

فصل اول: بررسی منابع

صفحه	عنوان
۱	۱-۱) مقدمه و پیشینه
۳	۲-۱) انواع ساختارهای دندریتی
۴	۱-۲-۱) دندرونها و دندریمرها
۴	۲-۲-۱) روشهای سنتز دندرونها و دندریمرها
۴	۱-۲-۲-۱) سنتز به روش واگرا (Divergent)
۵	۲-۲-۲-۱) سنتز به روش همگرا (Convergent)
۷	۳-۱) دندریمرهای بر پایه هترواتمها
۸	۱-۳-۱) دندریمرهای با پیکره حاوی اتم سیلیسیم
۹	۱-۱-۳-۱) سنتز و عامل دار کردن دندریمرهای خانواده کربوسیلان
۱۳	۴-۱) هیبریدهای پلیمری دندریمری
۱۱	۱-۴-۱) اصلاح ساختار دندریمرها از طریق وارد نمودن پلیمرهای خطی به ساختار آنها
۱۴	۲-۴-۱) برخی از خواص هیبریدهای دو محیط دوست پلیمری- دندریمری
۱۴	۱-۲-۴-۱) تغییر صورت بندی
۱۶	۲-۲-۴-۱) خودتجمعی هیبریدهای دو محیط دوست خطی- دندریتی
۱۹	۳-۲-۴-۱) تشکیل مایسل از هیبریدهای دو محیط دوست پلیمری- دندریمری در محلول
۲۰	۴-۲-۴-۱) خواص میزبان-مهمان در هیبریدهای دو محیط دوست پلیمری- دندریمری

- ۵-۲-۴-۱) تولید فیلمهای تک‌لایه و چندلایه لانگمیر-بلاگ از هیبریدهای دوحیط‌دوست پلیمری-
 دندریمری ۲۰
- ۵-۱) برخی از کاربردهای دندریمرها و هیبریدهای پلیمری- دندریمری ۲۱
- ۱-۵-۱) کاربرد دندریمرها در پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون متالوسنی α -الفینها ۲۲
- ۲-۵-۱) کاربرد دندریمرها در فناوری نانو ۲۴
- ۱-۲-۵-۱) کاربرد نانوذرات دندریمری به عنوان بستر قابل بازیابی برای کاتالیزورها ۲۵
- ۳-۵-۱) کاربرد نانوذرات دندریمری در عرصه نانوزیست‌فناوری ۳۰
- ۱-۳-۵-۱) کاربرد نانوذرات دندریمری بعنوان عوامل تشخیصی در تصویربرداری MRI ۳۱
- ۲-۳-۵-۱) کاربرد نانوذرات دندریمری در انتقال ژن ۳۲
- ۳-۳-۵-۱) کاربرد نانوذرات دندریمری در حمل دارو ۳۴
- ۴-۵-۱) کاربرد نانوذرات هیبریدی پلیمری-دندریمری در سامانه‌های نوین دارورسانی ۳۵
- ۱-۴-۵-۱) برهمکنشها و اثرات داخلی در هیبریدهای پلیمری-دندریمری: تجمع و ترسیب ۳۶
- ۲-۴-۵-۱) خواص و کاربردهای هیبریدی پلیمری-دندریمری عامل‌دار شده با گروه آزوبنزن ۳۶
- ۶-۱) دلایل انتخاب زمینه پژوهشی حاضر ۴۰
- ۷-۱) اهداف کار پژوهشی ۴۳

