

Лекция 9

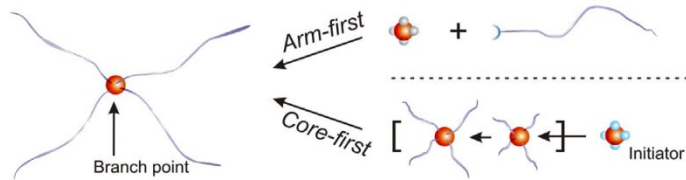
Сверхразветвленные полимеры:
типы, получение, применение

проф.А.А.Кузнецов

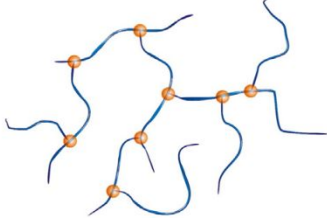
ИСПМ им. Н.С.Ениколопова РАН

Архитектура ветвящихся сополимеров

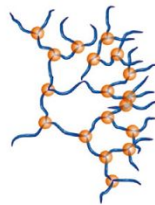
Star



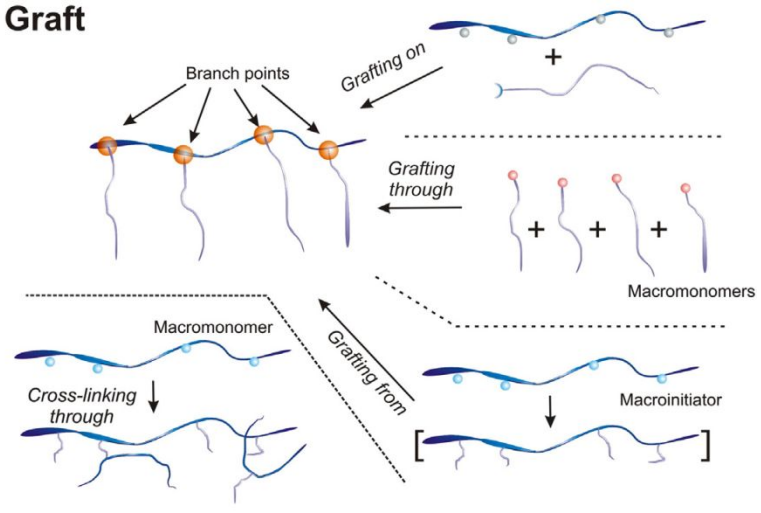
Hyperbranched



Dendritic



Graft



Дендритные полимеры:
Пример 1: автополиконденсация мономеров AB_2

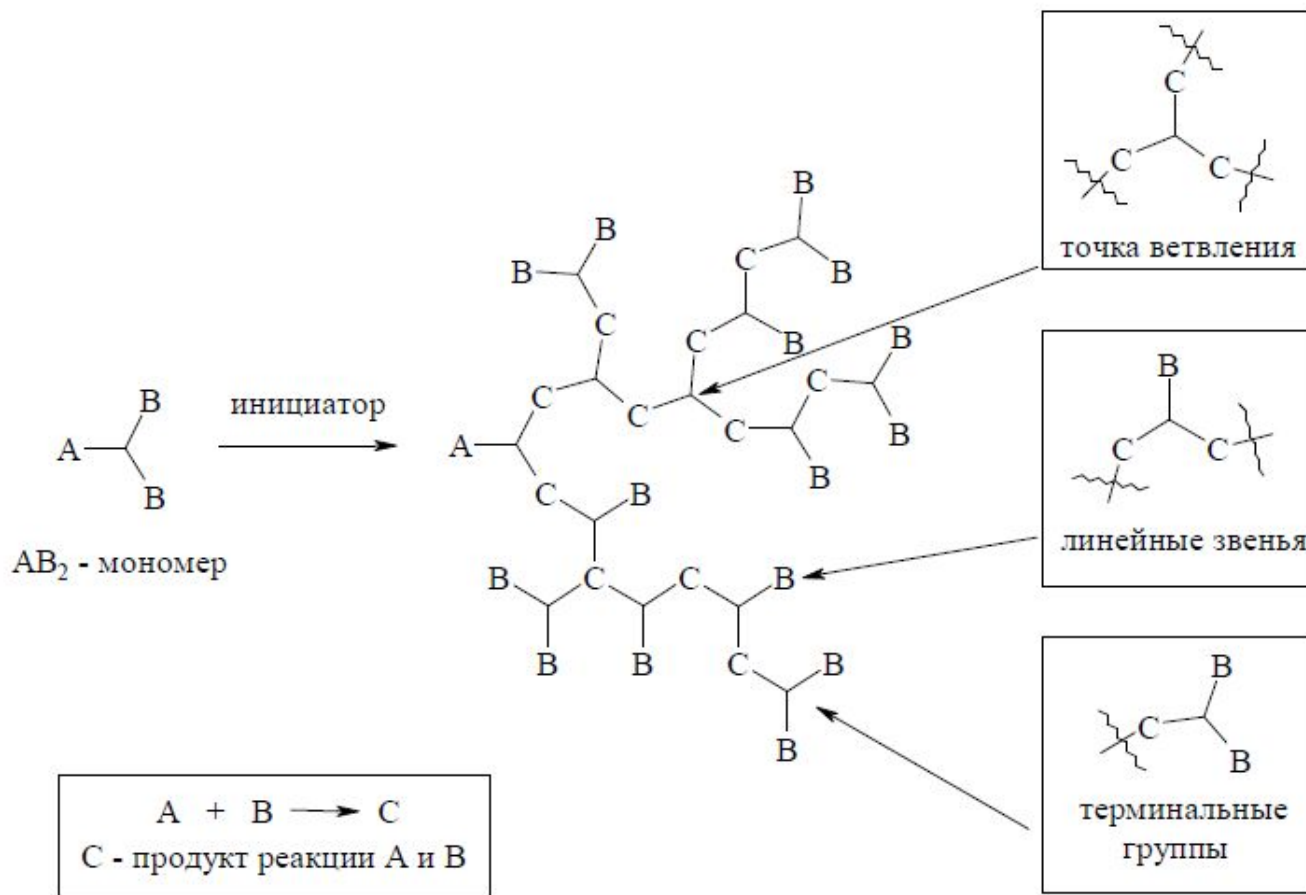


Рис.2.2. Образование сверхразветвленного полимера из мономера типа AB_2

Дендримеры – дендритные полимеры сферической формы регулярной структуры

Сверхразветвленные – дендритные полимеры нерегулярной структуры

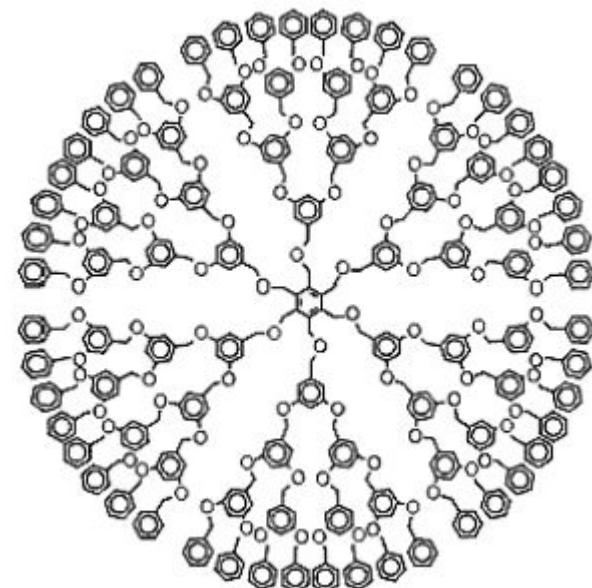
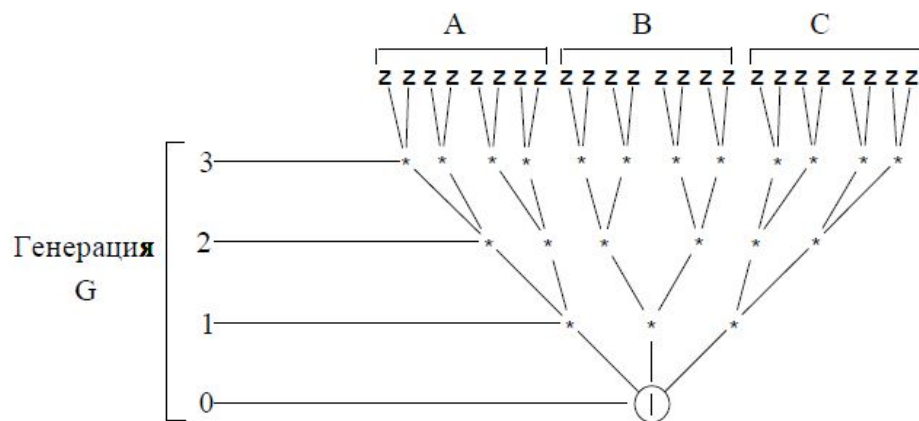
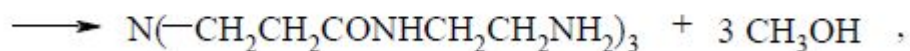
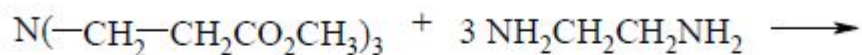


Рис.2.3. Химический граф дендримера, состоящего из трех крон (дендронов).

