

УДК 541.64 : 547.1

Дендримеры – древовидные полимеры, свойства и применение

Коришунов А. Ю., студент

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Экология и промышленная безопасность»*

Научный руководитель: Ермолаева В.И., к.т.н., доцент

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
vierm@bmstu.ru*

В последние десятилетия активно развивается новая область химии высокомолекулярных соединений, связанная с синтезом трехмерных суперразветвленных полимеров, названных дендримерами (от греческого dendron – дерево). При их получении с каждым элементарным актом присоединения мономера количество разветвлений увеличивается, что приводит к увеличению молекулярной массы, изменению формы и жесткости молекул и тем самым изменению физико-химических свойств таких, как плотность, растворимость, вязкость и др.

Возможность получения сверхразветвленных макромолекул обсуждалась П. Флори (Flory) ещё в 1952 г. Он установил, что полимеризация с образованием разветвленных молекулярных цепей не может привести к образованию макроскопической пространственной сетки, а остановится на образовании отдельных высокоразветвленных макромолекул.

В пространственной архитектуре дендримеров выделяют три основных компонента: ядро, или корень, боковые дендроны (или ветви) и концевые (терминальные) группы. Молекула дендримера состоит из 1 - 4 крон (дендронов), растущих из одного корня (рис. 1). В зависимости от степени разветвленности дендритных заместителей говорят о дендримерах первого, второго и т.д. поколений, или генераций (G1, G2, ...). Дендример первого поколения (первой генерации) имеет одну точку ветвления в каждой ветви, второго поколения – две точки ветвления и т.д. Номер генерации дендритных заместителей, а также их химическое строение определяют свойства макромолекул. Рост ветвей возможен во всех направлениях, и уже после 3 – 4 генераций молекула приобретает близкую к сферической форму (рис.2).

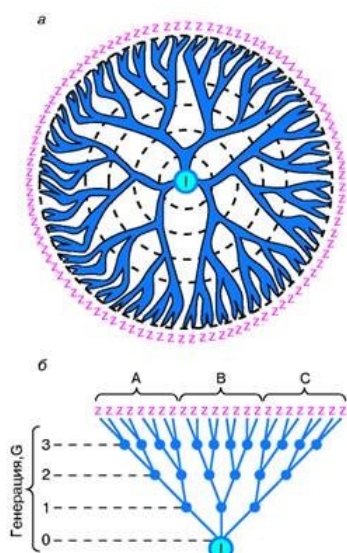


Рис. 1. Схема дендримера:
а) молекула; б) химический граф
дендримера: I-корень; G-генерации
ветвлений, A, B, C-дендроны,
Z-терминальные группы

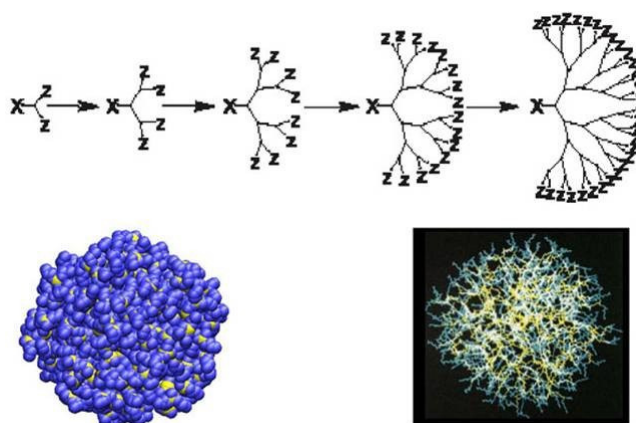


Рис.2. Сборка дендримера из ветвистой
молекулы Z-X-Z (вверху) и различные виды
макромолекул дендримеров (внизу)

Так как все макромолекулы на каждой стадии контролируемого синтеза увеличивают молекулярную массу на одинаковую величину, то образующиеся полимеры являются монодисперсными, т.е. содержат макромолекулы одинаковой массы и размера. Регулярность строения дендрона, известные значения длин связей и углов позволяют с большой точностью рассчитать размеры и молекулярную массу дендритной макромолекулы. Современные методы позволяют получать регулярные дендримеры, макромолекулы которых имеют строго определенную молекулярную массу и одинаковую структуру, которые незначительно отличаются от теоретически рассчитанных:

G	M _{теор.}	M _{эксп.}	d _{теор.} , Å	d _{экс.} , Å
3	5154	5200	24,1...51,2	32
4	10633	10700	30,6...65,6	40

В зависимости от пространственного строения макромолекулы выделяют сферические дендримеры (разветвлённые группы исходят из центрального ядра), цилиндрические и линейные дендримеры (ответвления происходят из точек, расположенных вдоль основной полимерной цепи) (рис. 3).