فصل دوم: مواد و روشها

صفحه	عنوان
۴۶	۱-۲) دستگاهوری.....
۴۷	۲-۲) مواد.....
۴۸	۳-۲) روشهای سنتز و تهیه نمونه‌های مورد نیاز.....
۴۸	۱-۳-۲) روش عمومی واکنش هیدروسلیلاسیون و الکلز.....
۴۸	۲-۳-۲) سنتز پلی اتیلن اکسید دی ال عامل دار شده بوسیله گروههای آللوکسی (G_0).....
۴۹	۳-۳-۲) سنتز تری بلوک کوپلیمر خطی-دندریتی نسل اول کلره شده (G_1-Cl).....
۴۹	۴-۳-۲) سنتز تری بلوک کوپلیمر خطی- دندریتی نسل اول عاملدار شده با گروههای آللوکسی (G_1).....
۴۵	۵-۳-۲) سنتز تری بلوک کوپلیمر خطی- دندریتی نسل دوم کلره شده (G_2-Cl).....
۵۰	۶-۳-۲) سنتز تری بلوک کوپلیمر خطی- دندریتی نسل دوم عامل دار شده با گروههای آللوکسی (G_2).....
۵۱	۷-۳-۲) سنتز تری بلوک کوپلیمر خطی- دندریتی نسل سوم کلره شده (G_3-Cl).....
۵۱	۸-۳-۲) سنتز تری بلوک کوپلیمر خطی- دندریتی نسل سوم عامل دار شده با گروههای آللوکسی (G_3).....
۵۱	۹-۳-۲) روش تهیه محلولهای مایسل دندریتی.....
۵۲	۱۰-۳-۲) سنتز زوج‌های G_1 بنزیل الکل.....
۵۳	۱۱-۳-۲) سنتز زوج‌های G_2 بنزیل الکل.....
۵۳	۱۲-۳-۲) سنتز زوج‌های G_3 بنزیل الکل.....
	۱۳-۳-۲) روش عمومی کپسوله کردن مولکول رنگینه ۱- (۲-پیریدیل آزو)-۲- نفتول (PAN) در نسل اول، دوم و سوم تری بلوک کوپلیمر خطی-دندریتی.....

۱۴-۳-۲	روش عمومی بررسی آزادسازی مولکول رنگینه PAN از نسل اول، دوم و سوم تری
۵۴	بلوک کوپلیمر خطی-دندریتی.....
۱۵-۳-۲	روش عمومی تهیه حامل‌های بارگیری شده با دارو.....
۱۶-۳-۲	روش عمومی آزادسازی دارو از حامل‌های بارگیری شده به وسیله دارو.....
۱۷-۳-۲	اندازه‌گیری ثابت مهاجرت ظاهری داروهای آنگریز مابین مایسل‌های دندریتی و محیط بیرونی.....
۱۸-۳-۲	ستتر پلی‌اتیلن‌اکسید مونومتوکسی ال ۲۰۰۰ عامل‌دار شده با گروه آللوکسی (PEOM-All, 1).....
۵۷
۱۹-۳-۲	ستتر دی بلوک کوپلیمر خطی- دندریتی نسل اول کلره شده.....
۲۰-۳-۲	ستتر دی بلوک کوپلیمر خطی- دندریتی نسل اول عامل‌دار شده با گروه‌های آللوکسی.....
۲۱-۳-۲	ستتر دی بلوک کوپلیمر خطی-دندریتی نسل دوم کلره شده.....
۲۲-۳-۲	ستتر دی بلوک کوپلیمر خطی-دندریتی نسل دوم عامل‌دار شده با گروه‌های ۴-۴-.....
۵۹	نیتروفنیل آزو)۱-نفتل.....
۲۳-۳-۲	تهیه تجمعات مایسلی از PEOM-Azo (2, 6).....
۲۴-۳-۲	فوتوایزومریزاسیون دی بلوک کوپلیمرهای خطی-دندریتی عامل‌دار شده (2, 6)-PEOM-Azo.....
۶۰ Azo
۲۵-۳-۲	تهیه تجمعات مایسلی (2, 6)-PEOM-Azo اشباع شده از پابرن و تعیین غلظت بحرانی مایسل (CMC).....
۶۰
۲۶-۳-۲	تعیین عدد تجمع (N _{agg}).....
۶۱
۲۷-۳-۲	روش عمومی بارگیری دارو در حامل‌های (2, 6)-PEOM-Azo در فرم ترانس.....
۶۱

