Max Planck Institute for Polymer Research

10, Ackermannweg, 55128 Mainz, Germany, Fax +49(6131)37–9350

Rigid aromatic dendrimers synthesised by convergent, divergent and combined methods are considered.

The possibilities of practical application of the rigid aromatic dendrimers are considered.

Bibliography — 121 references.

Received 2nd March 2007