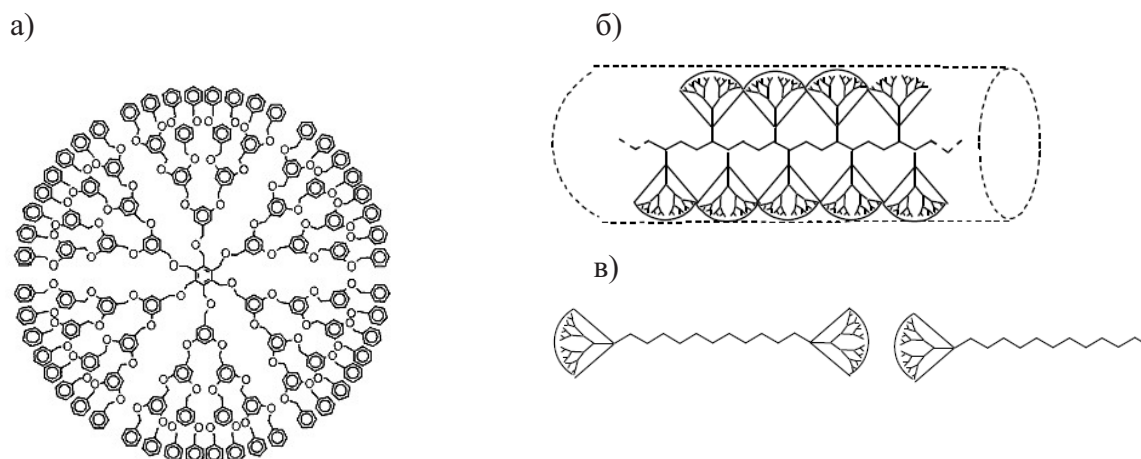
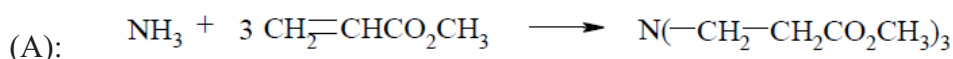


Рис. 3. Структура макромолекулы дендримера: а) сферического; б) цилиндрического; в) линейного

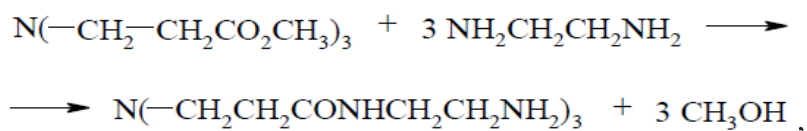
Синтез дендримеров проводят по дивергентной или конвергентной схемам (рис. 4). При дивергентном синтезе новые слои наращиваются вокруг центрального ядра или главной полимерной цепи. Достоинством такой схемы является возможность расположить функциональные группы в поверхностном слое, однако из-за побочных или не идущих до конца реакций трудно обеспечить чистоту продукта.

Первый направленный синтез по дивергентной схеме был осуществлен в 80-х годах Томалиа. Для формирования центра или ядра макромолекулы был использован аммиак, который количественно реагирует с метилакрилатом (А) по реакции Михаэля:



Образовавшееся трехфункциональное соединение после очистки было подвергнуто обработке избытком диамина при комнатной температуре, в результате чего был сформирован зародыш макромолекулы (Б):

(Б):



который после очистки был обработан метилакрилатом, т.е. проведена реакция (А).

Далее путем последовательно повторяющихся операций:

очистка – Б – очистка – А – очистка и т.д.

был получен дендример с молекулярной массой, доходящей до $7 \cdot 10^5$.