- ۲۸-۳-۲) روش بارگیری دارو در حاملهای (2, 6) PEOM-Azo در فرم سیس ۶۱
- ۲۹-۳-۲) روش عمومی بررسی آزادسازی داروها از حاملهای (2, 6) PEOM-Azo ۶۱
- ۳۰-۳-۲) روش بررسی آزادسازی ارلوتینیب از (2, 6) PEOM-Azo در اثنای تابش UV ۶۲

فصل سوم: نتایج و بحث

عنوان	صفحه
۱-۳) سنتز تری بلوک کوپلیمرهای خطی - دندریتی و بررسی خواص آنها ۶۴	۶۴
۱-۱-۳) نگرشی بر راهکارهای سنتزی ۶۴	۶۴
۲-۱-۳) شناسایی تری بلوک کوپلیمرهای خطی - دندریتی با تکنیکهای مختلف ۶۶	۶۶
۳-۱-۳) رفتار حرارتی تری بلوک کوپلیمرهای خطی - دندریتی ۷۱	۷۱
۴-۱-۳) بررسی خواص فوتوفیزیکی و رفتار دو محیط دوستی تری بلوک کوپلیمرهای خطی - دندریتی ۷۳	۷۳
۵-۱-۳) بررسی ریخت شناسی و اندازه تری بلوک کوپلیمرهای خطی - دندریتی ۷۵	۷۵
۲-۳) سنتز تری بلوک کوپلیمرهای عامل دار شده با بنزیل الکل و بررسی خواص هیدرولیز آنها ۷۷	۷۷
۱-۲-۳) سنتز و شناسایی تری بلوک کوپلیمرهای خطی - دندریتی عامل دار شده با بنزیل الکل ۷۸	۷۸
۲-۲-۳) بررسی تشکیل ساختارهای دندریتی دو محیط دوست - مهمان با مولکول ۱- (۲- پیریدیل آزو) ۸۳	۸۳
۲- نفتل [dye]/[G _n] (n=1-3) ۸۳	۸۳
۳-۲-۳) مقایسه سینتیک رهایش مولکولهای مهمان بارگیری شده با روش زوج شده و کپسوله شدن در ۸۶	۸۶
تری بلوک کوپلیمرهای خطی - دندریتی ۸۶	۸۶

- ۳-۲-۴) بررسی ریخت‌شناسی و اندازه نانوحامل‌های تشکیل شده از روش زوج شدن و کپسوله شدن ۸۷
- ۳-۳-۱) بررسی امکان حمل و ره‌ایش داروهای نالتروکسان و ارلوتینیب با استفاده از روش کپسوله کردن در اشکال خوراکی ۸۹
- ۳-۳-۲) خودتجمعی مایسل‌های G_1 و G_2 براساس تصاویر TEM ۹۰
- ۳-۳-۳) ارزیابی از پایداری ساختاری کوپلیمرهای کربوسیلوکسانی در برابر هیدرولیز ۹۲
- ۳-۳-۴) ارزیابی میزان بارگیری (IC) و بازده بارگیری (LE) داروهای نالتروکسان و ارلوتینیب در فرم‌های آبگریز و آبدوست آنها ۹۳
- ۳-۳-۵) بررسی سینتیک آزادسازی داروها در فرم آبدوست و آبگریز در pHهای مختلف ۹۶
- ۳-۳-۶) بررسی سینتیک ره‌ش داروها در فرم آبدوست و آبگریز در محیط آزمایشگاهی ۹۸
- ۳-۳-۷) ثابت تعادل انتقال ظاهری برای داروها مابین مایسل‌های دندریتی و محیط بیرونی (K_T) ۱۰۱
- ۳-۳-۸) اندازه و توزیع اندازه نانو ذرات حاوی نالتروکسان و ارلوتینیب ۱۰۲
- ۳-۴) بررسی امکان حمل و ره‌ایش کنترل شده نوری داروی ارلوتینیب با استفاده از دی بلوک کوپلیمرهای خطی-دندریتی باروش کپسوله کردن در اشکال خوراکی ۱۰۳
- ۳-۴-۱) دی بلوک کوپلیمرهای خطی-دندریتی دو محیط دوست بعنوان حامل‌های کنترل شونده نوری ۱۰۴
- ۳-۴-۲) فوتوایزومریزاسیون دی بلوک کوپلیمرهای خطی-دندریتی (PEOM-Azo (2, 6) ۱۱۱
- ۳-۴-۳) اثرات تابش‌دهی نور UV در اندازه دی بلوک کوپلیمرهای خطی-دندریتی (PEOM-Azo (2, 6) ۱۱۳
- ۳-۴-۴) تشکیل تجمعات مایسلی از سامانه‌های (PEOM-Azo (2, 6) و تعیین CMC ۱۱۵
- ۳-۴-۵) تعیین تعداد ذرات در تجمعات مایسلی (PEOM-Azo (2, 6) ۱۱۷