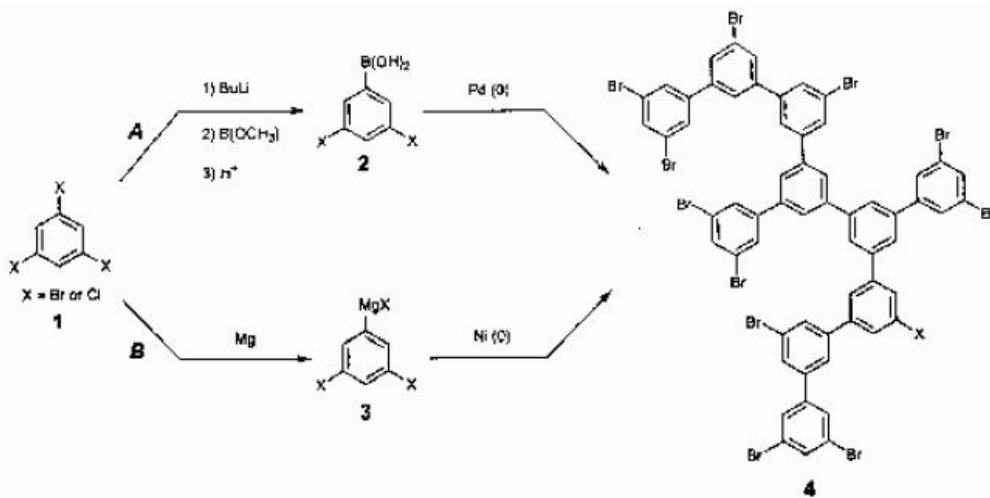
I – корень, G – генерации или поколения ветвлений; A, B, C – дендроны,
z – терминальные (конечные) функциональные группы; * – узлы ветвлений

Первые синтезы дендримеров и СВР полимеров

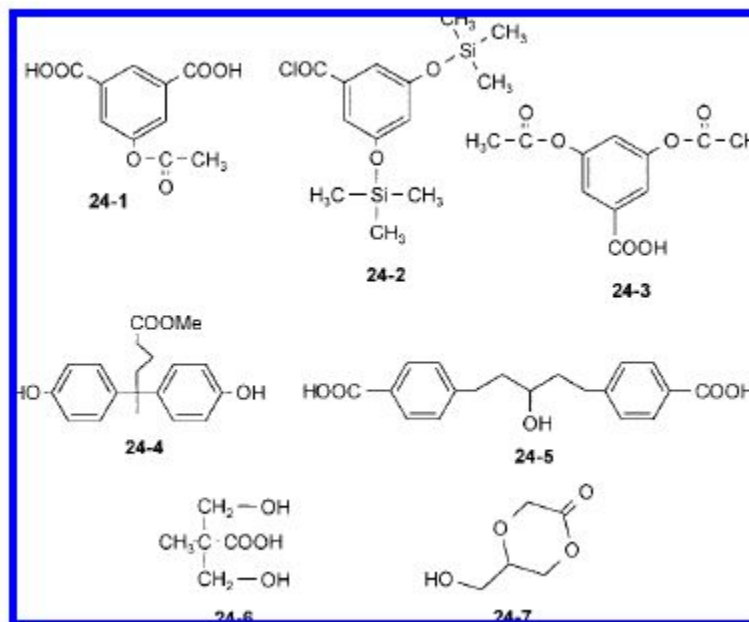


Tomalia, 1980

Сверхразветвленные полифенилены (Kim, Webster, 1990)

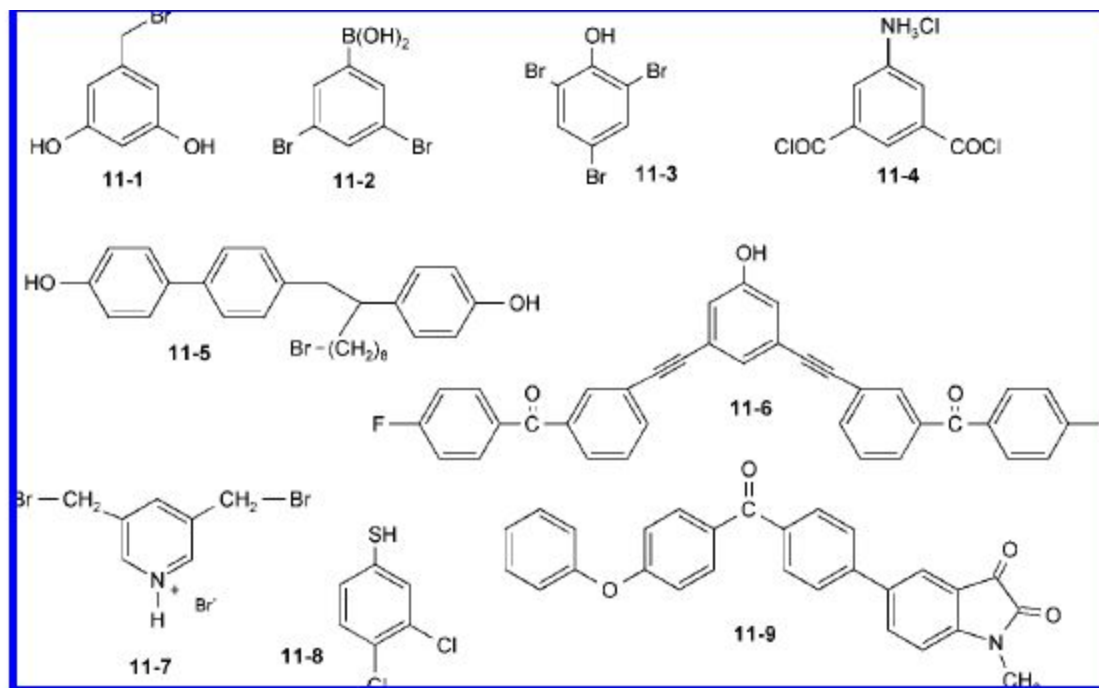


Мономеры для синтеза сверхразветвленных сложных полиэфиров



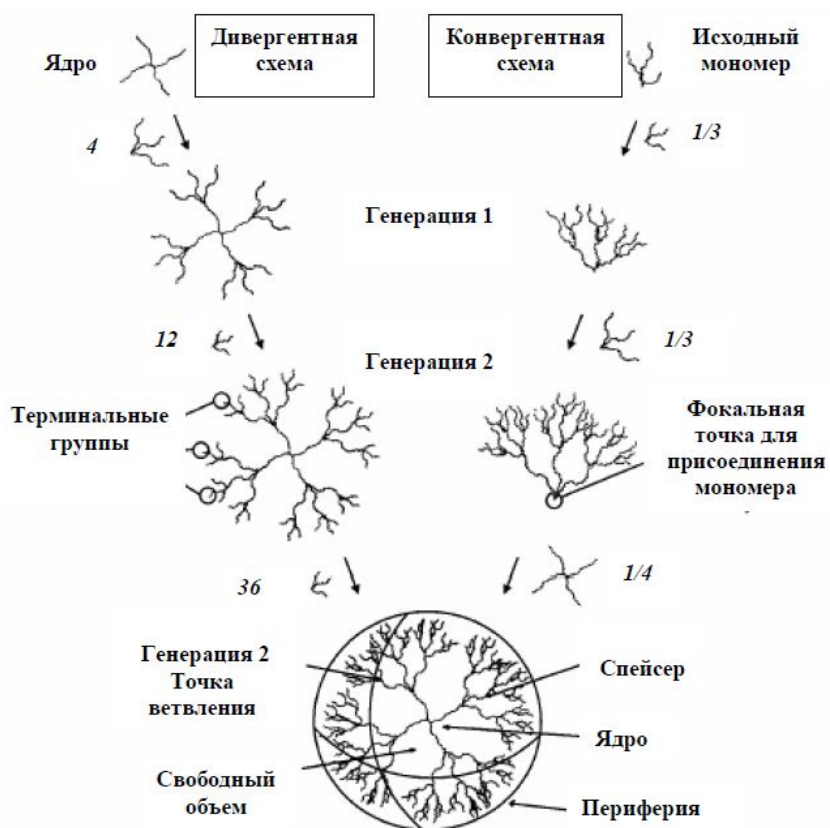
Scheme 24. Examples of AB_x Monomers for the Synthesis of Various hb Polyesters