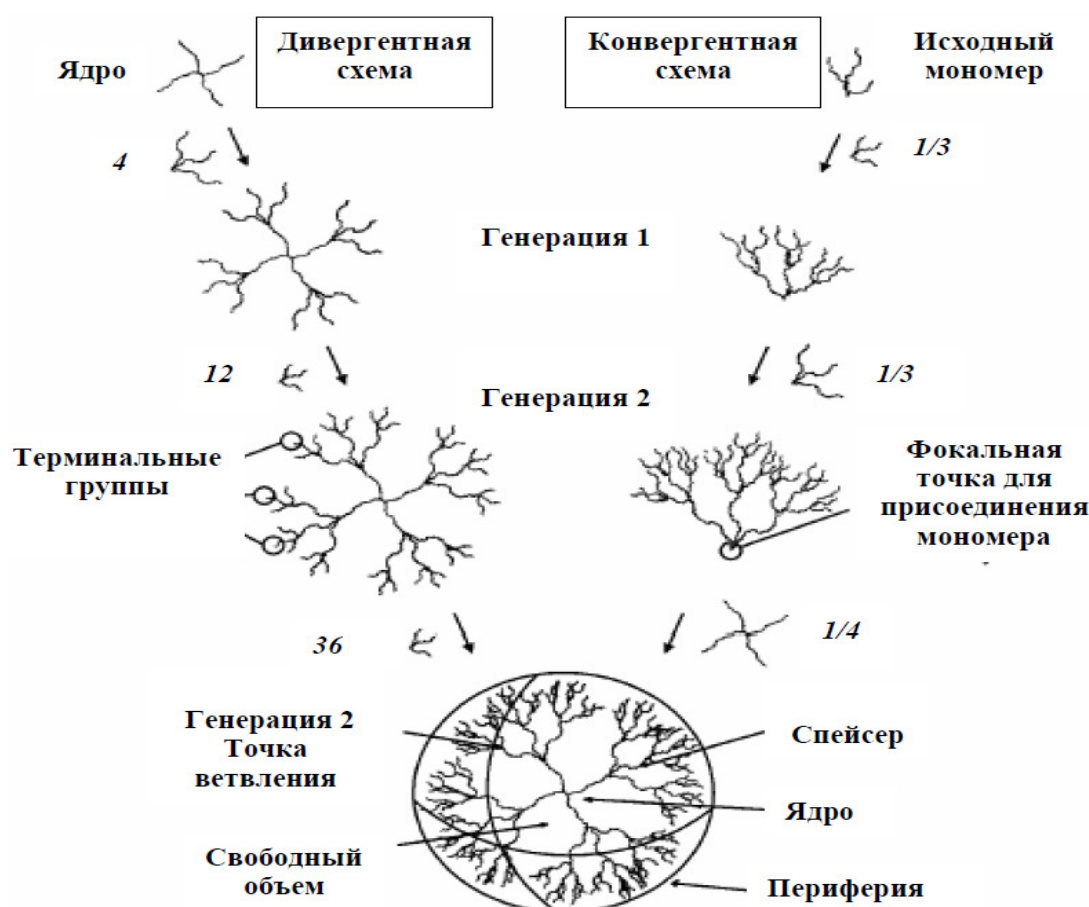


Рис. 4. Дивергентная и конвергентная схемы синтеза дендримеров

При конвергентном синтезе вначале выращиваются периферические дендроны и только на последней стадии они присоединяются к ядру. При этом структурные дефекты можно свести к минимуму, а нужные функциональные группы расположить либо на поверхности, либо внутри молекулы. В результате образуется законченная дендритная макромолекула. Основным достоинством этого метода является возможность синтезировать монодендроны – идеальные строительные блоки для капсулирования конкретного центра внутри дендритной структуры.

Плотность упаковки звеньев внутри молекулы сферического дендримера высока по сравнению с линейными полимерами, что объясняет отсутствие эффектов набухания дендримеров в растворителе. По реологическим свойствам растворы сферических дендримеров ближе к свойствам коллоидных растворов.

Цилиндрические дендримеры отличаются наличием в молекулах выделенного направления, совпадающего с направлением основной полимерной цепи, что уменьшает их эластичность.

Для дендримеров, имеющих строго регулярное строение, такие свойства полимеров, как волокно- и пленкообразование, набухание, высокая вязкость растворов, мало характерны. Некоторые из дендримеров образуют пленки, но они не так прочны, как пленки линейных гибкоцепных полимеров.

Свойства дендримеров определяются максимально возможным диаметром нулевой генерации, числом генераций и строением скелета макромолекулы.