۱۱۸	۳-۴-۶) ریخت‌شناسی و اندازه دی بلوک‌کوپلیمرهای خطی- دندریتی PEOM-Azo (2, 6).....
۱۲۱	۳-۴-۷) ارزیابی IC و LC دارو در حاملهای تشکیل شده از دی بلوک‌کوپلیمرهای خطی-دندریتی PEOM-Azo (2, 6).....
۱۲۳	۳-۴-۸) ارزیابی سینتیک آزادسازی.....
۱۲۳	۳-۴-۸-۱) بررسی تاثیر تابش UV در رهش ارلوتینیب از PEOM-Azo (2, 6).....
۱۲۵	۳-۴-۸-۲) رهش ارلوتینیب از PEOM-Azo (2, 6) در فرم ترانس.....
۱۲۵	۳-۴-۸-۳) آزادسازی ارلوتینیب از PEOM-Azo (2, 6) در فرم سیس.....
۱۲۵	۳-۴-۸-۴) آزادسازی ارلوتینیب هیدروکلرید از PEOM-Azo (2, 6) در فرم ترانس.....
۱۲۶	۳-۴-۸-۵) آزادسازی ارلوتینیب هیدروکلرید از PEOM-Azo (2, 6) در فرم سیس.....
۱۲۷	۳-۵) نتیجه‌گیری.....
۱۲۹	۳-۶) پیشنهادات.....
۱۳۱	مراجع.....
۱۴۸	ضمایم.....

فهرست اختصارات:

MALDI-TOF: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight

DLS: Dynamic Light Scattering Measurements

K_r : Apparent Partition Equilibrium Constant

TEM: Transmission Electron Microscopy

GPC: Gel Permeation Chromatography

CMC: Critical Micellar Concentrations

DSC: Differential Scanning Calometry

SEM: Scanning Electron Microscopy

NMR: Nuclear Magnetic Resonance

K_v : Partition Equilibrium Constant

M_n : Numerical Molecular mass

N_{agg} : Aggregation Number

IC: Incorporation Content

PDI: Polydispersity index

LE: Loading Efficiency

G: Generation

D: Diameter



گروه شیمی آلی و بیوشیمی

رساله دکترا برای دریافت درجه دکترا تخصصی (Ph.D.) در رشته شیمی آلی

عنوان رساله:

سنتز نانودندریمرهای کربوسیلوکسانی جدید. بررسی خواص و کاربرد آنها

استاد راهنما:

آقای دکتر حسن نمازی

اساتید مشاور:

آقای دکتر کاظم دیندار صفا و آقای دکتر یدالله امیدی

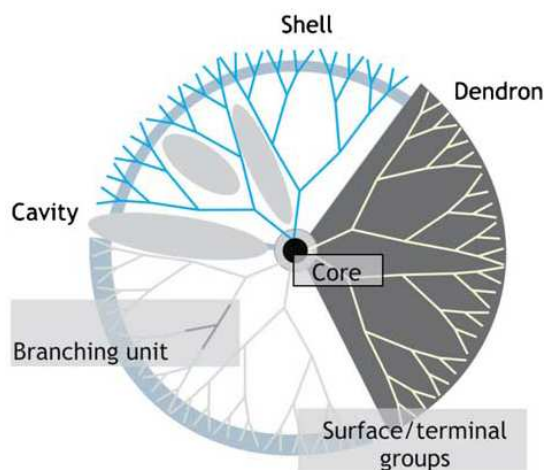
پژوهشگر:

سعید جعفری راد

دی ۱۳۸۹

۱-۱) مقدمه و پیشینه:

دندریمرها اولین سوپرامولکولهای سنتز شده توسط محققان می‌باشند که دارای ساختار کاملاً کنترل شده- از قبل طراحی شده- هستند حضور تعداد زیادی گروههای عاملی روی سطح دندریمرها منجر به انحلال پذیری، گرانبوی و رفتار حرارتی متفاوت نسبت به پلیمرهای سنتی می‌گردد (تصویر ۱-۱).



تصویر ۱-۱. عناصر اصلی در ساختار عمومی یک دندریمر [۴]

این پلیمرها نسبت به پلیمرهای سنتی، دارای نظم و تقارن بالاتری می‌باشند و می‌توان این ترکیبات را با پیش‌بینی اولیه طراحی و سنتز نمود. به طور کلی دندریمرها دارای شکل منظم و سه بعدی شاخه‌ای می‌باشند ابعاد و وزن مولکولی در این ترکیبات قابل کنترل بوده و به علت دارا بودن مساحت سطحی بالا و گروههای عاملی فعال سطحی حلالیت بیشتری نسبت به پلیمرهای خطی نشان می‌دهند (جدول ۱-۱) [۴-۱].

ماکرومولکولهای حاوی ساختارهای شاخه‌دار در سه دوره می‌توانند مورد بررسی قرار گیرند: اولین مرحله برهه زمانی ۱۸۶۰ تا ۱۹۴۰ را دربر می‌گیرد که کنترل سنتز، جداسازی محصولات واکنش و تعیین خصوصیات فیزیکی در آن زمان ابتدایی بود مرحله دوم حداثی سالهای ۱۹۴۰ تا ۱۹۷۰ می‌باشد که ساختارهای شاخه‌دار از لحاظ تئوری مورد بررسی قرار گرفته و تلاشهای اولیه برای تهیه آنها از