Примеры мономеров АВ₂, способных к автополиконденсации с образованием СВР-полимеров



Scheme 11. Examples of AB_2 Monomers for hb Polymers through Polycondensation

Два подхода к синтезу дендримеров



Молекулярная масса дендримера

- степень полимеризации или число повторяющихся единиц:

$$P = N_c \frac{N_b^{G+1} - 1}{N_b - 1};$$

- число терминальных групп:

$$Z = N_c N_b^G;$$

- молекулярную массу:

$$M = M_c + N_c \left[\frac{M_u (N_b^{G+1} - 1)}{N_b - 1} + M_t N_b^{G+1} \right],$$

где M_c , M_u , M_t – молекулярные массы ядра, повторяющейся единицы, образованной из исходных соединений, терминальной группы. Все это относится к дендримерам с

Уравнение Марка-Хаувинка

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

Линейные полимеры

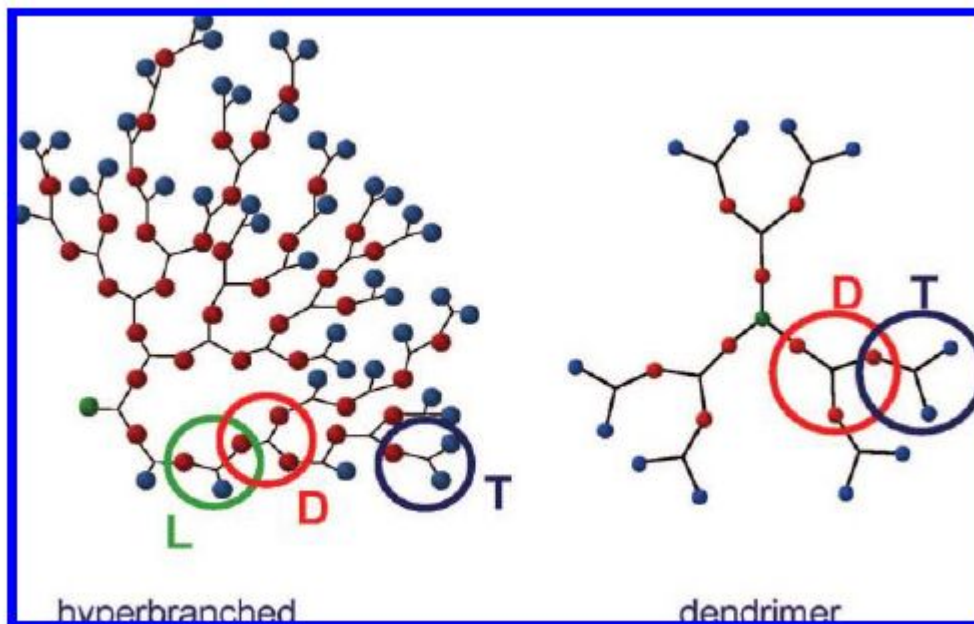
$$0.5 < \alpha < 0.8,$$

дендримеры

$$0 < \alpha < 0.2.$$

Степень ветвления макромолекул:

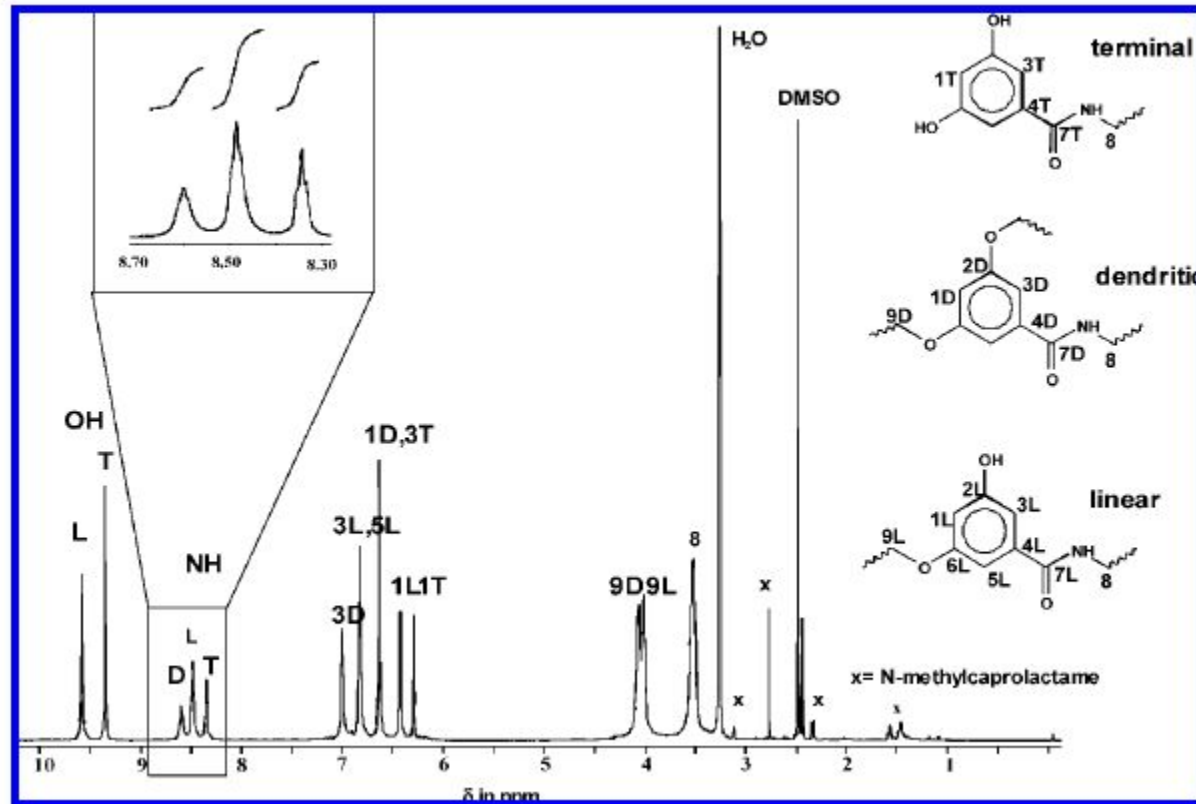
для дендримеров $DB=1$, для СВР полимеров $DB<1$



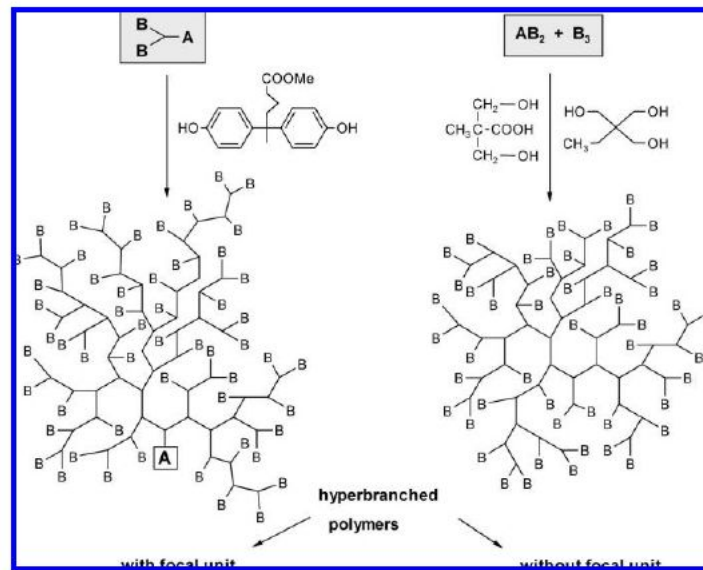
$$DB_{\text{Fréchet}} = \frac{T + D}{T + D + L}$$

