

УДК 541.64:539.199

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ ДЕНДРИМЕРОВ¹

© 2000 г. А. М. Музафаров, Е. А. Ребров

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 27.03.2000 г.
Принята в печать 19.04.2000 г.

Обзор посвящен анализу основных тенденций в области синтеза дендримеров. Сопоставлены различные варианты синтетических схем и принципиальные подходы по развитию химии внешней и внутренней сферы дендримеров. Область синтеза дендримеров различной структуры рассматривается как гибкая синтетическая среда с практически неограниченными возможностями, многие из которых проиллюстрированы конкретными примерами.

ВВЕДЕНИЕ

Дендримеры – специфический класс высокомолекулярных соединений, молекулы которых представляют собой высокоупорядоченные, пространственно гиперразветвленные, топологически полностью ациклические образования, построенные по закону непрерывно ветвящегося дерева. Благодаря комплексу неординарных свойств, таких как наличие определенной формы и размеров, монодисперсности, управляемой функциональности и целого ряда других, дендримеры за последние 15 лет превратились в один из самых популярных объектов исследования современной полимерной химии. Различным аспектам химии дендримеров посвящены тысячи работ, десятки обзоров, сборники статей и монографий. Всем, интересующимся историческими аспектами развития этого направления, промежуточными итогами исследований ведущих научных групп, работающих в данной области, обобщениями развития химии дендримеров на элементоорганических объектах, мы рекомендуем ознакомиться с обзорами [1–21]. Учитывая тот факт, что эта область химии полимеров находится на экспоненциальном участке своего развития, различные варианты обобщения полученных данных являются по-прежнему актуальными.

Причины такого пристального внимания к дендримерам объясняются рядом объективных факторов. Дендримеры – не просто новая разно-

видность полимеров, это новая форма организации полимерной материи, главной особенностью которой является сочетание свойств макромолекулы и частицы. Отсюда следуют очень своеобразные особенности решения стандартной фундаментальной задачи “структура–свойства” для новой полимерной формы. Совсем не случайно, несмотря на огромный интерес и внушительный научный потенциал, задействованный в данной области, мы только теперь приступаем к решению основной задачи. Такое промедление связано с тем, что в рамках задачи появился еще один дополнительный уровень. Если обычно для нового полимера оценивается то, каким образом любые изменения структуры соотносятся с особенностями межмолекулярного взаимодействия и макропропсиями системы, то в случае дендримеров сначала надо понять, как эти изменения отражаются на свойствах молекулярной частицы. Как они повлияют на ее форму? Увеличивают или уменьшают они ее жесткость, уровень межмолекулярного взаимодействия, проницаемость? И только потом можно оценить, как это отразится на межмолекулярных взаимодействиях и особенностях организации макромолекул. Как оказалось, это очень не простые вопросы, и мы только учимся на них отвечать, на ходу совершенствуя методы исследования в приложении к новым объектам. Именно отсутствие объективных данных привели к некоторым крайностям в описании свойств дендримеров как частиц, начиная от плотных непроницаемых сфер, до гибких, проницаемых.

Еще одна сложность решения общей проблемы заключается в том, что поскольку дендриме-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-33283а и 99-03-33379а).

ры – не просто новые полимеры, а прежде всего форма организации полимерной материи, то законы ее организации распространяются на огромное количество объектов совершенно различной химической природы. На первых порах это привело к определенным затруднениям в отнесении свойств к тем или иным структурным особенностям. Но такое многообразие в результате сыграло и большую позитивную роль, поскольку по мере накопления знания о различных системах легче было разобраться с общими свойствами дендритной организации молекулярной структуры и частными свойствами отдельных специфических разновидностей дендримеров. Таким образом, накопленный к сегодняшнему дню огромный фактический материал, несмотря на его многообразие, явно недостаточен для ответа на главный вопрос, предъявляемый к любому новому полимерному объекту – как связаны между собой его структура и свойства? До ответа на поставленный вопрос в достаточно общем виде экспоненциальный рост исследований в этой области будет продолжаться.

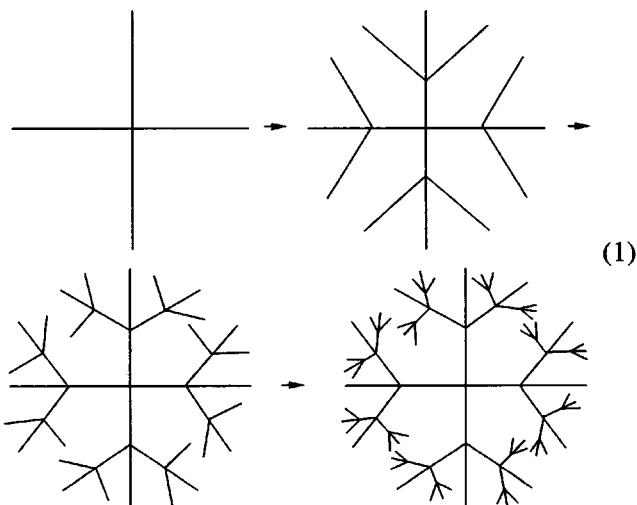
Задачей данного обзора явилось рассмотрение опубликованных материалов по химии дендримеров, иллюстрирующих основные тенденции развития в этой области.

Представленное обобщение ни в коей мере не претендует на полноту охвата исследуемой области, в рамках одного обзора это просто невозможно. В известной степени субъективен и выбор отдельных направлений – тенденций развития химии дендримеров. Не вошли, например, в обзор вопросы о степени подобия и принципиальных различий дендримеров и сверхразветвленных полимеров. Не включены работы по поиску практического применения дендримеров, которые, безусловно, относятся к основным развивающимся тенденциям в этой области и, видимо, должны быть рассмотрены отдельно. С другой стороны, при всей субъективности выбора анализ направлений исследований позволяет посмотреть на всю область в целом, не делая акцент на том, что отличает различные разновидности дендримеров, а концентрируясь на том, что их объединяет.

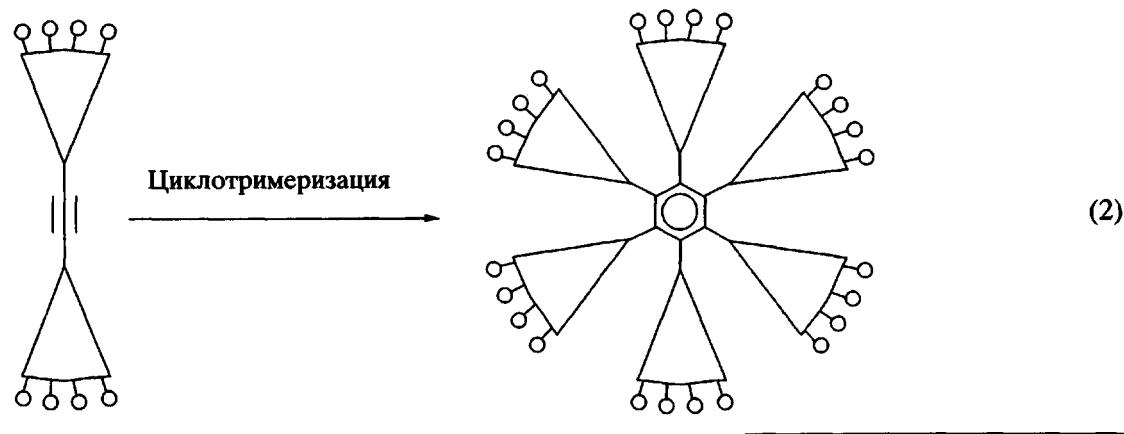
ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

За прошедшие полтора десятилетия в области химии дендримеров сменилось несколько тенденций. Первая и основная – разработка новых синтетических схем. Необходимо отметить, что несмотря на огромное число работ, посвященных непосредственно синтезу дендримеров, нововве-

дения не затрагивают существа двух главных схем – дивергентной и конвергентной (рис. 1). Учитывая широкую известность используемых синтетических подходов, мы ограничились пояснениями, приведенными на рисунке. Нельзя сказать, что попыток выйти за рамки основных схем не было. В качестве примера таких поисков можно привести систему двустадийного конвергентного роста [22]. Сюда же можно отнести систему двойного экспоненциального роста [23] и “SYNDROME” [24] Moore с коллегами, как результат направленных усилий по выработке новых синтетических подходов. И все же говорить о выходе за рамки основных схем не приходится. Означает ли это принципиальную невозможность? По-видимому, нет; чисто теоретически можно себе представить варианты сборки дендримеров, формально не относящихся ни к одной из двух основных схем. Рассмотрим, например, схему, которую можно условно назвать фрактальной. В данном случае в качестве исходного разветвляющего центра будет использован звездообразный полимер, на лучах которого будет генерироваться постоянно увеличивающееся число разветвляющихся звеньев в строгом соответствии с выбранными пропорциями. В отличие от двух известных схем, фрактальная схема развивается как бы внутримолекулярно, при этом конечные линейные размеры определены с самого начала, а от генерации к генерации все глубже прорисовываются детали:



То, что дальнейшие поиски в указанном направлении перспективны, можно проиллюстрировать схемой, которая, конечно, является уникальной [25], при всей близости идеологии к конвергентной технике:



В целом же, несмотря на достаточно принципиальные различия, схемы так или иначе многостадийны, трудоемки и по своим возможностям достаточно близки. Например, традиционно считается, что достоинством дивергентных схем является высокая функциональность в поверхностном слое, однако совершенно очевидно, что существует возможность функционализировать

периферию дендримера и после конвергентной сборки [22, 26–28]. Точно так же дело обстоит и с конвергентным вариантом: его основным достоинством является возможность синтезировать монодендроны – идеальные строительные блоки для капсулирования конкретного центра внутри дендритной структуры. Тем не менее, легко видеть, что дивергентная схема по части синтеза мо-

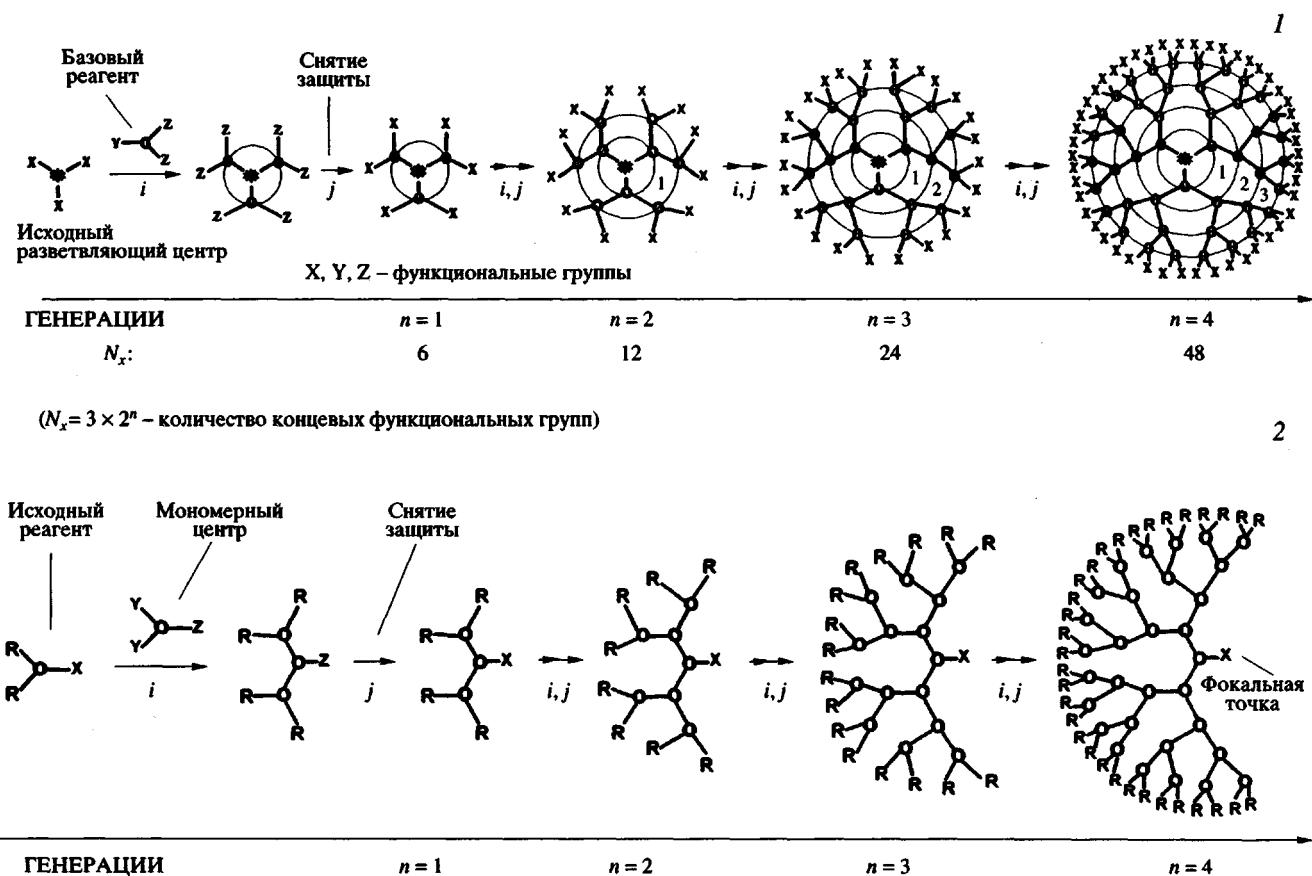
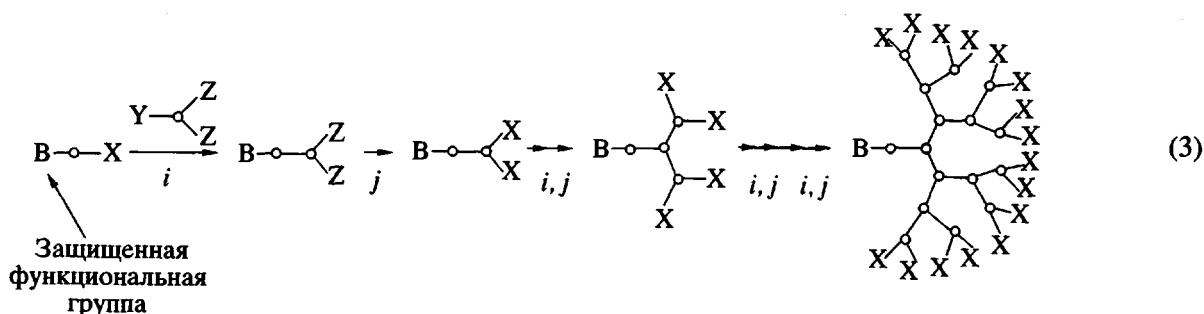