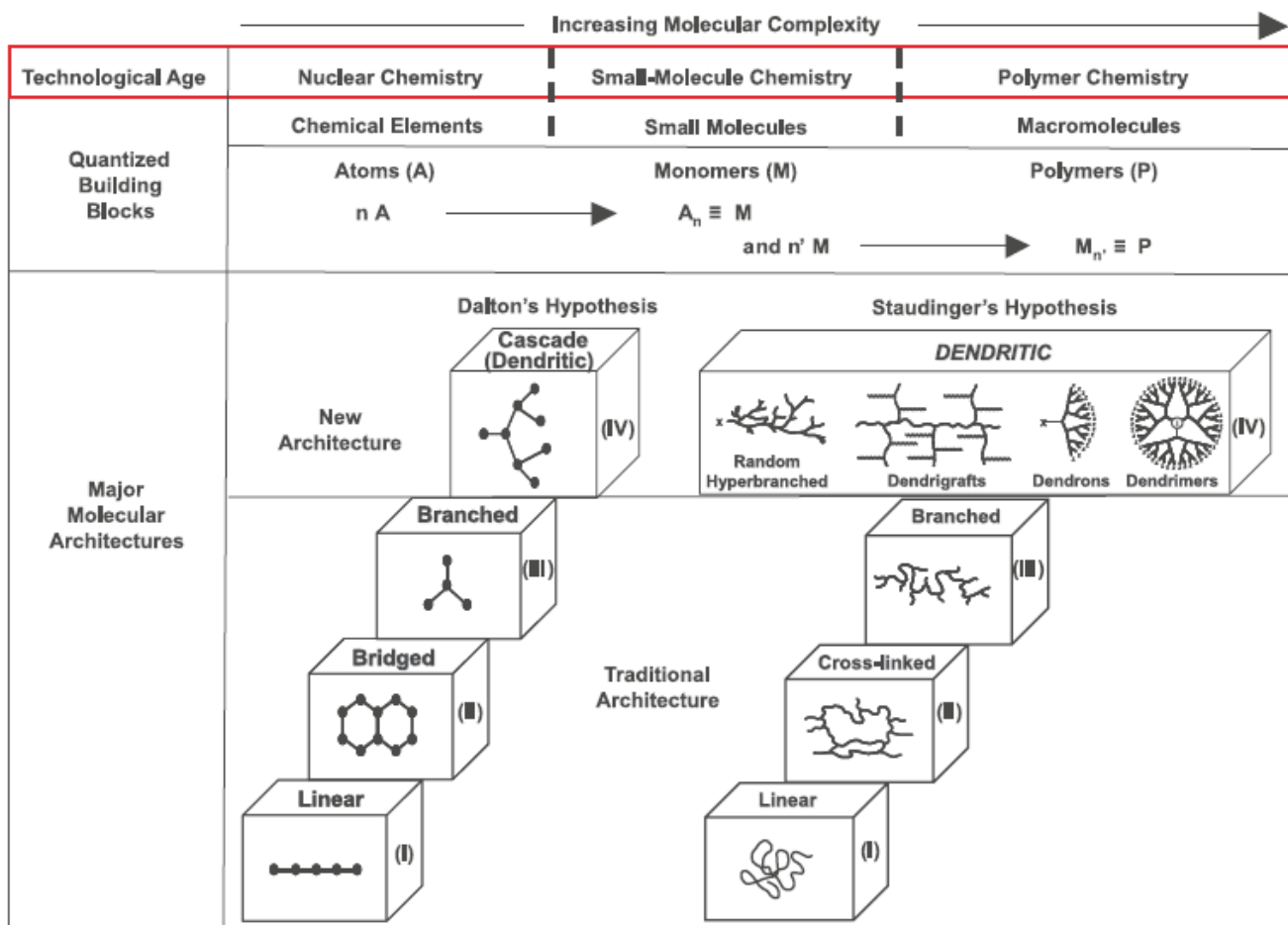
پلیمریزاسیون مرسوم مونومرهای مختلف عامل‌دار به کار رفت مرحله سوم از سال ۱۹۷۰ تا ۱۹۸۰ را دربر می‌گیرد در طول این دوره پیشرفت در سنتز، جداسازی، خالص‌سازی و معرفی روش‌های اسپکتروسکوپی گوناگون برای شناسایی ساختارهای دندریتی ایجاد گردید [۵].

جدول ۱-۱. مقایسه برخی از مشخصات فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی در سه دسته اصلی ساختارهای ماکرومولکولی [۵]

دندریمرها	پلیمرهای پرشاخه	پلیمرهای خطی	خاصیت
کروی	گلوبولی	بهم‌پیچیده اتفاقی	شکل
پایین	پایین	بالا	گرانروی مذاب
پایین	متوسط به بالا	بالا	گرانروی ذاتی
بالا	بالا	پایین	انحلال پذیری
بی‌شکل	بی‌شکل	بالا	بلورینگی
بالا	بالا	پایین	واکنش پذیری
بسیار بالا	متوسط	پایین	کنترل ساختاری
بالا	بالا	پایین	سازگاری
پایین	پایین	بالا	قابلیت فشرده شدن

دندریمرها از نظر ساختار مولکولی به عنوان چهارمین دسته ماکرومولکولها شناخته شده‌اند [۹-۶] دلیل چنین طبقه‌بندی، ساختار و خواص منحصر به فردی است که از این دسته از پلیمرها گزارش شده است (تصویر ۱-۲) [۱۰-۱۵] اولین مقاله‌ای که به طور مفصل سنتز دندریمرهای پلی آمیدوآمین (PAMAM) را شرح می‌دهد در سال ۱۹۸۵ چاپ شد [۱۶] امروزه بعد از گذشت حدود بیست و پنج سال از اولین گزارش در مورد دندریمرها

بسیاری از فرضیات جامه عمل پوشیده و به بسیاری از سوالات جواب داده شده است.