Регулярное строение дендримеров и возможность управлять их физико-химическими свойствами стимулируют значительный интерес к их дальнейшему изучению и применению на практике. Выбор периферических групп позволяет менять химическую, физическую и биологическую функциональность макромолекул. Так, зарядив эти группы, можно придать дендримеру свойства полиэлектролита, а расположив на периферии биологически инертные либо, наоборот, активные группы, можно использовать макромолекулу в фармацевтике в качестве носителей лекарственных препаратов.

Благодаря тому, что размеры макромолекул дендримеров с большой точностью можно предсказывать и контролировать, они могут являться идеальными стандартами в масс-спектрометрии, электронной и атомной спектроскопии, ультрафильтрации. Наличие каналов и пор в макромолекулах дендримеров позволяет использовать их для капсулирования и иммобилизации "гостевых" низкомолекулярных молекул, в том числе и физиологически активных.

Область применения дендримеров существенно расширилась в связи с обнаружением их жидкокристаллического упорядочения. Было показано, что ответственные за него мезогенные группы могут быть расположены как внутри, так и на периферии дендронов. Применяют жидкокристаллические дендримеры в нанотехнологии в качестве новых материалов, в медицине и других областях науки и техники, где нужны микрочастицы размером несколько нанометров, способные упорядочиваться и менять свои свойства под действием внешних полей.

Большой интерес для биохимии представляют дендримеры, в которых функцию ядра выполняет атом металла с вакантными орбиталями. Так дендримерная технология была использована при синтезе порфиринов железа (II) как моделей гемоглобина, которые имеют более высокую (в 1500 раз) константу обратимого связывания кислорода по

сравнению с гемоглобином человека, в котором порфирин железа (гем) окружен глобулярным белком (глобин). В том и другом случаях фиксация кислорода происходит в результате его координации на атоме железа. Предполагают, что сопутствующим фактором, ответственным за большее сродство кислорода к дендримерным порфиринам, является образование водородных связей молекулами кислорода с амидными группами первой генерации дендримера.

Высокая степень функциональности создает неограниченные возможности для дальнейших превращений макромолекул дендримеров, которые могут привести к конструированию новых наноразмерных структур, модификации поверхности макромолекул с целью придания им ярко выраженных лиофобных или лиофильных свойств, к созданию нового типа нанесенных катализаторов. Дендримеры с фотохромными группами способны преобразовывать световую энергию, что перспективно для использования в оптических устройствах.

Как высокоорганизованные молекулярные системы, дендримеры перспективны в качестве исходных структурных элементов для построения регулярных сеток, которые могут найти применение в качестве подложек для катализаторов, ионообменных материалов, матриц для формирования металлических наночастиц.

Благодаря определенной форме и размерам дендримеры представляют интерес в качестве шаблонов. Дендример может быть зашит в сетку совместно с полимерной матрицей другой химической природы и затем удален химически или термически, что открывает перспективы получения материалов с монодисперсной нанопористой структурой, а также диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью.

Другое перспективное направление использования сшитых систем на основе дендримеров – это получение тонких слоев. Важной особенностью монослоев на основе дендримеров является их калиброванная толщина, определяемая размером исходных дендримеров. Высокая функциональность и плотная глобулярная структура дендримеров позволяют предположить возможность использования таких слоев как покрытий, обладающих уникальными барьерными свойствами, модификаторов химической природы поверхности, химических сенсоров. Кроме того, изучение поведения дендримеров на поверхности обеспечивает получение новых данных об их физических и химических свойствах и особенностях взаимодействия с поверхностями различной природы.

Таким образом, основные достижения химии дендримеров открывают огромные возможности их использования в различных областях науки и техники.

Список литературы

1. Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. Дендримеры: синтез, свойства, применение: учебно-методические материалы по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». Нижний Новгород.: НГУ им. Н.И. Лобачевского, 2006. 81 с.
2. Семчиков Ю.Д. Дендримеры - новый класс полимеров // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 12. С. 45-51.
3. Сергеев В.Г. Нанохимия. М.: МГУ, 2003. 288 с.
4. Левицкий М.М. Дендримеры. Режим доступа: http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/DENDRIMERI.html (дата обращения 09.06.2014).
5. Tomalia D.A., Frechet J.M.. Discovery of dendrimers and dendritic polymers: A brief historical perspective. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 40, issue 16, pp. 2719–2728.