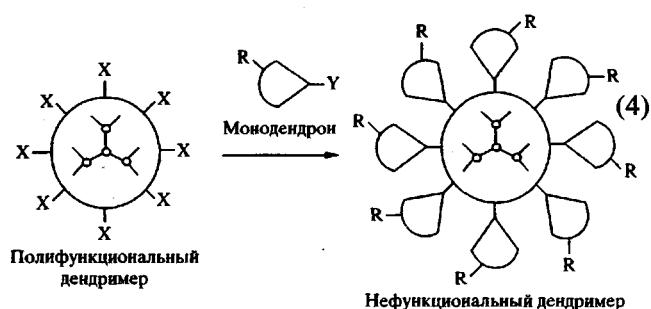
Рис. 1. Дивергентная (1) и конвергентная (2) схемы синтеза дендримеров.

нодендронов не уступает конвергентной, если заранее позаботиться о скрытой функциональнос-

ти в центре. Этот вариант проиллюстрирован на схеме:



Таким образом, основные синтетические схемы достаточно гибки и удовлетворяют современные потребности молекулярного дизайна в этой области. Эффективны и комбинации обеих схем, особенно когда речь идет о синтезе дендримеров большого размера. В работе [29] осуществлен раздельный синтез разветвляющего центра по дивергентной схеме, монодендронов по конвергентной и, наконец, окончательная сборка, проиллюстрированная в общем виде ниже.

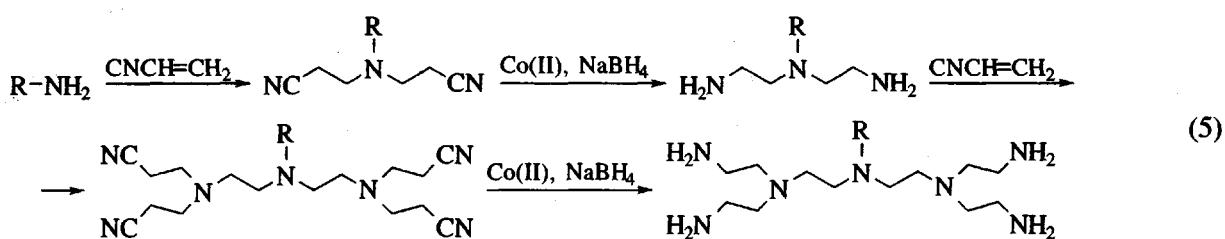


Другими словами, дело не столько в уникальности схем, сколько в том, что возникшая на их

основе своеобразная синтетическая среда обеспечивает решение большинства проблем по синтезу дендритных полимеров на любой вкус.

ХИМИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО СКЕЛЕТА ДЕНДРИМЕРОВ

Есть, однако, важная деталь в обсуждаемых схемах, которая будет еще долгое время оставаться актуальной, – это поиск эффективной химической техники. К химическим реакциям, входящим в основной цикл рост–снятие защиты, предъявляются очень простые, но очень жесткие требования – нужна полная однозначность, полная конверсия и, конечно, простота. Последнее обстоятельство зачастую оказывается важнейшим. Широко известно, например, что один из пионеров химии дендримеров споткнулся на старте этого направления как раз из-за неполной конверсии функциональных групп в очень рациональной химической схеме [30]



В последствии эта схема была оптимизирована в приложении к химии дендримеров и формаль-

но очень близка к идеальной: нет выделения низкомолекулярных продуктов, полная конвер-

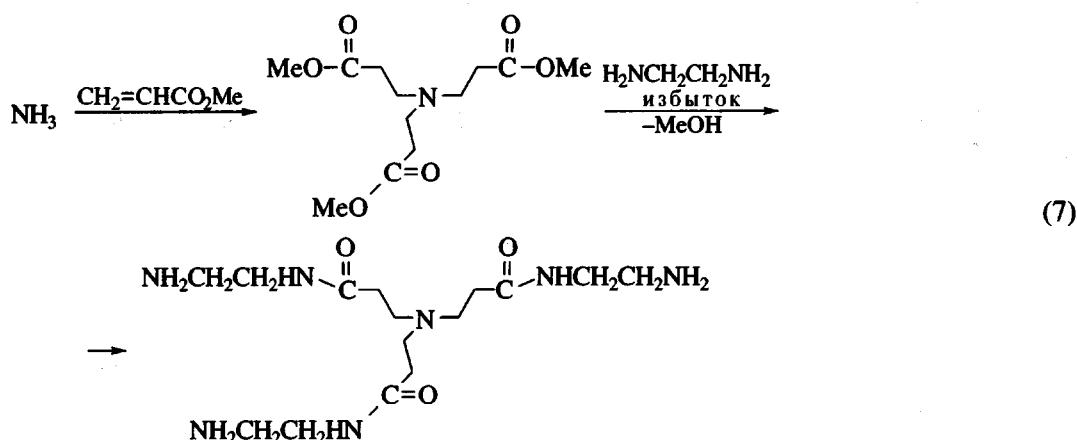
сия функциональных групп, доступные реагенты. Не случайно авторы заявили о готовности

производства дендримеров в больших масштабах:



Таким образом, спустя несколько лет было показано, что соблюдение требований к идеально-му химическому процессу синтеза дендримеров возможно, но простота и селективность отдельных стадий могут быть, конечно, улучшены [31].

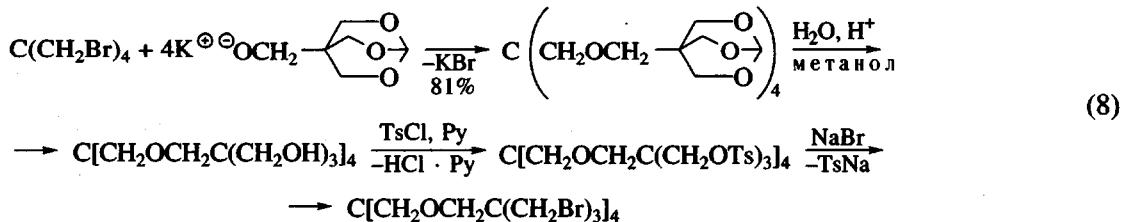
Интересно отметить, что пока предыдущие схемы доводились до совершенства, значительно менее элегантная схема, приведенная ниже, уверенно заняла господствующее положение, прежде всего благодаря своей простоте [32]



Огромные (50–150-кратные, а на последующих стадиях и более высокие) избытки этилендиамина, необходимые для полного подавления возможного взаимодействия второй аминогруппы этилендиамина, лишь на первый взгляд кажутся чем-то из ряда вон выходящим. Практика показала, что несмотря на появление большого количества новых синтетических схем, “избыточная” уверенно конкурирует со своими более элегантными, но более сложными аналогами. В подтверждение этого достаточно вспомнить, что именно по “избыточной” схеме синтезированы большинство объ-

ектов, особенно высоких генераций, на которых выполнена основная масса исследований свойств дендримеров [33].

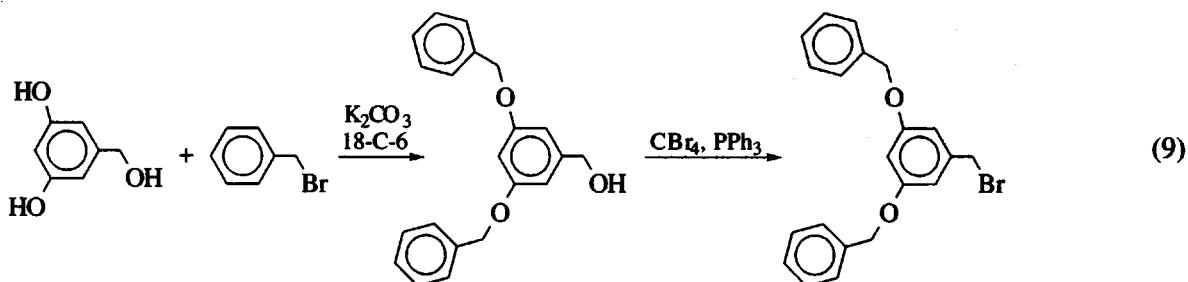
То, что простота и доступность реагентов – одно из важнейших достоинств схем синтеза дендримеров, можно хорошо проиллюстрировать на огромном количестве примеров, в которых новая химическая техника демонстрировалась на примере синтеза 1–3 генераций, а потом благополучно забывалась, не выдержав конкуренции с более простыми синтетическими подходами:



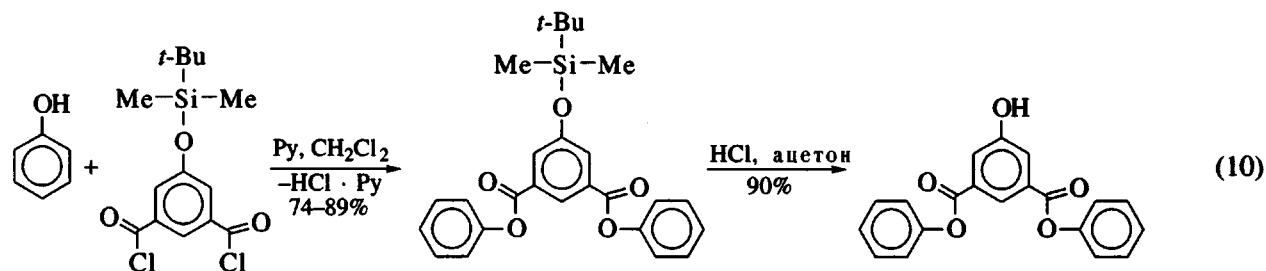
Весьма оригинальным было использование трициклического эфира в качестве основного реагента [34]. Несмотря на многоступенчатость, схема интересна тем, что после присоединения трициклического эфира дендример практически нефункционален и в то же время способен к дальнейшим превращениям за счет реакции раскрытия цикла. “Ахиллесовой пятой” этой схемы, по-видимому, оказалось сильное межмолекулярное взаимодействие

на стадии превращения трициклических структур в полигидроксильные соединения, способные образовывать прочную физическую сетку водородных связей. Вместе с тем, перспективы использованного реагента для получения полигидроксильно производных очень высоки.