D- разветвляющие (dendritic); T-концевые (terminal); L-линейные (linear)

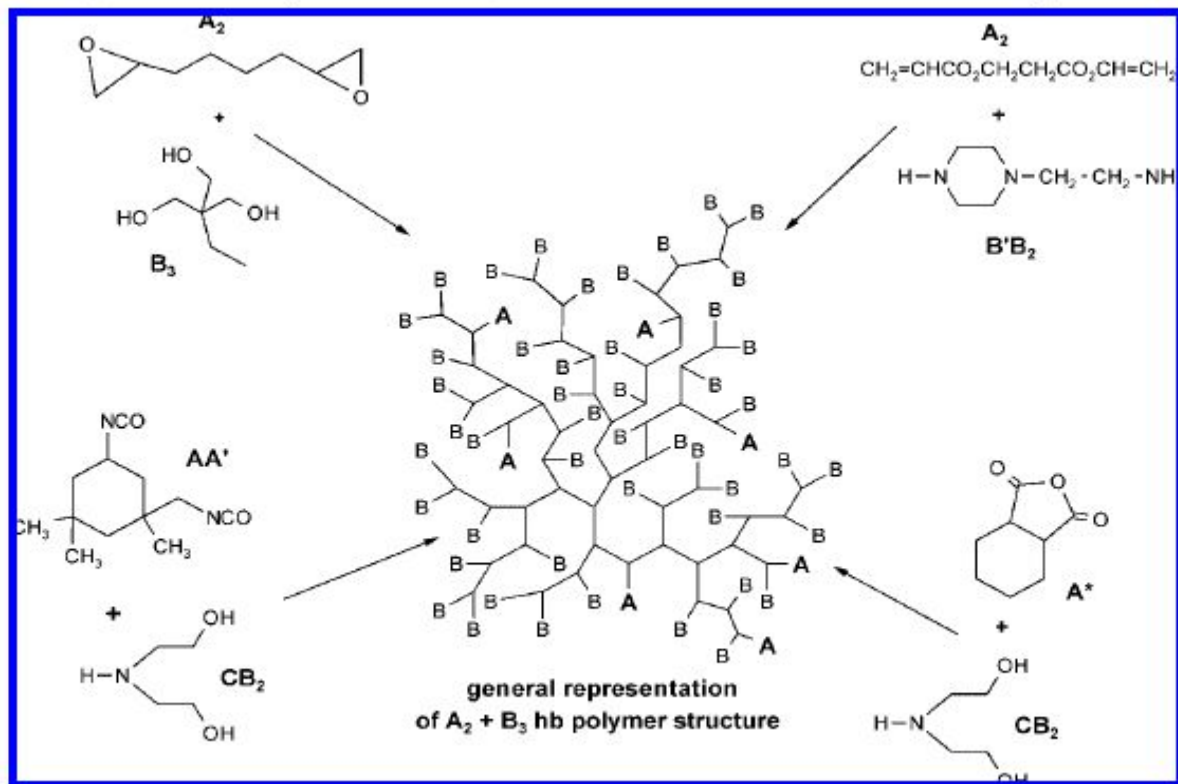
Определение содержания разветвляющихся, линейных и концевых звеньев по спектрам ЯМР ^1H



Синтез сверхразветвленных (СВР)
макромолекул полимеризацией AB_2 или по
схеме $AB_2 + B_3$

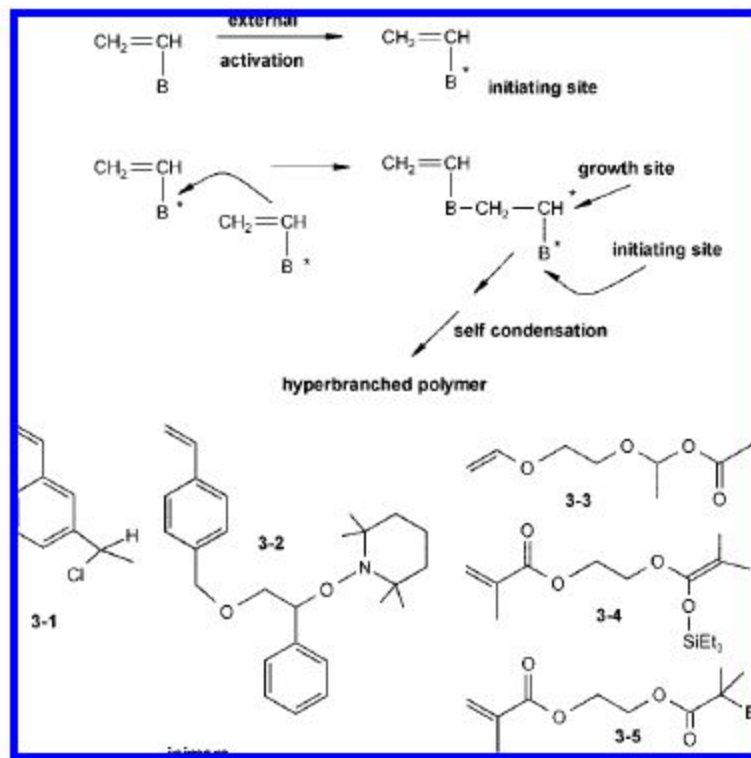


Примеры синтеза СВР-полимеров по схеме A₃+B₂ и ее разновидностям

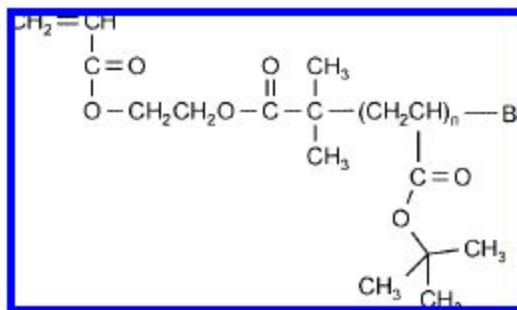


Scheme 2. Schematic Representation of the Synthesis of hb Polymers by Various A₂ + B_y (y ≥ 3) Approaches with Examples of Monomer Combinations (A* Indicates Cyclic Monomer; AA' Indicates Differences in the Reactivity)

Получение СВР цепной полимеризацией с использованием мономера-инициатора (инимера)