تصویر ۱-۲. مقایسه تکامل چهار دسته ساختارهای ماکرومولکولی بر اساس پارامترهای معماری مولکولی، راهبرد سنتز، واحدهای سازنده و برهه های زمانی تولید [۱۶]

۲-۱) انواع ساختارهای دندریتی

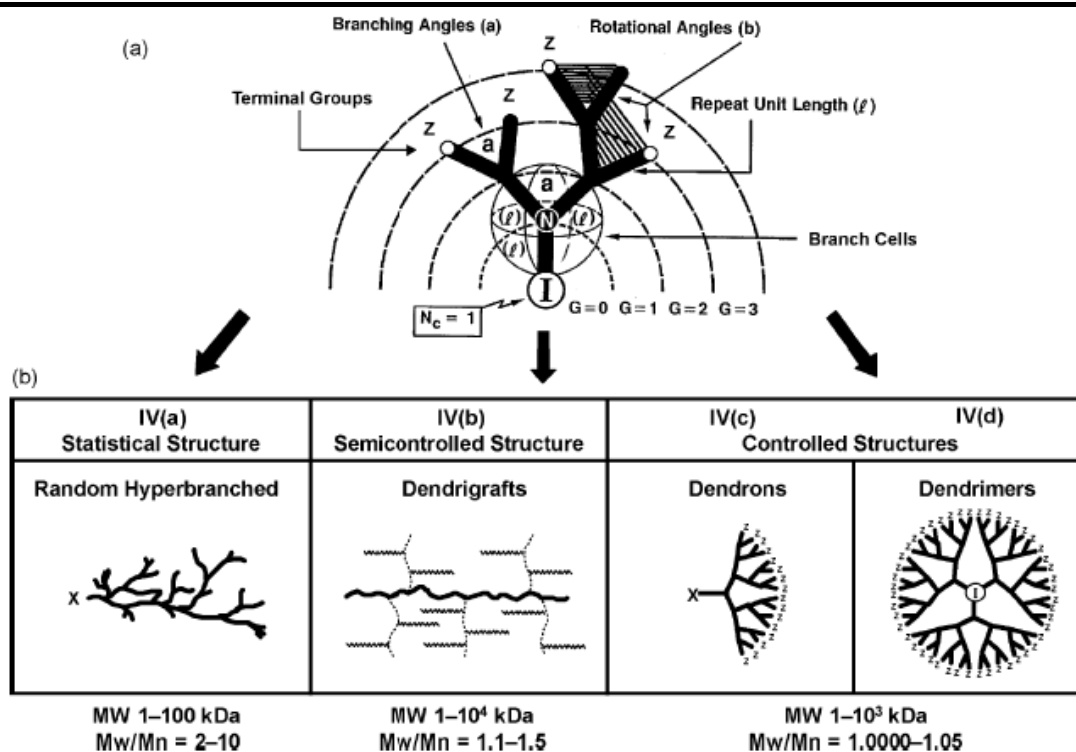
دندریمرها نیز بر اساس درجه کنترل ساختاری به سه دسته زیر طبقه بندی می شوند:

پلیمرهای پرشاخه آماری (تصادفی)^۱، پلیمرهای گرافت دندریمری و بالاخره دندرونها و دندریمرها.

همان طور که در تصویر ۱-۳ نشان داده شده است ساختار دندرونها و دندریمرها نسبت به پلیمرهای

گرافت دندریمری و پلیمرهای پرشاخه آماری متقارن تر و منظم تر می باشند [۱۷ و ۱۸].