Простая и проверенная химия ароматических полиэфиров была положена в основу конвергентных схем синтеза дендримеров [35]

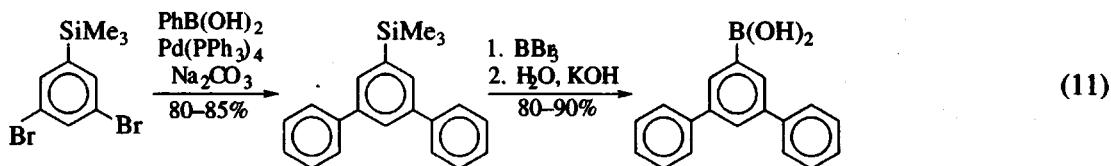


Аналогичный подход, но на примере сложноэфирных ароматических соединений был реализован в работах [36, 37]:



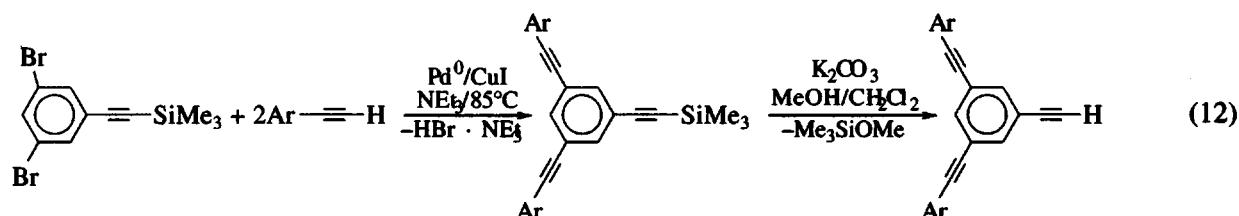
Для примера “чистых” ароматических схем можно представить процесс с использованием три-

метилсилильной группы в качестве уходящего заместителя в ароматическом ядре [38]

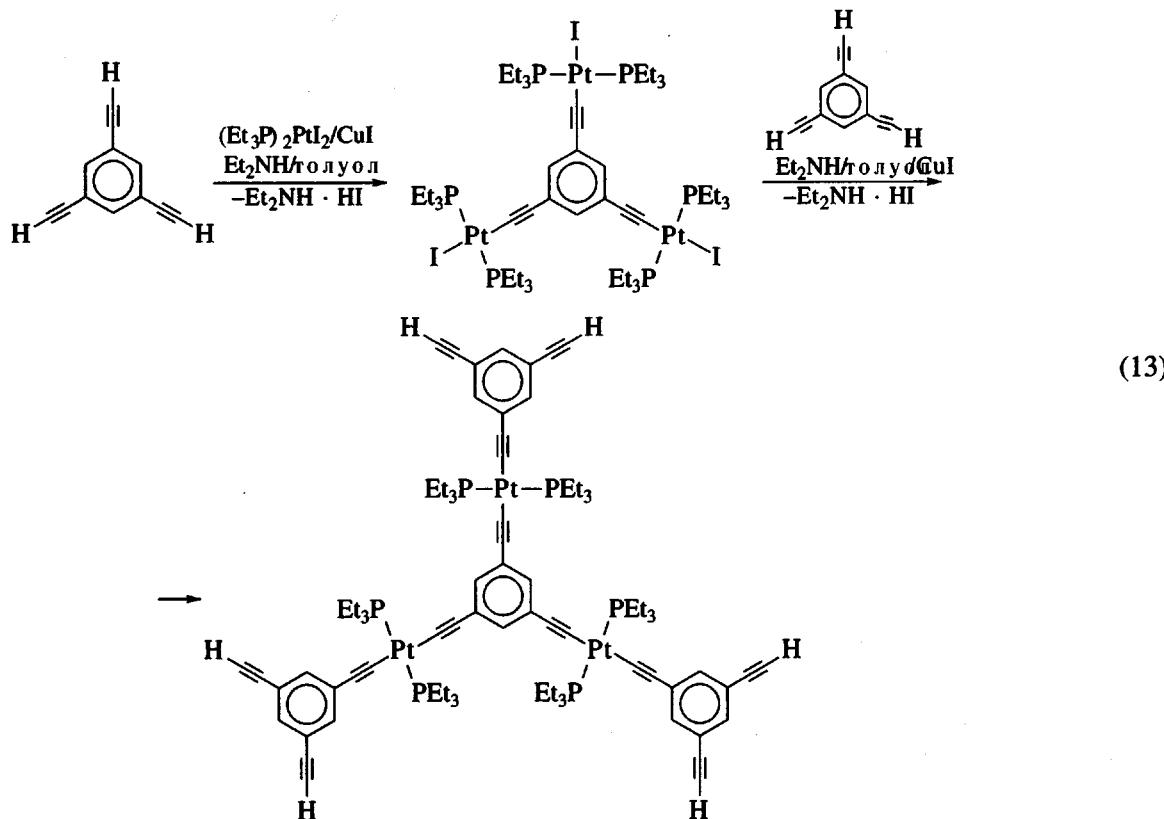


Наконец, как более сложный этап эволюции в этом ряду, можно представить схему синтеза фениленациленовых дендримеров. При всей кажущейся сложности подобных схем многочисленные модификации ацетиленфениленовых денди-

меров, синтезированных за последние 10 лет, служат доказательством их работоспособности, а учитывая специфические фотофизические свойства синтезированных дендримеров, и большой перспективности [39]:

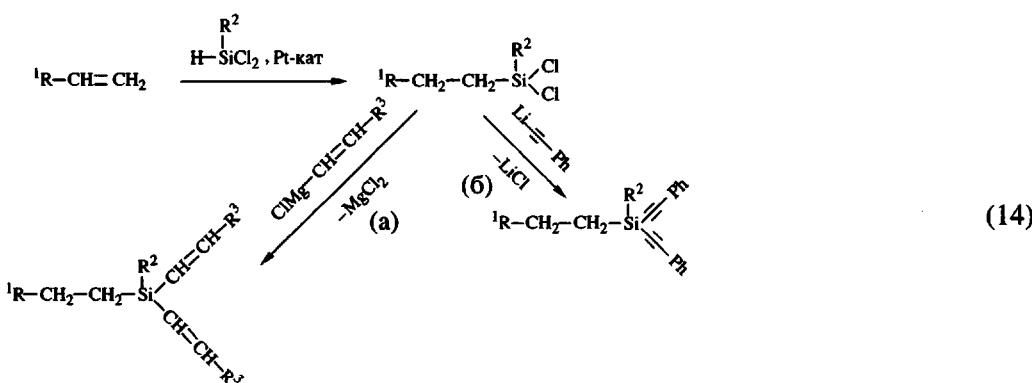


Для исследователей, не связанных напрямую с химией фениленацетиленовых соединений, может показаться удивительной и большая гибкость этой схемы.



Внедрение платиновых мостиков (схема (13)) в фениленацетиленовый молекулярный скелет [40] представляет собой очень яркое и весомое подтверждение большого потенциала дальнейших химических модификаций в этой области.

Химически близкий к совершенству цикл наращивания слоя на основе гидросилилирования и магнийорганического синтеза замечателен тем, что обе составляющие цикла приводят к наращиванию молекулярного скелета (схема (14а)).

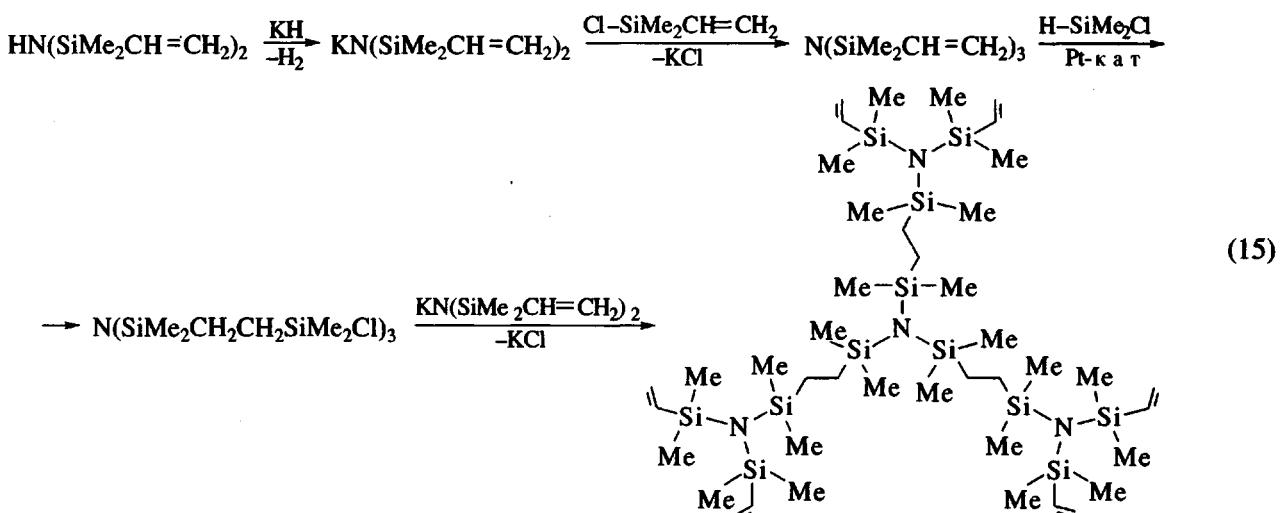


Благодаря этой важной особенности схемы, основанные на этой паре реакций, получили, возможно, наибольшее распространение [41, 42].

Сложный катализ гидросилилирования и необходимость отделения осадка хлористого магния представляют собой технологические издержки, ко-

торыми исследователи вынуждены платить на каждом этапе. Появившаяся в последнее время модификация с заменой магнийорганического реагента на литиевое производное фенилацетилена (схема (14б)), как будет показано далее, существенно расширяет синтетические возможности самой схемы и коренным образом меняет химическую

природу молекулярного скелета [43]. Еще одной очень оригинальной модификацией простейшего цикла наращивания молекулярной структуры на основе реакции полиприсоединения является подход, в котором в качестве металлоорганического производного использовали бис-силилзамещенный амид калия [44]

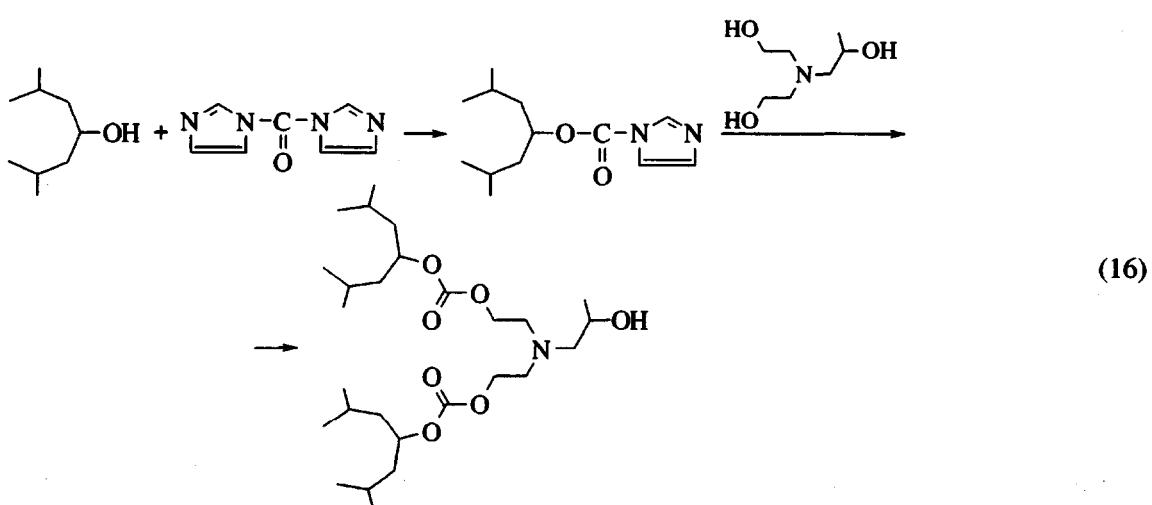


Главным достоинством приведенной схемы является введение трисилилзамещенных атомов азота в молекулярный скелет. Стабильные в обычных условиях, такие дендримеры способны легко разлагаться под действием кислот, что может быть весьма существенным в целом ряде применений.

В этой связи следует отметить, что оценивая достоинства и недостатки химической техники, выбранной для синтеза дендримеров, необходимо принимать во внимание и скрытые функциональные возможности формируемого скелета, о сути

которых будет сказано подробнее в последующих разделах.