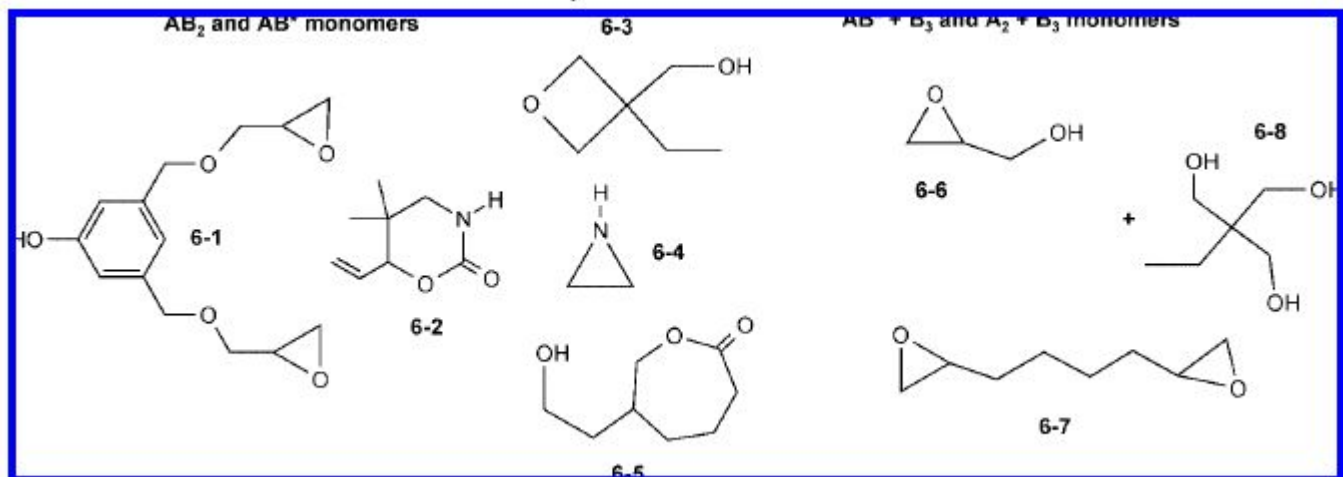


Получение СВР-полимеров из
инимеров полимеризацией по
механизму АТРП

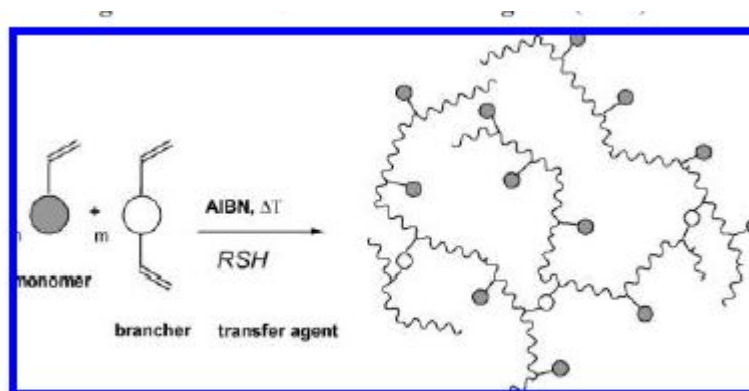


Scheme 5. *AB** Macroinimer for the Preparation of Highly Branched *PtBuA* through ATRP¹²⁴

Примеры синтезов СВР полимеров по реакции раскрытия цикла

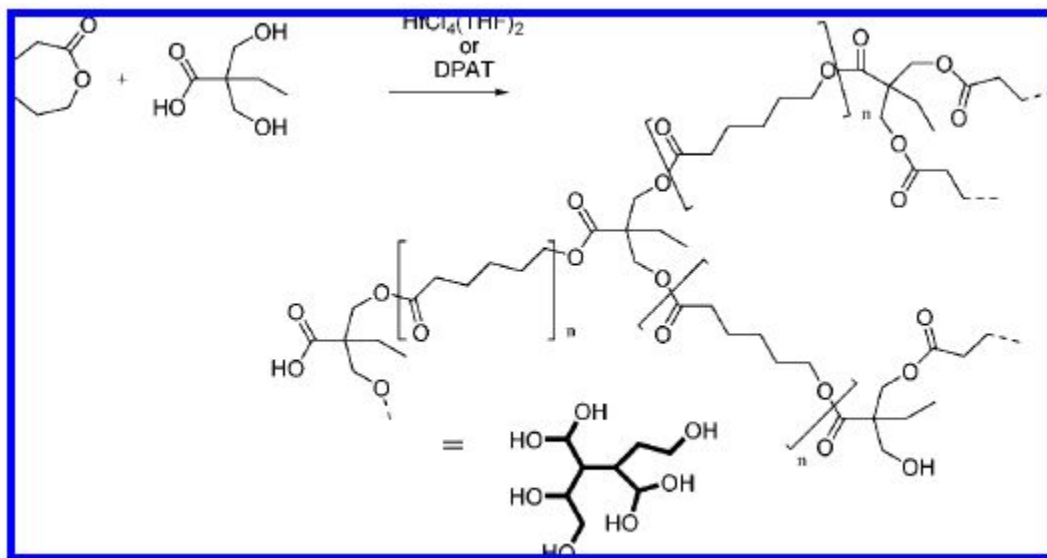


Синтез сильно разветвленных полимеров радикальной полимеризацией в присутствии разветвляющего мономера и передатчика цепи



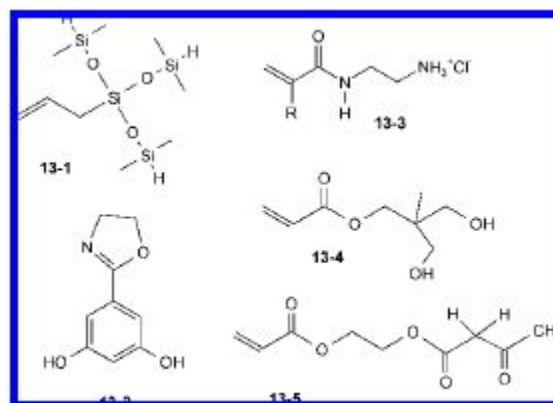
Scheme 7. Highly Branched Polymers through Free Radical Polymerization Using Branching Monomers in Combination with Significant Amounts of Transfer Agents (RSH)¹⁴²

Получение СВР полимеров по реакции раскрытия цикла в присутствии разветвляющего мономера поликонденсационного типа



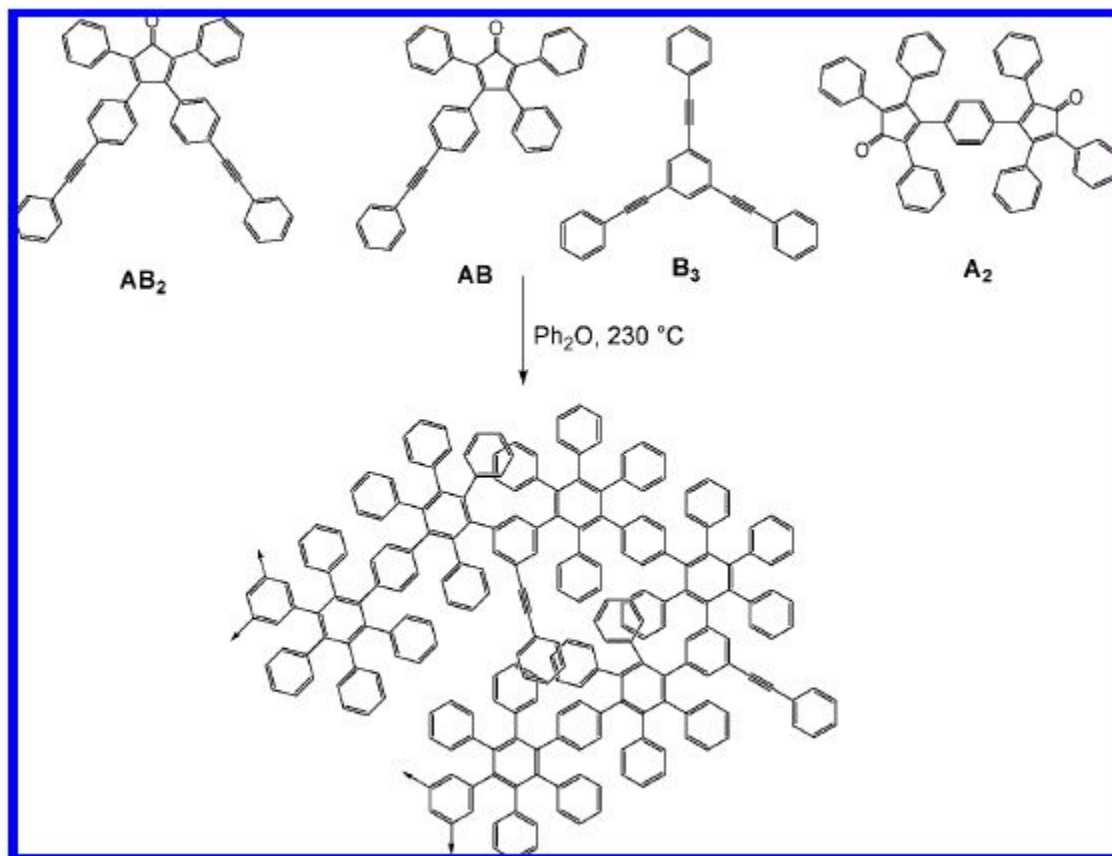
cheme 9. Copolymerization of 2,2-Bis(methylol)butyric Acid with ϵ -Caprolactone via ROMBP¹⁵⁶