Примером совершенно иного рода мы намерены завершить иллюстрацию многообразия синтетических подходов в области формирования молекулярного каркаса дендримеров. На приведенной ниже схеме достигается очень высокая селективность процессов формирования дендримера за счет использования тонких различий в реакционной способности первичных и вторичных спиртов в реакции с 1,1-карбонилдиimidозолом [45]



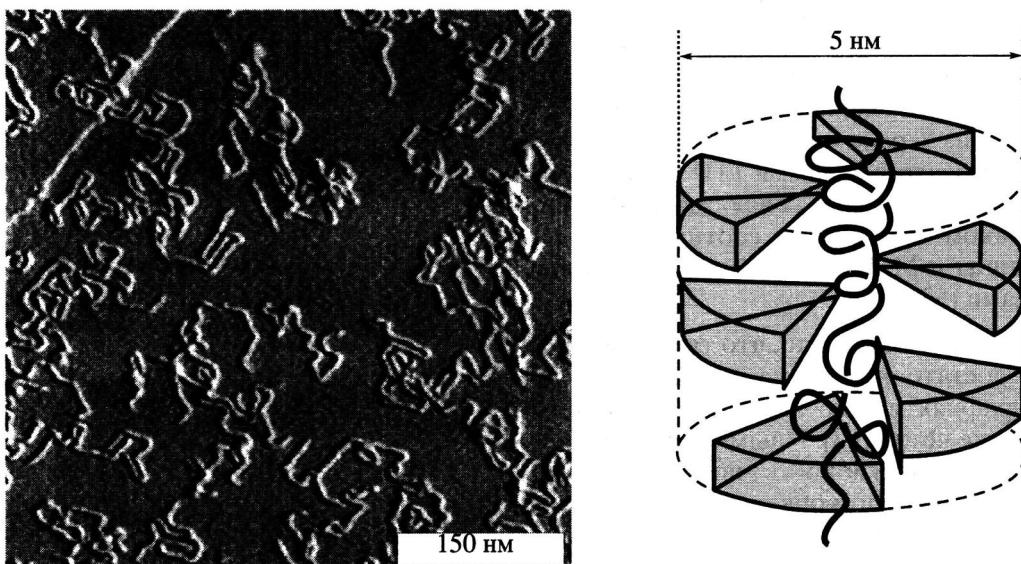


Рис. 2. Микрофотография (АСМ) отдельных макромолекул полистирола, замещенного монодендронами [40].

Не формирование полиамидного скелета дендримера являлось главной целью авторов, а разработка простейшего цикла наращивания структуры, отличающегося высокой селективностью. Последнее обстоятельство может значительно упростить производство дендримеров.

Таким образом, прослеживаются две основные тенденции в области создания эффективной химической техники формирования молекулярной структуры дендримеров.

1. Качественное расширение структурных элементов, образующих молекулярный каркас. Это позволяет не только варьировать физические свойства полимеров данного класса, но и наделять скелетную часть структуры дополнительными функциями, будь то комплексообразование, способность к дальнейшим превращениям или способность реагировать на определенные физические воздействия.

2. Всемерное упрощение цикла наращивания молекулярной структуры и повышение его селективности. Это, как отмечалось выше, служит залогом большей доступности дендримеров для разнообразных практических применений, поскольку в конечном счете позволит отказаться от дорогостоящих операций при очистке и выделении дендримеров, на которые приходится значительная часть затрат на их производство.

СИНТЕЗ ДЕНДРИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

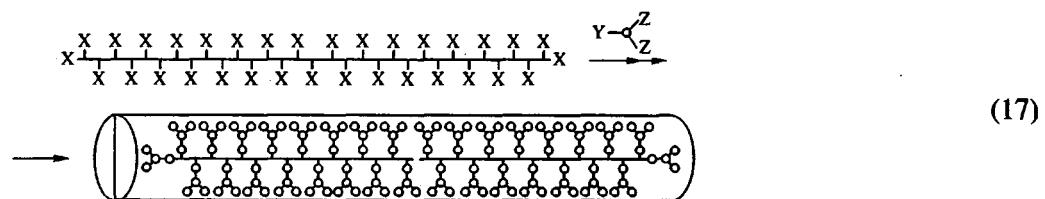
Интерес к синтезу дендримеров с несферической формой частиц вполне логичен и закономерен. Сделав шаг к получению полимерных молекул-частиц трехмерной формы, было очень заманчиво оценить возможность управления формой макромолекул в более широких пределах. Несмотря на то, что проблема синтеза дендримеров цилиндрической формы обсуждается довольно давно, реально в качестве направления эта тенденция сформировалась в последние два–три года после серий работ Percses [46–48] и Schluter [49–51] с соавторами. Визуализация цилиндрических молекул методами атомно-силовой (АСМ) микроскопии [48, 52, 53] позволила не только наглядно продемонстрировать достижения в области синтеза подобных объектов, но и оказала мощное стимулирующее воздействие на исследования в этой области. На рис. 2 представлена микрофотография (АСМ) отдельных макромолекул ПС, замещенного монодендронами и схематическое представление об организации отдельной молекулы [52]. Это одна из многих опубликованных в последнее время микрофотографий цилиндрических молекул, полученных полимеризацией монодендронов, содержащих двойную связь в фокальной точке. С появлением таких данных стали очевидны не только линейные размеры цилиндрических моле-

кул, что само по себе нетривиально, но и многие их особенности. Точность измерений была такой, что молекулярно-массовое распределение, полученное путем подсчета количества молекул и измерения их длины на экране компьютера, достаточно точно коррелировало с данными ГПХ. Появилась возможность даже оценивать конформацию основной цепи в таком цилиндре по соотношению измеренной длины и ММ, определенной независимыми методами [53].

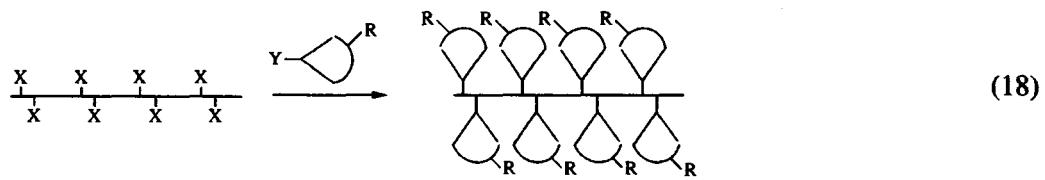
Эти исследования показали, что такие цилиндры все еще достаточно гибкие образования: на микрофотографиях можно явственно различать и зигзаги, и даже петли [53]. Иными словами, очевидна определенная гибкость цилиндрических молекул, полученных по конвергентной схеме, и мы еще вернемся к этому вопросу при анализе синтетических схем.

В целом переход к цилиндрическим системам дендримеров оказался своеобразным переходом из количества в качество. Действительно, никаких принципиально новых синтетических подходов по сравнению с рассмотренными в предыдущем разделе, предложено не было, но переход к существенно большим размерам позволил получить много качественно новой информации о свойствах макромолекул очень наглядно и без больших временных затрат.

Конвергентный и дивергентный методы, описанные выше, в полной мере применимы к синтезу цилиндрических дендримеров. Синтез стержнеобразных дендримеров с использованием классического дивергентного подхода осуществлялся по схеме



Стержнеобразные дендримеры получали с использованием монодендронов по конвергентной схеме



Однако, в приложении к синтезу цилиндрических дендримеров, присоединить монодендроны к линейному многофункциональному центру гораздо легче, чем последовательно наращивать структуру от линейного разветвляющего центра к периферии. При конвергентном подходе структура синтеза сохраняется такой же, как и для сферических дендримеров, и лишь на завершающей стадии появляются отличия в виде иного разветвляющего центра.

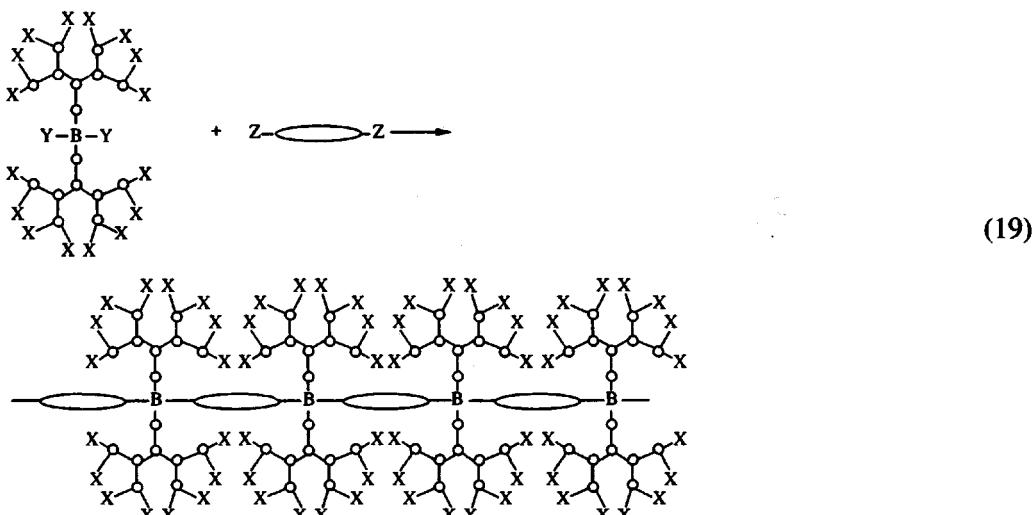
Для дивергентной схемы сложности начинаются с самого начала, ведь в отличие от старта из точечного центра, при котором схема предполагает сложности в контроле за многочисленными функциональными группами лишь при переходе к высоким генерациям, при использовании линейного разветвляющего центра уже после одной–двух генераций придется оперировать очень большим количеством функциональных групп. Тем не менее, у дивергентной схемы в приложении к синте-

зу цилиндрических макромолекул есть и очень важные преимущества. Достаточно очевидно, что получить плотный цилиндр по конвергентной схеме сложно, поскольку сама схема предполагает наличие значительного пространства для процесса прививки монодендронов к разветвляющему центру. По завершении синтеза эта свобода обеспечит значительную гибкость всему образованию, что мы и наблюдаем на опубликованных в работах [46–54] микрофотографиях. При дивергентном подходе в конце концов можно добиться жесткости, необходимой для получения макромолекул совершенной цилиндрической формы.

Возможно, однако, что для цилиндрических дендримеров наибольшие перспективы имеет метод самоорганизации основной цепи, аналогичный формированию колончатых мезофаз. Достаточно принципиальное отличие заключается в наличии химического взаимодействия отдельных

функциональных колец – “гантелей”, которое и закрепляет нужную ориентацию объекта и обеспечивает дальнейший рост цепи. Ниже приведена

схема получения цилиндрических дендримеров, исходя из бифункциональных гантелевидных би-дендронов:



В качестве реальной иллюстрации может быть использован процесс, реализованный Schlüter [55]. В работе не просто химически объединены отдельные секции – “гантели”, но и благодаря амфи菲尔ной природе обеспечена их одинаковая ориентация.

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕНДРИМЕРОВ

Рассматривая важнейшие тенденции химии дендримеров, нельзя не остановиться на проблемах их идентификации. С самого начала развития данного направления проблема анализа синтезированных образцов была в центре внимания [1, 4, 5]. Прежде всего это было связано с переходом на новый уровень контроля за структурой дендримера по сравнению с подходами и методами, принятыми в полимерной химии. Было очевидно, что большинство методов, с успехом работающих для классических полимерных объектов, недостаточно точны, чтобы измерять характеристики дендримеров. Так, несмотря на то, что данные элементного анализа, ПМР-спектроскопии и ГПХ чувствительны и достаточно адекватно описывают полимерный объект, в приложении к дендримерам их оказывается уже недостаточно. Если представить, например, что окислялась одна из, скажем, 96 двойных связей из состава дендримера (это довольно среднее значение функциональных групп в дендримере небольшого размера), то при

этом гидродинамический радиус молекулы не изменится, а большинство других показателей окажется в пределах чувствительности метода. Как нельзя кстати оказалось появление и успешное применение для дендримеров метода MALDI-TOF (метод Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight [54, 56–58]), использование которого для исследования дендритных структур внесло, пожалуй, решающий вклад в признание этого направления полимерным сообществом. И если метод не стал пока универсальным при идентификации дендримеров, то только потому, что применим безоговорочно не к любым дендримерам [56, 59]; в каждом конкретном случае метод требует большой подготовительной работы по подбору подходящей матрицы и особенностей ионизации. Вместе с тем, уже первые результаты применения метода для исследования дендримеров подтвердили, что буквальное соответствие рассчитанной и полученной ММ для макромолекул этого типа принципиально возможно и достижимо [60, 61].

Если проблемы с идентификацией молекулярной структуры в основном решены, хотя и нуждаются в постоянном развитии, то представления о дендримерах как молекулярных частицах все еще достаточно противоречивы. С одной стороны, многочисленные химические эксперименты, проведенные во внутренней сфере дендримеров [62, 63], блестящие примеры молекулярного капсулирования [64] убеждают нас в проницаемости дендритной структуры для низкомолекулярных веществ, а в

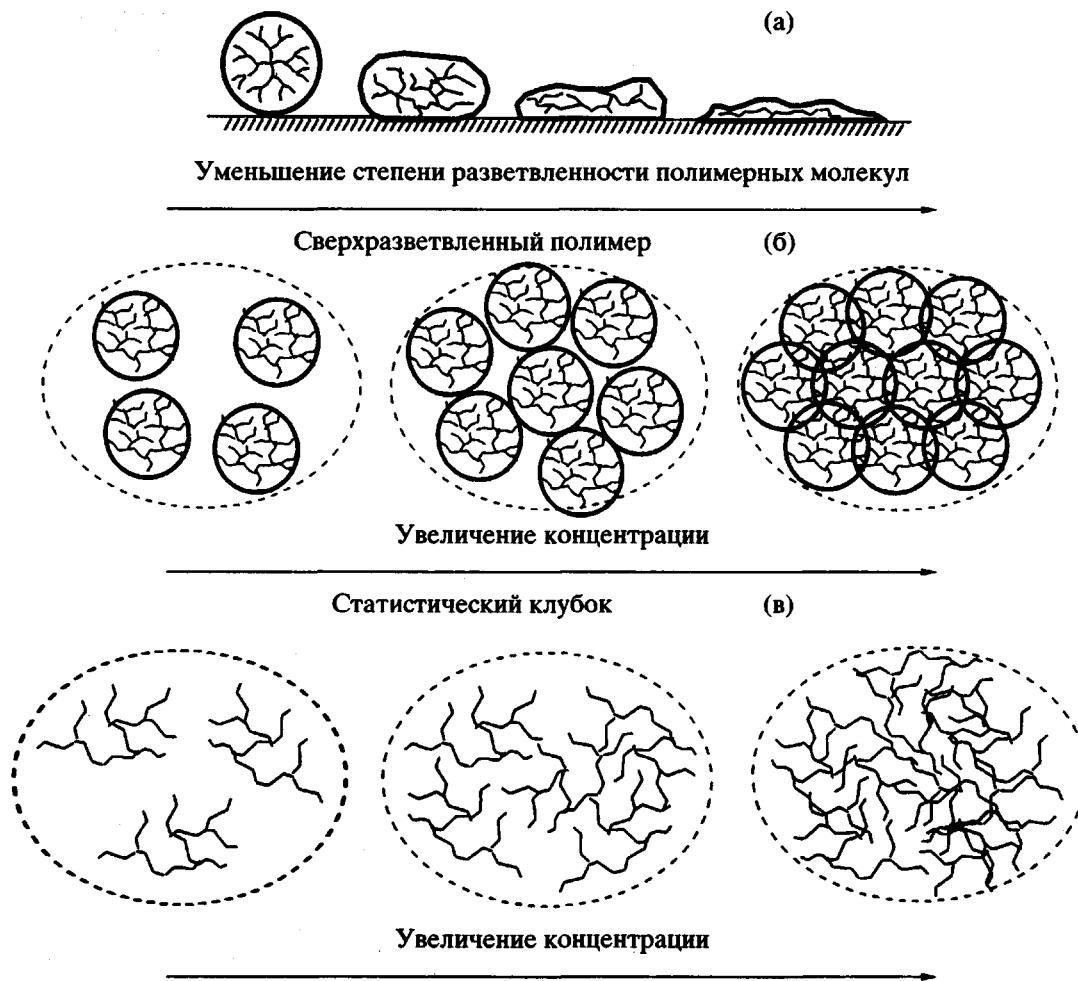


Рис. 3. Представления о поведении разветвленных макромолекул на поверхности и в растворах. Пояснения в тексте.

отдельных случаях даже для полимеров [65]. С другой стороны, данные вполне объективных физических измерений свидетельствуют о сплошности дендримеров, отсутствии в них каких-либо полостей [66, 67]. В этой связи обычно говорят о том, что эксперименты проводились на различных объектах, и таким образом обе стороны правы. Однако разница, по-видимому, не только в различных объектах, но и в значительной степени в аксиоматических началах использованных методов, которые нуждаются в дальнейшем уточнении. Речь идет о понятиях “плотный шар”, “проницаемый клубок” и ряде других, которыми оперируют различные физические методы.

Хорошим примером того, как преодолеваются противоречия между различными представлениями, может быть вопрос о взаимной непроницаемости молекулярных глобул, казавшийся доста-

точно очевидным изначально, но который был снят только после серии тщательных реологических экспериментов, подтвердивших такие предположения [68–71].

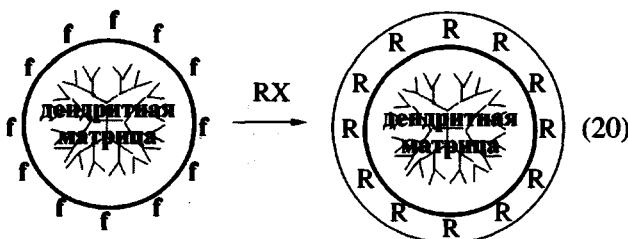
На рис. 3 схематически продемонстрированы представления о поведении разветвленных макромолекул (от слабо разветвленных до дендримеров) на поверхности и в растворах. Показана, в частности, зависимость жесткости формы от геометрических параметров молекулярной структуры (а), аналогично меняется способность “держать форму” при уменьшении номера генерации. Ниже сопоставлено поведение молекулярных образований по мере повышения концентрации в растворе, для классических полимеров (статистических клубков) (в) и дендримеров (б). Именно эта особенность (отсутствие взаимопроникнове-

ния) доказана и подтверждена цитированными выше работами.

Очень специфическую информацию о молекулярной структуре дендримеров дает изучение кинетики тушения флуоресценции [72–76]. С одной стороны, применение данного метода требует большой подготовительной работы: введения флуоресцентных меток в состав структуры дендримера, подбора тушителя, условий тушения и т.д. С другой стороны, информация, которая получается при этом, очень своеобразна и уникальна, поскольку речь фактически идет об измерении проницаемости молекулярной структуры для молекул разного размера. Ценность получаемых данных существенно возрастает с увеличением количества подобных результатов для дендримеров различных классов. Учитывая повышение интереса к фотофизическими эффектам, реализующимся с использованием изолированных флуоресцентных центров, которое уже привело к значительному росту систем, пригодных для проведения экспериментов по изучению кинетики тушения [77–82], значение этого подхода в оценке плотности молекулярной структуры будет, по-видимому, постоянно увеличиваться.

ХИМИЯ ВНЕШНЕЙ СФЕРЫ ДЕНДРИМЕРОВ

Буквально сразу после разработки первых синтетических схем начались исследования по влиянию природы внешнего слоя молекул дендримеров на их свойства. Логика этих исследований была проста и понятна: внешний слой представляет собой не только, по крайней мере, половину молекулярной структуры, но и ее часть, определяющую межмолекулярные взаимодействия в системе. Таким образом, задолго до получения объективных данных об отсутствии взаимопроникновения молекул дендримеров, эта идея владела умами исследователей. Трудно перечислить все многообразные производные дендримеров, которые были синтезированы с использованием функциональной периферии макромолекул такого типа



Здесь и целые семейства ЖК-дендримеров [83–87], и "шугарболы" [88–90], и дендримеры с фторированной поверхностью [91, 92], и большие группы металлоорганических производных от ферроценов до платиновых комплексов [93–101]. Таблица 1 иллюстрирует популярность работ в области химии внешней сферы дендримеров. Учитывая тот факт, что привести многочисленные примеры в виде конкретных формул и схем не представляется возможным, необходимые иллюстрации приведены в виде табличного дополнения к одной общей схеме (20).

Таким же образом проиллюстрированы работы по изоляции реакционных центров (табл. 2).

Необходимо отметить наличие двух движущих сил в развитии этого направления – использование дендримеров как полифункциональных молекул – матриц для иммобилизации различных химических объектов; использование дендримеров как классических систем ядро–оболочка для создания организованных слоев определенной химической природы.

Несмотря на то, что сейчас оба эти направления развиваются одновременно без особой дифференциации, реальные перспективы практического применения имеет лишь второе. В первом случае дендримеры, сыграв свою роль удобных моделей, постепенно уступят свое место сверхразветвленным полимерам – существенно более дешевым высокофункциональным молекулярным матрицам.

ХИМИЯ ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ ДЕНДРИМЕРОВ

Если использование внешней сферы – своего рода прерогатива дивергентных дендримеров (существуют и обратные примеры, но крайне немногочисленные [26, 27]), то там, где дело касается химии внутренней сферы и особенно изоляции реакционных центров, конвергентная схема вне конкуренции. Так, например, работы по синтезу дендримеров с атомами европия или эрбия в качестве разветвляющих центров [80, 118] именно потому так просты и естественны, что при этом эксплуатируются основные свойства монодендронов. Ниже изображена схема капсулирования раз-

Таблица 1. Примеры различных вариантов внешней сферы дендримеров

R	Природа дендритной матрицы и номер генерации
	Карбоксилановый дендример G0, G1, G2 [91]
	Амфифильный полипропилениминный дендример, G0-G4 [84]
	PAMAM-дендример, G5 [102]
	Амфифильный полипропилениминный дендример, G0-G4 [85]
	PAMAM-дендример, G3 [93]
	PAMAM-дендример, G5 [94]
	PAMAM-дендример, G5 [94]
	Азобензеновый фосфоросодержащий дендример, до G8 [95]

Таблица 1. Продолжение

R	Природа дендритной матрицы и номер генерации
	Полибензилоксиэфирный дендример, G3 и G4 [103]
	Алифатический полиефирный дендример [26]
	Фосфорорганический дендример [96]
	Азобензеновый диполярный дендример, до G3 [104]
	Фосфорорганический дендример, до G7 [105]
	Амфи菲尔ный полипропилениминный дендример, до G4 [106]
	Карбосилановый дендример, до G4 [107]
	Ароматический полиефирный дендример, G2 [108]
	Силоксановый дендример, G2 [83]
	Карбосилановый дендример, G3 [109]
	Карбосилановый дендример, G4 [86]

Таблица 1. Продолжение

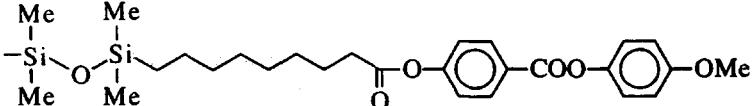
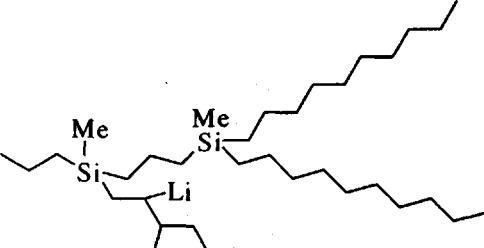
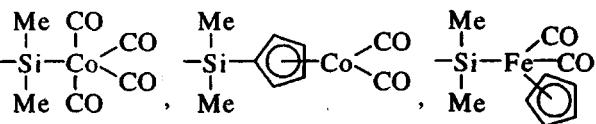
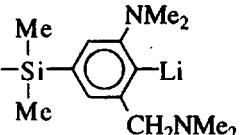
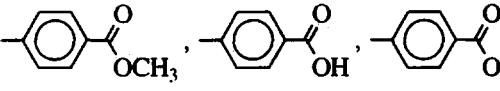
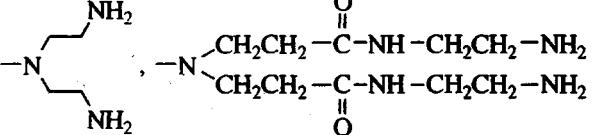
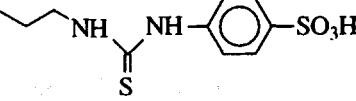
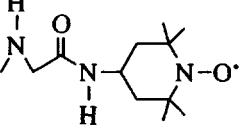
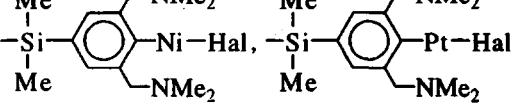
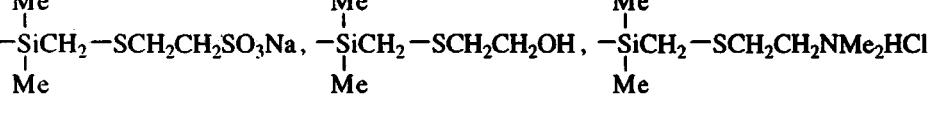
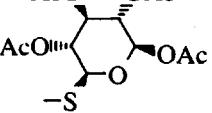
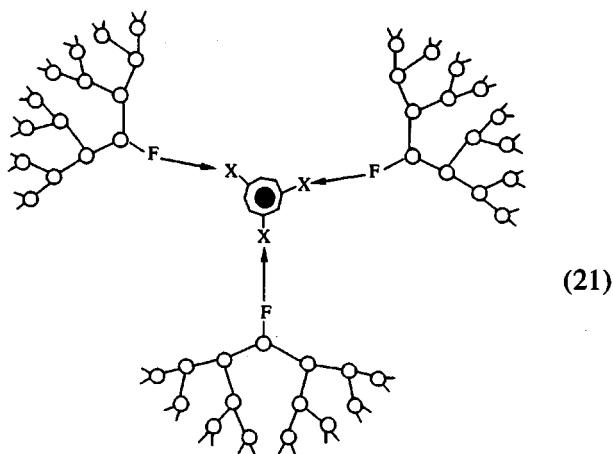
R	Природа дендритной матрицы и номер генерации
	Карбосилановый дендример, G1 [87]
	Карбосилановый дендример, G3 [97]
	Карбосилановый дендример, G1 [98]
	Карбосилановый дендример, G1 [99]
	Ароматический полиэфирный дендример, G4 [28]
	Полипропениминный дендример G1, G3 [110]
	Полисульфонатный дендример, G3 [111]
	PAMAM-дендример, G2, G6 [112]
	Карбосилановый дендример, G1 [100]
	Карбосилановый дендример, G2 [113]
	Полиакрилатный дендример, G2 [90]