Мономеры, способные образовывать СВР
полимеры по реакции полиприсоединения

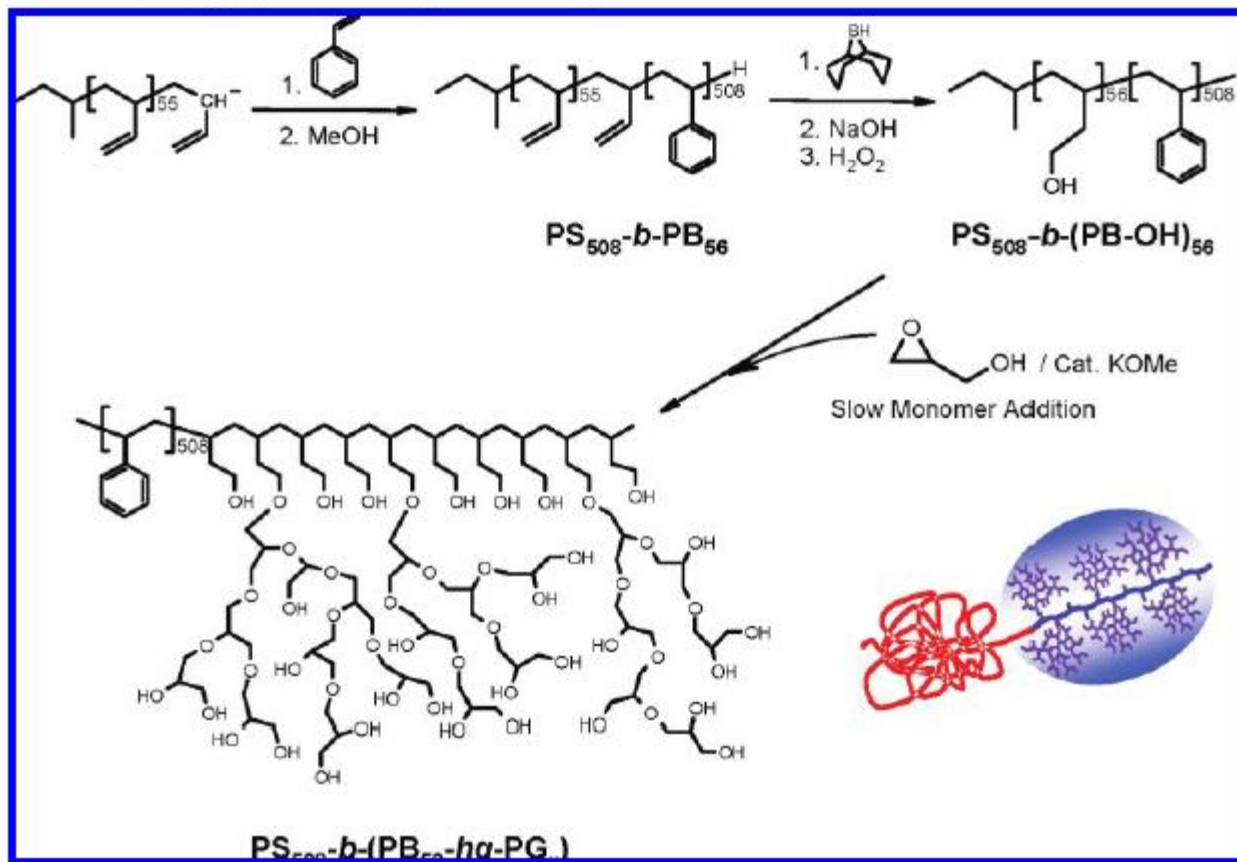


Scheme 13. AB_x Monomers for the Preparation of hb Polymers through Polyaddition Reactions

Получение СВР-полимеров по реакции
полиприсоединения Дильса-Альдера

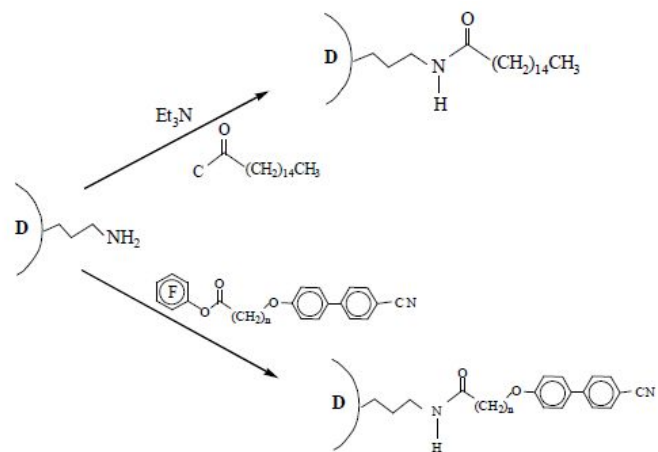
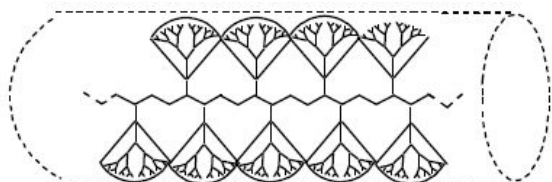
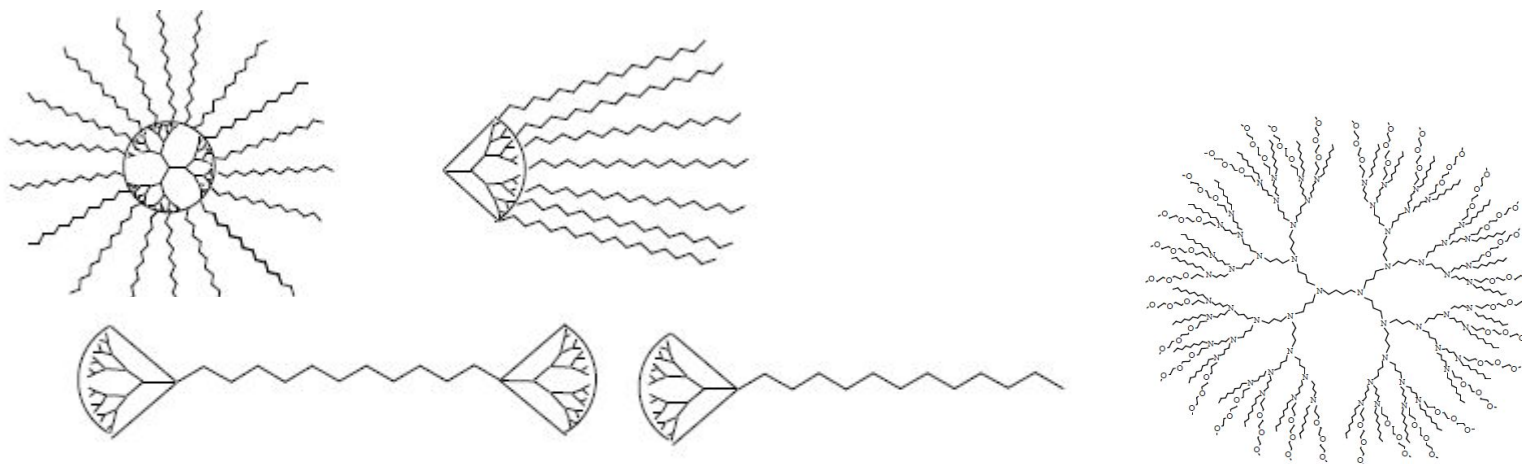


Гибридные линейно –СВР блок-сополимеры

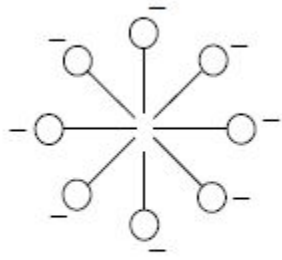


Scheme 39. Linear-hb Block-Copolymer through Hypergrafting of One Block (Scheme Provided by H. Frey; Reprinted with Permission from Ref 431; Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

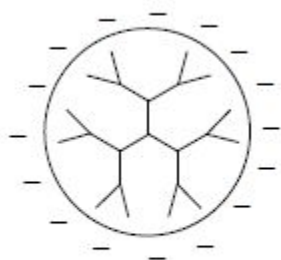
Линейно-дендритные гибридные макромолекулы



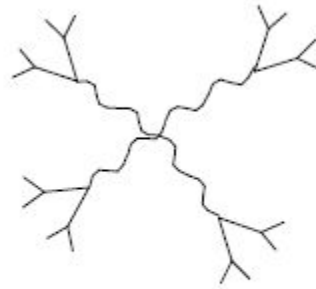
Коллоидно-химические свойства гибридных молекул:
мицеллярные агрегаты, прочные мономолекулярные
слои