Таблица 1. Окончание

R	Природа дендритной матрицы и номер генерации
	PAMAM-дендример, G0–G3 [88]
	Полиамидный дендример, G2 [89]
	Пропилениминный дендример, G1, G3 [98]

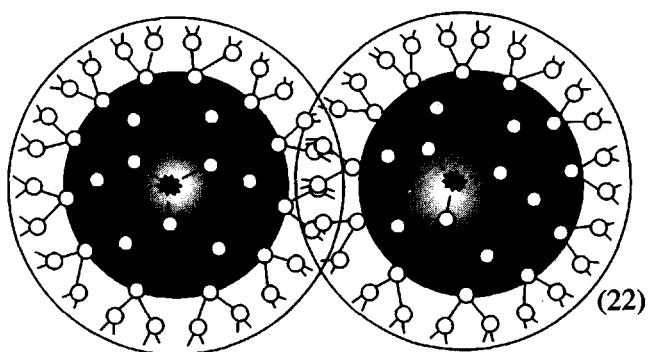
личных химических центров с помощью функциональных монодендронов:



В табл. 2 приведены примеры изоляции реакционных центров различной природы с использованием монодендронов.

Проблемы использования внутренней сферы дендримеров на самом деле существенно шире изоляции реакционного центра. Химия внутренней сферы, возможно, как раз то уникальное явление, то главное новое качество новых макромолекул, которое ищут с момента появления дендримеров, руководствуясь тем, что новая организация структуры полимеров должна привести к появлению новых необычных свойств. Само понятие "внутренняя структура" нуждалось в более строгом уточнении и в конце концов было определено на экспериментальной основе как часть молекулярной структуры, не принимающая участия в межмолекулярных (междендримерных) контактах. В качестве своеобразного индикатора были ис-

пользованы гидроксильные группы у атомов кремния. Высокая реакционная способность гидроксильных групп позволяла рассчитывать на на-глядную "фиксацию" как внутри-, так и межмолекулярных контактов. Расстояние гидроксильных групп от центрального разветвляющего центра оказалось ключевым фактором, определяющим наличие или отсутствие межмолекулярных связей. Были продемонстрированы оба варианта; в частности, было показано, что если гидроксильные группы способны взаимодействовать, то это легко детектируется как по данным ГПХ, так и чисто визуально; если конверсия межмолекулярных (междендримерных) реакций велика – в этом случае система образует химическую сеть. На приведенной ниже схеме показано, какая часть молекулярной структуры может рассматриваться как внутренняя.



Учитывая, что молекулярная структура проницаема для низкомолекулярных объектов (именно поэтому в дискуссии, приведенной выше, было правильнее говорить о междендримерных контактах, ведь при взаимодействии с низкомолекулярными

Таблица 2. Изоляции реакционных центров различной природы с использованием монодендронов

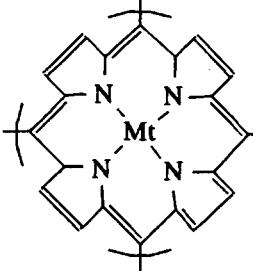
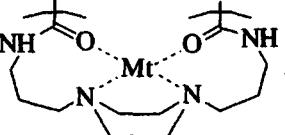
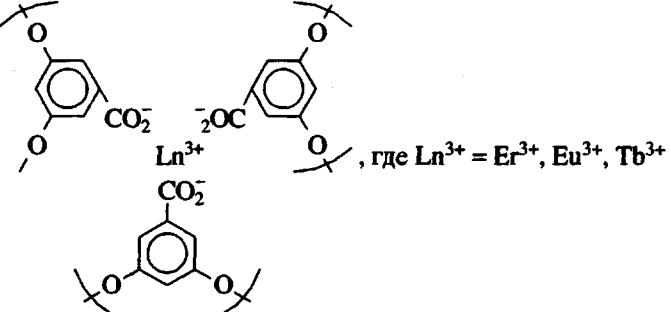
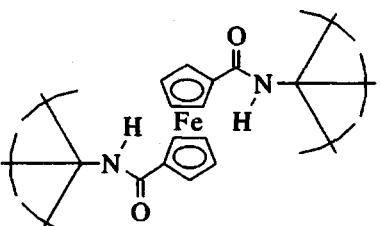
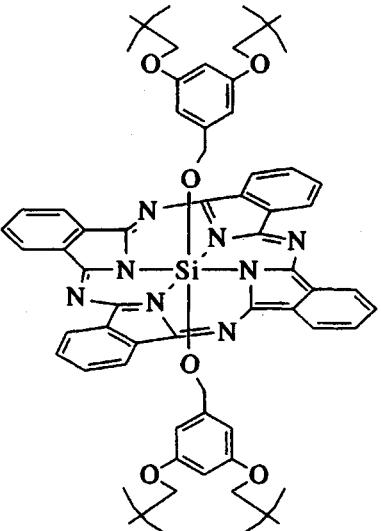
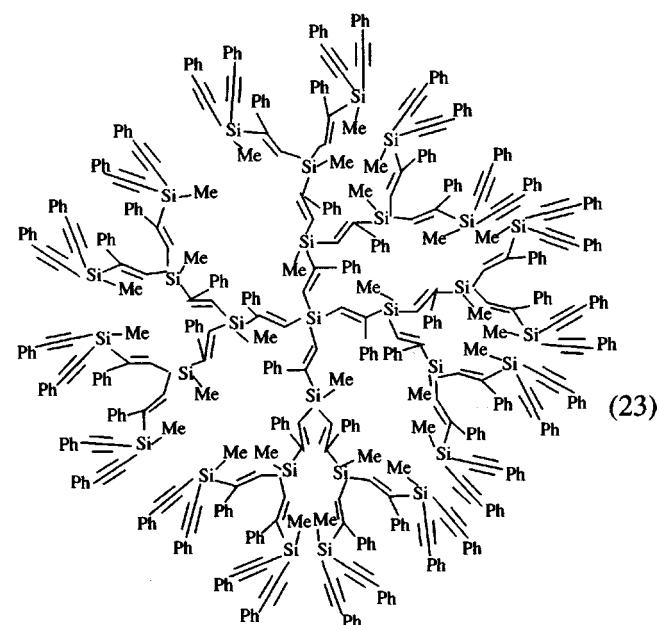
Внутренняя сфера	Тип монодендрона
	Ароматический полизифирный монодендрон [114, 115, 117]
	Полиамидный монодендрон [116]
	Ароматический монодендрон [80, 118]
	Полиамидный монодендрон [119]
	Ароматический полизифирный монодендрон [120]

Таблица 2. Окончание

Внутренняя сфера	Тип монодендрона
	Полиазобензеновый монодендрон [121]
	Ароматический полизифирный монодендрон [122]

объектами функциональности внутренней сферы вступают в межмолекулярные взаимодействия) [123], дендримеры можно рассматривать как своеобразные молекулярные мембранны, осуществляющие отбор реагентов для внутренних реакционных центров. Потратив столько усилий на конкретизацию понятия “внутренняя сфера структуры дендримера”, видимо, уместно проиллюстрировать важность этой темы. Наиболее близким к приведенным полигидроксильным производным по своей сути являются полилитиевые производные карбосиленовых дендримеров, получение которых описано в работе [124]. В этом случае внешний слой предохраняет C-Li-центры от междендримерных контактов, но не препятствует их взаимодействию с молекулами низкомолекулярных реагентов различной природы. Аналогичный прием генерации специфических центров во внутренней структуре дендримера “под защитой” внешнего слоя был использован в работах [125, 126]. Широкие возможности по химии внутренней сферы дендримеров приобретают карбосиленовые дендримеры после очень оригинальной модификации их синтеза. Использование литиевого производного фенилацетиlena в качестве основного реагента превратило скелет образующегося дендримера в исключительно перспективный объект для последующих превращений [43]. Помимо большого числа непредельных связей, пронизывающих весь молекулярный скелет, во внутренней сфере сосредоточено и большое количество фенильных групп у атомов кремния, которые при определенных условиях [127] так-

же могут рассматриваться как функциональные группы. Таким образом, приведенная структура (23) при небольшой доработке может обеспечить двухуровневую (последовательную) модификацию внутренней сферы дендримера:



Эти работы показывают, что капсулирование молекул красителя [64] было лишь пробным камнем, который вызвал огромную волну работ по использованию внутренней структуры дендримеров. Широкие возможности фосфорсодержащих дендримеров с их безграничными синтетически-

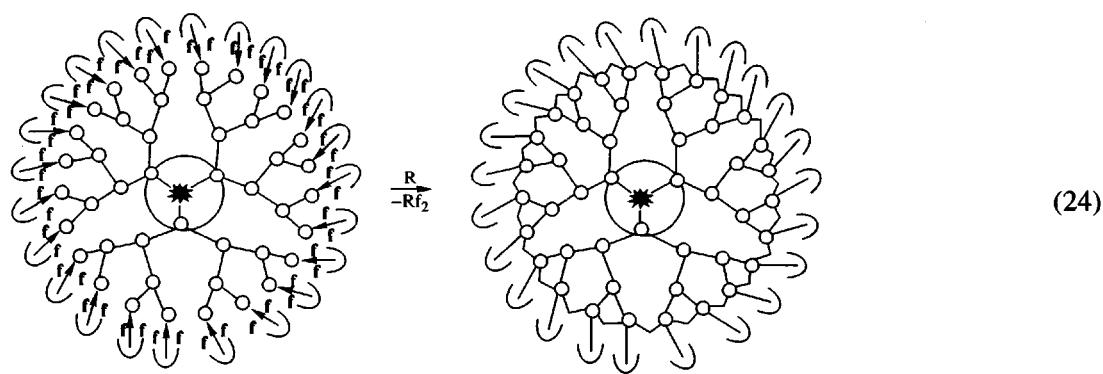
ми превращениями являются яркой, но далеко не редкой демонстрацией богатейшей химии внутренней сферы дендримеров [20, 126].

Было бы неправильным полагать, что химия внутренней сферы – прерогатива элементоорганических систем; конечно, это далеко не так. Рутинное титрование третичных атомов азота в структуре полиаминных дендримеров может выглядеть не менее эффективно [128], а в случае с использованием полимерных титрантов просто поражает воображение [65]. В качестве промежуточного вывода этого раздела можно обратить внимание на два момента: первый – любые обобщения относительно особенностей молекулярной структуры дендримеров должны делаться с большой осторожностью; второй – подбирая дендримеры с необходимыми молекулярными параметрами, можно добиться очень неожиданных эффектов.

Внутренняя структура дендримеров, помимо всего прочего, таит в себе и большие возможности перестройки молекулярной структуры денди-

мера. Функционализация внутренней структуры позволяет проводить процессы внутримолекулярной циклизации дендримеров, которые по определению ацикличны, за тем редким исключением, когда в качестве разветвляющих центров использовались циклические и полициклические разветвляющие центры [129–131], или когда циклизация носила всеобщий характер при получении плоских полифениленовых структур [132].

Приведенный пример внутримолекулярной циклизации [123] является по существу побочным продуктом исследований по демаркации внешней и внутренней сферы структуры дендримера. Достаточно очевидно, что он может, и весьма вероятно, будет иметь самостоятельное значение по ряду причин, и прежде всего потому, что внутримолекулярное циклообразование может сделать структуру дендримера более жесткой, а кроме того, этот процесс изменит и проницаемость структуры дендримера. На схеме представлена внутримолекулярная циклизация дендримера:



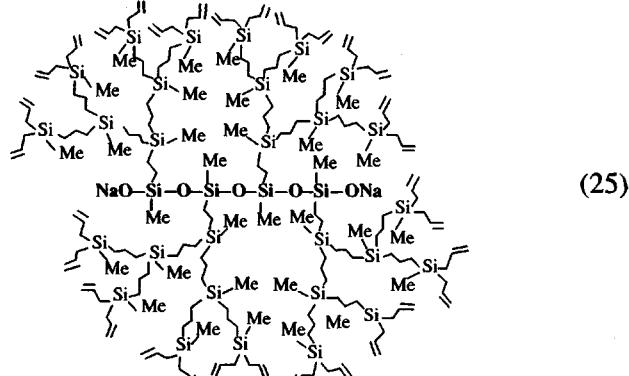
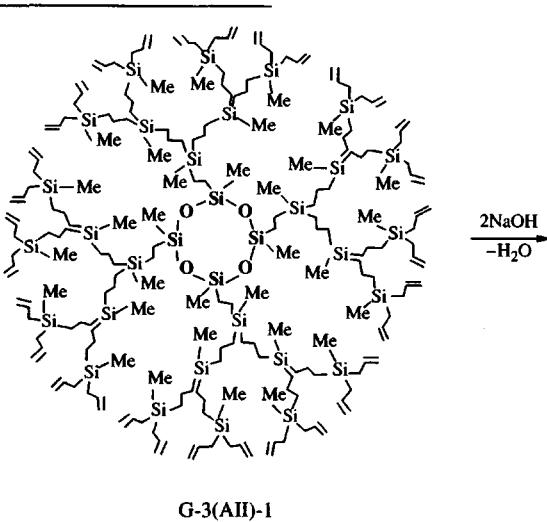
Учитывая, что такие изменения можно провести направленно и в нужный момент, это позволяет рассматривать внутримолекулярное циклообразование как достаточно интересное направление исследований. Блестящей иллюстрацией значения перспектив управляемого внутримолекулярного циклообразования в дендримерах является работа [133]. Пользуясь реакцией метатезисного циклообразования, авторы “набросили сетку на дендример”, связав функциональные группы поверхностного слоя между собой. После этого были разрушены химические связи отдельных дендронов с разветвляющим центром, а сам он был удален из внутренней сферы. Строение циклической поверхности такого дендримера нуждается в дополнительном изучении, но сам достигнутый результат по удалению разветвляюще-

го центра при сохранении молекулярного остова дендримера подтвержден надежно и однозначно самыми современными методами идентификации структуры, размеров и величины молекулярной массы дендримера последовательно на всех этапах описанных превращений.

Возвращаясь к использованию циклических разветвляющих центров, нужно отметить, что оно, как правило, несло определенной смысловой нагрузки за исключением увеличения функциональностей разветвляющего центра и демонстрации неограниченных возможностей по их выбору. При более внимательном рассмотрении, однако, становится очевидным, что большинство циклических разветвляющих центров привносит способность радикальной перестройки молекулярного скелета. Так, на примере описанного ра-

нее карбосиланового дендримера с циклосилоксановым разветвляющим центром [129, 130] было показано, что циклосилоксаны, заключенные

в дендритную оболочку, не теряют свойственной им способности к гетеролитическому раскрытию цикла:



Это влечет за собой достаточно радикальную перестройку скелета молекулы [134, 135]. Расщепление внутреннего цикла последовательно у трех генераций дендримера иллюстрирует новые возможности молекулярного дизайна дендримеров. Здесь важно отметить факт появления новых функциональных групп при сохранении старых на периферии и что особенно важно, независимых друг от друга.

Приведенные примеры показывают, что химия внутренней сферы дендримеров – явление уникальное, многообещающее и, возможно, наиболее характерное проявление особенностей подобной организации молекулярной структуры.

ДЕНДРИМЕРЫ И ПРОЦЕССЫ ИХ САМООРГАНИЗАЦИИ

Если первые рассмотренные тенденции касались основных схем синтеза дендримеров, химии внешней и внутренней сфер молекулярной структуры, то рассматривая следующую, мы будем говорить о дендримере в целом как о молекуле – частице, которая после синтеза способна к дальнейшей самоорганизации. В этом явлении прослеживаются несколько иерархических уровней. Уже на стадии формирования молекулярного скелета используются структурные элементы, способные образовывать комплексные соединения. Понятно, что формирование комплексных фрагментов в цент-

ре молекулы [136, 137], ее внутренней сфере [138] или на периферии [93, 94, 97, 101, 139] накладывает существенный отпечаток на ее свойства, зачастую совершенно изменяя их.

Исследователей интересует и сборка самих дендримеров на основе специфических взаимодействий [140, 141], это уже новая, более высокая ступень самоорганизации. Дальнейшее повышение уровня самоорганизации дендримерных молекул приводит нас к рассмотрению организации дендримеров на различных видах поверхностей [54, 109, 141–144], природа которых или предварительная подготовка может оказывать существенное влияние на эти процессы.

Но несомненно, высшее проявление данного явления – это организация монодендронов в сферические или цилиндрические образования в зависимости от особенностей строения монодендронов или даже степени их полимеризации [48, 52, 53]. В этих проявлениях дендримеры очень близко соприкасаются с плотными полимерными щетками на основе макромономеров [145, 146]. Но если для макромономеров с линейными цепями такая организация единственно возможная и может рассматриваться как своеобразная вершина в управлении организацией подобных объектов, то для макромономеров – монодендронов это всего лишь одна из возможных простейших форм такой организации. При этом необходимо учитывать, что сферические и цилиндрические дендри-

меры – это все еще самые простые формы молекул дендримеров, и существует большое многообразие форм, построенных из их комбинаций, получение которых доступно на сегодняшнем уровне техники химического эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важнейшей задачей обзора, и мы надеемся, нам удалось ее решить хотя бы частично, было представить химию дендримеров как уникальную синтетическую среду, в которой практически не существует ограничений на многообразие форм размеров и химической природы синтезируемых объектов. Главной ее особенностью является близкий к абсолютному контроль за структурой макромолекул при их широчайшем многообразии. Это обеспечивает решение задачи взаимосвязи структура–свойства с недостижимой когда-либо ранее точностью, приводит к уточнению и конкретизации многих основных категорий полимерной химии и материаловедения. Достаточно очевидно, что обеспечив разработку методов управления формой и размерами макромолекул, глубоко проникнув в особенности процессов их организации и самоорганизации, исследования в этой области приведут к выработке принципиально новых подходов к созданию и управлению свойствами новых материалов.

Главное отличие дендримеров от остальных объектов нанодиапазона, к которым сейчас приковано внимание материаловедов, заключается в методах управления строением и свойствами этих объектов. Если в нанокластерах или нанотрубках [147, 148] преобладают пассивное, а потому и очень ограниченное по возможностям воздействие на природу образующихся частиц, то в дендримерах это процесс, контролируемый в мельчайших деталях. Преимущество такого подхода неуклонно проявится по мере последовательного решения задачи по взаимосвязи структуры и свойств, особенности решения которой для дендримеров мы отмечали во введении. И если сейчас основные достижения дендримеров сосредоточены в области химии, в которой их применение открывает огромные возможности, то по мере решения основной задачи будут получены принципиально новые материалы с тончайшим уровнем регулирования свойств. Молекулярные провода неограниченной длины, состоящие из проводящей “начинки” и изолирующего слоя; функциональные покрытия, чувствительные к различным физическим воздействиям и факторам окружаю-

щей среды, направленно меняющие при этом свои эксплуатационные характеристики, сочетающие обычно несовместимые параметры; молекулярные системы записи и хранения информации – вот далеко не полный перечень областей, прогресс в которых уже предопределен современным состоянием науки о дендримерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard W.A. III // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990. V. 29. P. 138.
2. Музрафов А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 7. С. 1596.
3. Ugelstad J., Berge A., Ellingsen T., Schimud R., Nilsen N., Mork P.C., Stenstad P., Horness E., Olsvik Q. // *J. Polym. Sci.* 1992. V. 17. P. 87.
4. Tomalia D.A., Durst H.D. // *Top. Cur. Chem.* 1993. V. 165. P. 193.
5. Tomalia D.A. // *Adv. Mater.* 1994. V. 6. № 7/8. P. 529.
6. Frechet J.M.J., Hawker C.J., Wooley K.I. // *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* 1994. A31. V. 11. P. 1627.
7. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Chu P. // *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* 1994. A31. V. 11. P. 1719.
8. Dvornic P.R., Tomalia D.A. // *Macromol. Symp.* 1994. V. 88. P. 123.
9. Frechet J.M.J. // *Science*. 1994. V. 263. P. 1710.
10. Tomalia D.A., Dvornic P.R. // *Polymeric Materials Encyclopedia*. New York: CRC Press, 1996. V. 3. P. 1814.
11. Newkome G.R. // *J. Heterocyclic Chem.* 1996. V. 33. P. 1445.
12. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vogtle F. *Dendritic Molecules*. VCH Verlagsgesellschaft GmbH, FRG. 1996.
13. Tomalia D.A. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 101. P. 243.
14. Zeng F., Zimmerman S.C. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. P. 1681.
15. Jiang D.-L., Aida T. // *Nature*. 1997. V. 388. № 6. P. 454.
16. Uppuluri S., Keinath S.E., Tomalia D.A., Dvornic P.R. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 4498.
17. Chow H.-F., Mong T.K.-K., Nongrum M.F., Wan C.-W. // *Tetrahedron*. 1998. V. 54. P. 8543.
18. Seebach D., Rheiner P.B., Greiveldinger G., Butz T., Sellner H. // *Topics in Current Chemistry*. 1998. V. 197. P. 125.
19. Narayanan V.V., Newkome G.R. // *Topics in Current Chemistry*. 1998. V. 197. P. 19.
20. Majoral J.-P., Caminade A.-M. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 845.

21. Frey H., Lach C., Lorenz K. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. № 4. P. 279.
22. Wooley K.I., Hawker C.J., Fréchet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 1. P. 4252.
23. Kawaguchi T., Walker K.L., Wilkins C.L., Moore J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 2159.
24. Xu Z., Moore J. // *Polym. Prepr.* 1993. V. 34. № 1. P. 128.
25. Hecht S., Fréchet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 4084.
26. Busson P., Ihre H., Hult A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 35. P. 9070.
27. Zistler A., Koch S., Schlüter A.-D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 1999. P. 501.
28. Hawker C.J., Wooley K.L., Fréchet J.M.J. // *Polym. Prepr.* 1993. V. 94. № 1. P. 54.
29. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Музрафов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1271.
30. Buhleier E., Wehner W., Vogtle F. // *Synthesis.* 1978. P. 155.
31. De Brabander-van den Berg E.M.M., Nijenhuis A., Mure M., Keulen J., Reintjens R., F. van den Booren, Bosman F., de Raat R., Frijns T., S. Van der Wal, Castelijn M., Put J., Meijer E.W. // *Macromol. Symp.* 1994. V. 77. P. 51.
32. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J.R., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. // *Polym. J. (Tokyo)*. 1985. V. 17. № 1. P. 117.
33. Jason C.L., Chanzy H.D., Booy F.P., Drake B.J., Tomalia D.A., Bauer B.J., Amis E.J. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 18. P. 6259.
34. Wilson L.R., Tomalia D.A. // *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1989. V. 30. № 1. P. 116.
35. Hawker C.J., Fréchet J.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 7638.
36. Kwock E.M., Neeman T.X., Miller T.M. // *Chem. Mater.* 1991. № 3. P. 775.
37. Leon J.M., Kawa M., Fréchet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 8847.
38. Miller T.M., Neeman T.X., Zayas R., Baier H.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 1018.
39. Xu Z., Moor J.S. // *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1993. V. 34. № 1. P. 126.
40. Leininger S., Strang P.J., Huang S. // *Organometallics.* 1988. V. 17. P. 3981.
41. Музрафов А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Булкин А.Ф., Панков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
42. Zhou L.-L., Roovers J. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 5. P. 963.
43. Kim C., Jung I. // *J. Organomet. Chem.* 1999. V. 588. P. 9.
44. Veith M., Elsasser R., Kruger R.P. // *Organometallics.* 1999. V. 18. P. 556.
45. Rannard S., Davys N. // *Polym. Mater. Sci. Eng. Fall Meeting, Las-Vegas, 1997.* V. 77. P. 63.
46. Percec V., Schlüter A.-D., Johansson G., Ronda J.C., Ungar G. // *Polym. Prepr.* 1996. V. 37. № 2. P. 477.
47. Percec V., Ahn C.-H., Cho W.-D., Jamieson A.M., Kim J., Leman T., Schmidt M., Gerle M., Moller M., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Cheng S.Z.D., Zhang A., Ungar G., Yeardley D.J.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 8619.
48. Percec V., Ahn C.-H., Ungar G., Yeardley D.J.P., Moller M., Sheiko S.S. // *Nature.* 1998. V. 391. № 8. P. 161.
49. Karakaya B., Claussen W., Gessler K., Saenger W., Schlüter A.-D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 3296.
50. Neubert I., Schlüter A.-D. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 9372.
51. Schlüter A.-D. // *Topics in Current Chemistry.* 1998. V. 197. P. 166.
52. Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Moller M., Ahn C.-H., Percec V. // *Macromol. Rapid Commun.* 1998. V. 19. P. 359.
53. Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Moller M., Ahn C.-H., Percec V. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 2653.
54. Sheiko S.S., Eckert G., Ignat'eva G., Muzafarov A.M., Spickermann J., Rader H.J., Moller M. // *Macromol. Rapid Commun.* 1996. V. 17. P. 283.
55. Claussen W., Schulte N., Schlüter A.-D. // *Macromol. Rapid Commun.* 1995. V. 16. P. 89.
56. Yu D., Vladimirov N., Fréchet J.M.J. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 5186.
57. Lorenz K., Mulhaupt R., Frey H., Rapp U., Mayer-Pössner F.J. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 6657.
58. Belu A.M., Desimone J.M., Linton R.W., Lange G.W., Friedman R.M. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1996. V. 7. P. 11.
59. Kriesel J.W., Konig S., Freitas M.A., Marshall A.G., Leary J.A., Tilley T.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 12207.
60. Walker K.L., Kahr M.S., Wilkins C.L., Xu Z., Moore J.S. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1994. V. 5. P. 731.
61. Xu Z., Kahr M.S., Moore J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 4537.
62. Balogh L., Tomalia D.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 7355.