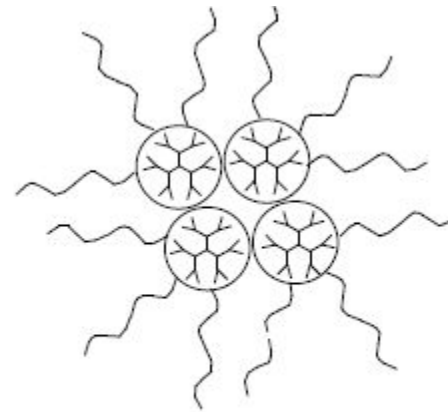
1



2

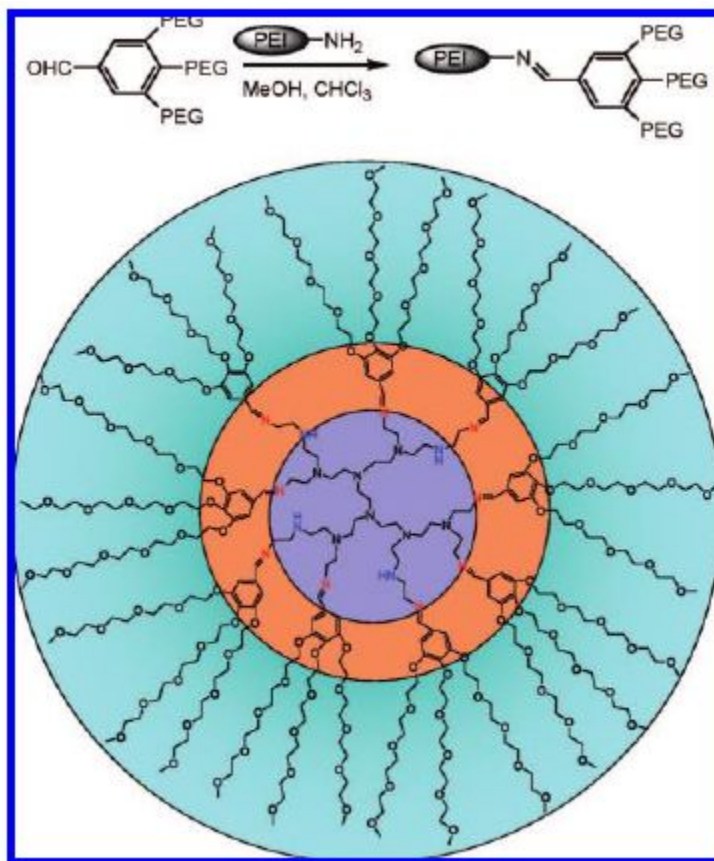


3



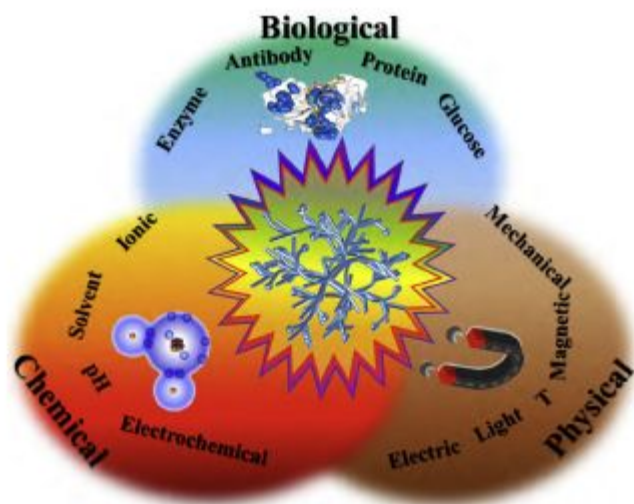
4

Стимул-чувствительные дендримерные nano контейнеры

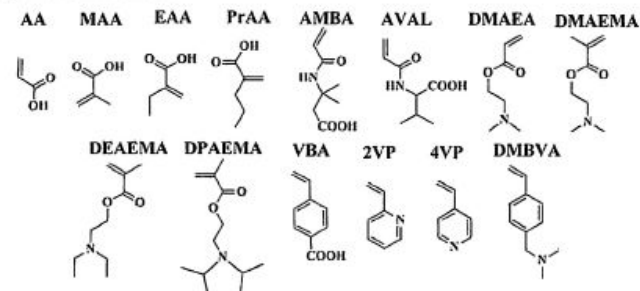


Scheme 42. Synthesis of pH-Sensitive Core–Shell-Like Nanocarriers by the Grafting of Dense Shell of PEG Chains onto hb PEI Core (Scheme Provided by R. Haag; Reprinted with Permission from Ref 437; Copyright 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

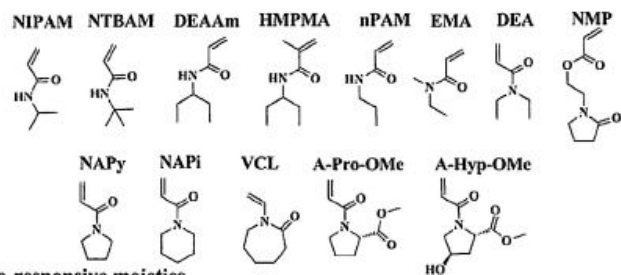
Стимул-чувствительные сверхразветвленные полимеры



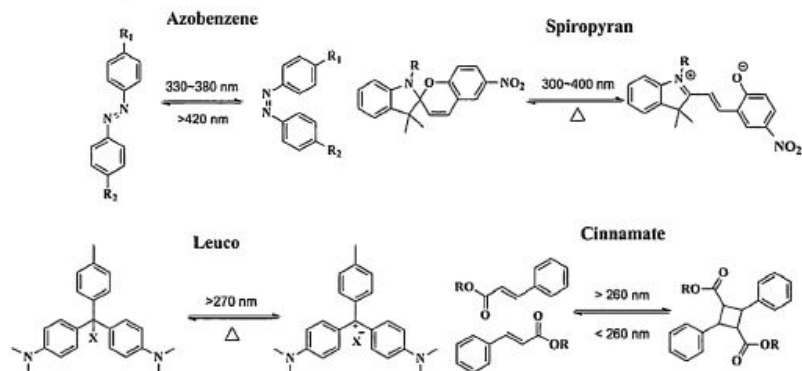
A. pH-responsive monomers



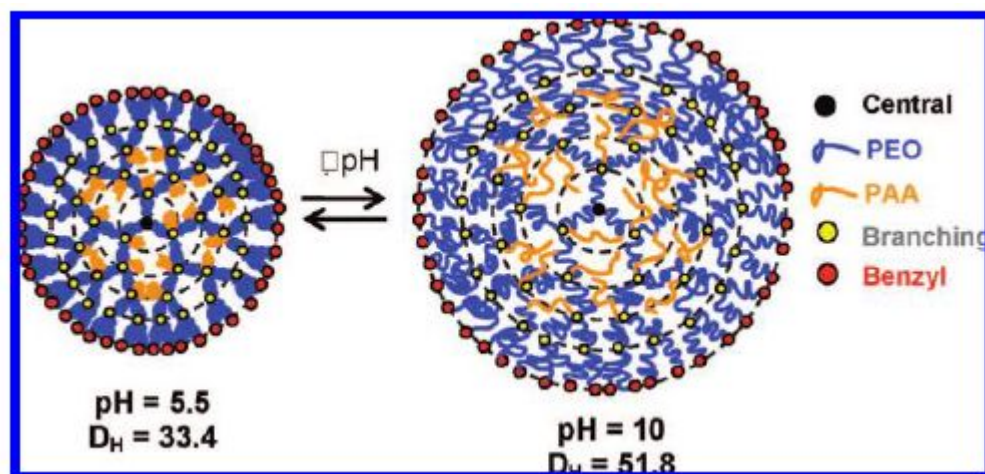
B. Thermo-responsive monomers



C. Photo-responsive moieties



Стимул-чувствительные дендримерные нано контейнеры



Scheme 43. Schematic Representation of pH-Sensitive Dendrimer-like PEO of Generation 5 Functionalized by 21 Branches of PAA at the Branching Points within the Dendritic Scaffold up to Generation 4 (Scheme Provided by Gnanou and Taton; Reprinted with Permission from Ref 105; Copyright 2007 Royal Society of Chemistry)

Использование полиэфирной дендримерной платформы Boltron™ при создании контейнера для доставки лекарств