63. Balogh L., Swanson D.S., Spindler R., Tomalia D.A. // Polym. Mater. Sci. Engen. Fall Meeting. Las-Vegas, 1997. V. 77. P. 118.
64. Jansen J.F.G.A., de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W. // Science. 1994. V. 266. P. 1226.
65. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.D., Gulayeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 1904.
66. Prosa T.J., Bauer B.J., Amis E.J., Tomalia D.A., Scherrenberg R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. P. 2913.
67. Kleppinger R., Reynaers H., Desmedt K., Forier B., Dehaen W., Koch M., Verhaert P. // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. P. 111.
68. Uppuluri S., Tomalia D.A., Dvornic P.R. // Polym. Mater. Sci. and Eng. 1997. V. 77. P. 116.
69. Uppuluri S., Keinath S.E., Tomalia D.A., Dvornic P.R. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 4498.
70. Rietveld I.B., Smit J.A.M. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 4608.
71. Uppuluri S., Morrison F.A., Dvornic P.R. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 7. P. 2551.
72. Красовский В.Г., Садовский Н.А., Горбацевич О.Б., Музафаров А.М., Мякушев В.Д., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Стрелкова Т.В., Панков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 714.
73. Tomoyose Y., Jiang D.-L., Jin R.-H., Aida T., Yamashita T., Horie K., Yashima E., Okamoto Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 5236.
74. Pollak K.W., Sanford E.M., Frechet J.M.J. // J. Mater. Chem. 1998. P. 519.
75. Pollak K.W., Leon J.W., Frechet J.M.M., Maskus M., Abruna H.D. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 30.
76. Matos M.S., Hofkens J., Verheijen W., de Schryver F.C., Hecht S., Pollak K.W., Frechet J.M.M., Dehaen W. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 2967.
77. Sluch M.I., Scheblykin I.G., Varnavsky O.P., Vitukhnovsky A.G., Krasovskii V.G., Gorbatsevich O.B., Muzaferov A.M. // J. Luminescence. 1998. V. 76/77. P. 246.
78. Haba O., Haga K., Ueda M. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 427.
79. Hu Q.-S., Pugh V., Sabat M., Pu L. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. P. 7528.
80. Kawa M., Frechet J.M.J. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 286.
81. Wang P.-W., Liu Y.-J., Devadoss C., Bharathi P., Moore J.S. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 3. P. 237.
82. Gorman C.B., Hager M.W., Parkhurst B.L., Smith J.C. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 815.
83. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Василенко Н.Г., Музафаров А.М., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1086.
84. Schenning A.P.H.J., Elisse-Roman C., Weener J.W., Baars M.W.P.L., van der Gaast S.J., Meijer E.W. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 8199.
85. Baars M.W.P.L., Sontjens S.H.M., Fisher H.M., Peerlings H.W.I., Meijer E.W. // Chem. Eur. J. 1998. № 12. P. 2456.
86. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музафаров А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.
87. Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Muzaferov A.M., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P. 1.
88. Schmitzer A., Perez E., Rico-Lattes I., Lattes A., Rosca S. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 4397.
89. Ashton P.S., Hounsell E.F., Jayaraman N., Nilsen T.M., Spencer N., Stoddart J.F., Young M. // J. Org. Chem. 1998. V. 63. P. 3429.
90. Zistler A., Koch S., Schluter A.D. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1999. P. 501.
91. Lorenz K., Frey H., Stuhn B., Mulhaupt R. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 6860.
92. Sakamoto Y., Suzuki T., Miura A., Fujikama H., Tokito S., Taga Y. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 1832.
93. Kimura M., Mizuno K., Muto T., Hanabusa K., Shirai H. // Macromol. Rapid. Commun. 1999. V. 20. № 2. P. 98.
94. Storrier G.D., Takada K., Abruna H.D. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 872.
95. Cardierno V., Igau A., Donnadieu B., Caminade A.-M., Majoral J.-P. // Organometallics. 1999. V. 18. № 9. P. 1580.
96. Slany M., Bardaji M., Caminade A.-M., Chaudret B., Majoral J.P. // Inorg. Chem. 1997. V. 37. № 9. P. 1939.
97. Vasilenko N.G., Rebrov E.A., Muzaferov A.M., Eßwein B., Strieget B., Möller M. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 889.
98. Cuadrado I., Moran M., Moya A., Casado C.M., Barranco M., Alonso B. // Inorgan. Chim. Acta. 1996. V. 251. P. 5.
99. Kleij A.W., Kleijn H., Jasterzebski J.T.B., Smets W.J.J., A Spek L., van Koten G. // Organometallics. 1999. V. 18. P. 268.
100. Gossage R., van de Kuil L.A., van Koten G. // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. P. 423.
101. Cuadrado I., Moran M., Casado C.M., Alonso B., Lobete F., Garcia B., Ibisate M., Losada J. // Organometallics. 1996. V. 15. P. 5278.

102. Miller L.L., Duan R.G., Tully D.C., Tomalia D.A. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 5. P. 1005.
103. Leon J.W., Kawa M., Frechet J.M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 37. P. 8847.
104. Yokoyama S., Nakahama T., Otomo A., Mashiko S. // Chem. Lett. Chem. Soc. Jpn. 1997. P. 1137.
105. Launay N., Caminade A.-M., Majoral J.-P. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 11. P. 3282.
106. Pan Y., Ford W.T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5468.
107. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1271.
108. Matyjaszewski K., Shigemoto T., Fréchet J.M.J., Leduc M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4167.
109. Sheiko S.S., Buzin A.I., Muzaferov A.M., Rebrov E.A., Getmanova E.V. // Langmuir. 1998. V. 14. № 26. P. 7468.
110. Bar G., Rubin S., Cutts R.W., Tailor T.N., Zavodzinski T.A. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 1172.
111. Dai L., Lu J., Matthews B., Mau A.W.H. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 4049.
112. Ottaviani M.F., Sacchi B., Turro N.J., Chen W., Jockusch S., Tomalia D.A. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 2275.
113. Krksa S.W., Seydel D. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 3604.
114. Tamioka N., Sadamoto K., Aida T. // Abstrs 36 IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. Seoul, Korea, 1996. P. 1121.
115. Jiang D.-L., Aida T. // Abstrs 36 IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. Seoul, Korea, 1996. P. 5.
116. Newkome G.R., Grob G., Moorefield C.N., Wooley B.D. // Chem. Commun. 1997. P. 15.
117. Pollak K.W., Leon J.W., Fréchet J.M.J., Maskus M., Abruna H.D. // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 1. P. 30.
118. Kawa M., Fréchet J.M.J. // Thin Solid Films. 1998. V. 331. P. 259.
119. Cardona C.M., Kaifer A.E. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 16. P. 4023.
120. Brewis M., Clarkson G.J., Goddard V., Helliwell M., Holder A.M., McKeown N.B. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998. V. 37. № 8. P. 1092.
121. Nagasaki T., Tamagaki S., Ogino K. // Chem. Lett. Chem. Soc. Jpn. 1997. P. 717.
122. Jiang D.-L., Aida T. // Nature. 1997. V. 388. № 6641. P. 454.
123. Гетманова Е.В., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Krupers M.J., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. 2000. Т. 42. № 6. С. 943.
124. Василенко Н.Г., Гетманова Е.В., Мякушев В.Д., Ребров Е.А., Möller M., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1449.
125. Galliot C., Larre C., Caminade A.-M., Majoral J.-P. // Science. 1997. V. 277. P. 1981.
126. Larre C., Bressoles D., Turrin C., Donnadieu B., Caminade A.-M., Majoral J.-P. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 13070.
127. Morikawa A., Kakimoto M., Imai Y. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 12. P. 3469.
128. Kabanov V.A., Zezin A.V., Rogacheva V.B., Gulayeva Zh.G., Zanshova M.F., Joosen J.G.H., Brackman J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 5142.
129. Kim C., Choi S.-K. // Main Group Metal Chem. 1997. V. 20. № 3. P. 143.
130. Kim C., An K. // Bull. Korean Chem. Soc. 1997. V. 18. № 2. P. 164.
131. Hong B., Thoms T.P.S., Murfee H.J., Lebrun M.J. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 6146.
132. Morgenroth F., Reuter E., Mullen K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. № 6. P. 631.
133. Wendland M.S., Zimmerman S.C. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 6. P. 1389.
134. Мешков И.Б., Музафаров А.М., Ребров Е.А. // Тез. докл. Всерос. конф. "Конденсационные полимеры: синтез, структура и свойства". М., 1999. С. 1.
135. Мешков И.Б., Музафаров А.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д. // Тез. докл. Всерос. конф. "Кремний-органические соединения: синтез, свойства и применение". М., 2000. С15.
136. Issberger J., Voogtle F., De Cola L., Balzani V. // Chem. Eur. J. 1997. V. 2. P. 1085.
137. Collman J.P., Zingg A., Diederich F. // Chem. Comm. 1997. P. 193.
138. Newkome G.R., Cardillo F., Constable E.C., Moorefield C.N., Thompson A.M.W.C. // Chem. Commun. 1993. P. 925.
139. Moulines F., Djakovich L., Boese R., Gloaguen B., Thiel W., Fillaut J.L., Delville M.N., Astruc D. // Angew. Chem. Engl. 1993. V. 32. P. 1075.
140. Zimmermann S.C., Zeng F.W., Reihert D.E.C., Koltuchin S.V. // Science. 1996. V. 271. P. 1095.
141. Wells M., Crooks R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 3988.
142. Zhou Y., Bruening M.L., Bergbreiter D.E., Crooks R.M., Wells M. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 3773.
143. Watanabe S., Regen S.L. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 8855.

144. Sheiko S.S., Muzafarov A.M., Winkler R.G., Getmanova E.V., Eckert G., Reineker P. // Langmuir. 1997. V. 13. P. 4172.
145. Sheiko S.S., Borisov O.V., Prokhorova S.A., Schmidt U., Gerle M., Schmidt M., Moller M. // Macromolecules (in press).
146. Sheiko S.S., Prokhorova S.A., Schmidt U., Dziezok P., Schmidt M., Moller M. // ACS Symp. ACS Washington, 1999. Series 741. P. 346.
147. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1.
148. Terrones M., Hsu W.K., Kroto H.W., Walter D.R.M. // Top. Curr. Chem. 1999. V. 199. P. 189.

Current Trends in the Chemistry of Dendrimers

A. M. Muzafarov and E. A. Rebrov

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract—The review concerns the main trends in the synthesis of dendrimers. Various synthetic schemes are compared, and principal approaches to the development of the chemistry of internal and external spheres of dendrimers are considered. The synthesis of dendrimers with the variable structures is considered as a flexible synthetic medium possessing almost unlimited possibilities. Many of these possibilities are illustrated by specific examples.