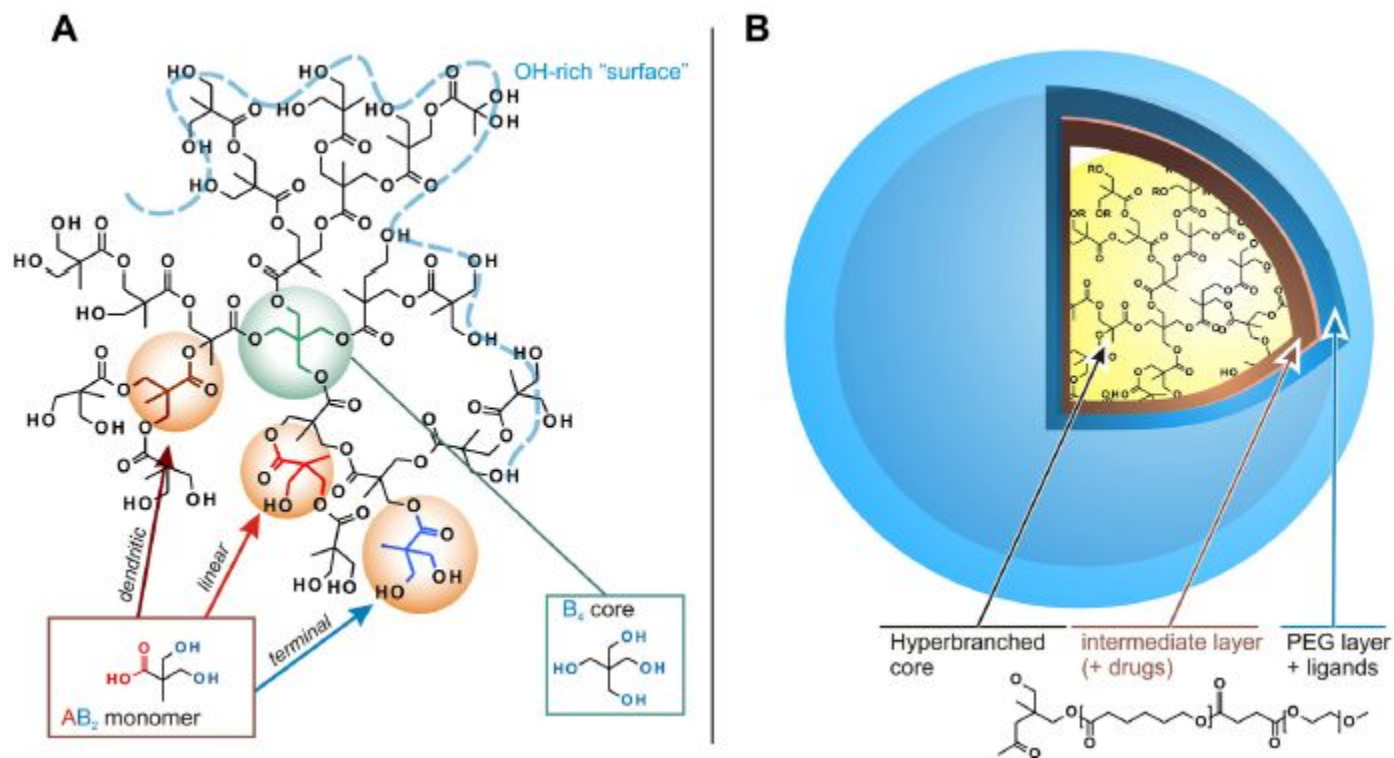


Fig. 3. A. An idealized structure of hyperbranched Boltron™ polyesters obtained through the use of a tetrafunctional core unit; the latter here is considered as completely reacted, although this typically is not the case. The example could correspond to a third pseudo-generation polymer (H30, according to Boltron™ nomenclature); please note that the real H30 structure would comprise a significant number of intramolecular cycles, and also molecules missing the core unit. In an aqueous environment, the molecule would reorganize to reduce the water exposure of hydrophobic esters and increase that of alcohols, leading to a rather globular and OH-covered morphology. B. Scheme of the multi-layer structure that could be achieved using a Boltron™ core, a PCL intermediate layer and a PEG external shell. Also in this case, the picture represents an idealized structure; the different domains phase separate within the same molecular structure and would provide an onion-like structure due to the globular morphology (rather than molecular spherical shape) of the hyperbranched core.

Дендримерные контейнеры для лекарств

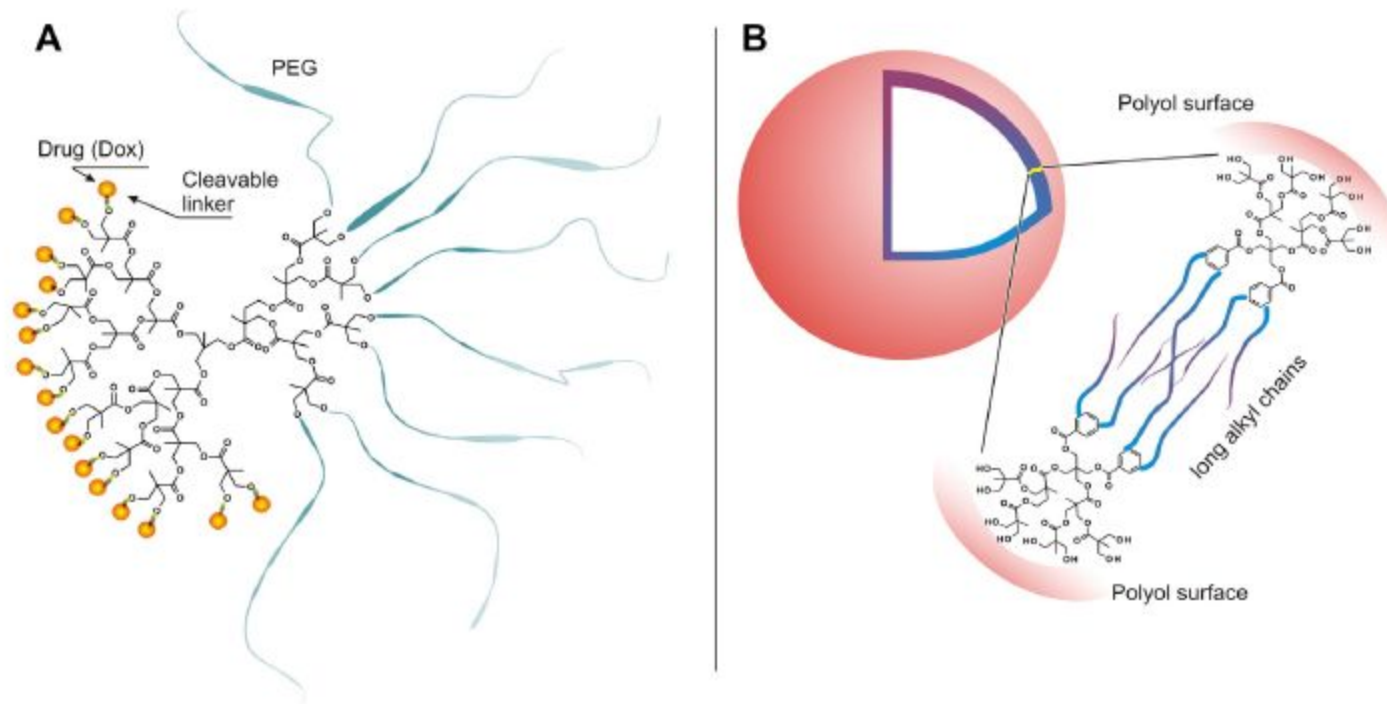


Fig. 4. A Asymmetric dendritic polyesters bearing PEG chains (green) on one side and drug molecules (orange) on the other have been used for the responsive release of doxorubicin using hydrazone linkers [70]. B. Alcohol-terminated dendritic polyesters have been used as the hydrophilic building block of amphiphiles which assemble into vesicular carriers (dendrimersomes) [73].

Спасибо за внимание!

Что читать по теме лекции:

- 1) О.Г.Захарова, С.Д. Зайцев, Ю.Д.Семчиков. Дендримеры: получение, свойства, применение, Учебно-методические материалы для курсов повышения квалификации
2. Brggitte I.Voit, Alben Lederer, Hyperbranched and highly branched polymer architectures-synthetic strategies and major characterization aspects, Chem.Review, 2009,109, 5924-5973.
3. C.Gao, D.Yan., Hiperbranched polymers: from synthesis to application. Progress in Polym.Sci, 2004, 29,183-275.