¹ Random hyperbranched



تصویر ۱-۳. (a) اجزای تشکیل دهنده یک دندریمر (b) تقسیم بندی زیرشاخه های اصلی در ساختارهای دندریتی [۱۶]

۱-۲-۱) دندرونها و دندریمرها

دندرونها و دندریمرها زیر شاخه ای از ماکرومولکولهای دندریمری هستند که بیشترین تحقیق در مورد آنها صورت گرفته است در دهه گذشته بیش از دو هزار مقاله در مورد این گروه منحصر به فرد از پلیمرهای دارای ساختمان کنترل شده منتشر شده است.

۱-۲-۲-۱) روشهای سنتز دندرونها و دندریمرها

به طور کلی دندرونها و دندریمرها را به دو روش اصلی سنتز می‌شوند.

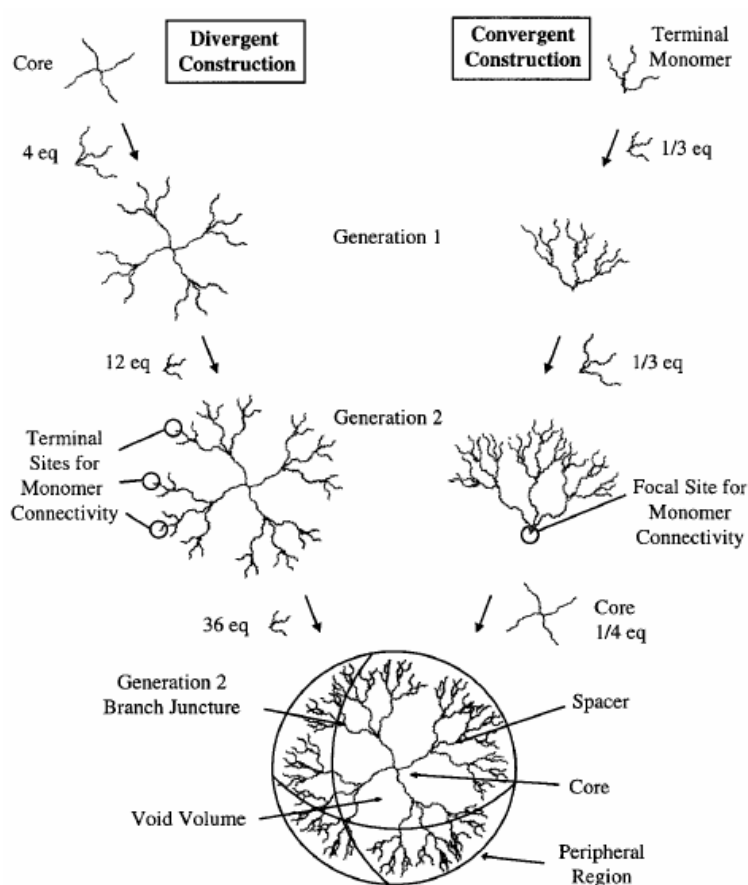
۱-۲-۲-۱-۱) سنتز به روش واگرا (Divergent)

در این روش، رشد دندریمر از نقطه‌ای که هسته دندریمر خواهد بود شروع شده و به سوی بیرون به

وسیله تکرار مراحل جفت شدن و فعال‌سازی ادامه می‌یابد (تصویر ۱-۴) [۱۹-۲۲].

۱-۲-۲) سنتز بروش همگرا (Convergent)

در این روش رشد از محلی که سرانجام قسمت بیرونی دندریمر خواهد شد شروع می‌شود و به واسطه جفت شدن گروه‌های عاملی انتهایی به گروه‌های عاملی مونومر پیش می‌رود بعد از تکرار فرایند به اندازه کافی، این دندرون‌ها می‌توانند از طریق گروه‌های عاملی واقع در انتهای خود به یک هسته چند عاملی متصل شوند و دندریمرهای کروی شامل چندین دندرون را به وجود آورند (تصویر ۱-۴) [۲۳ و ۲۴].



تصویر ۱-۴. سنتز دندریمرها از طریق روشهای واگرا و همگرا [۲۳]

سنتز دندریمرها از طریق واگرا دو مزیت دارد که شاید بتوان گفت تمامی معایب این روش و مزایای

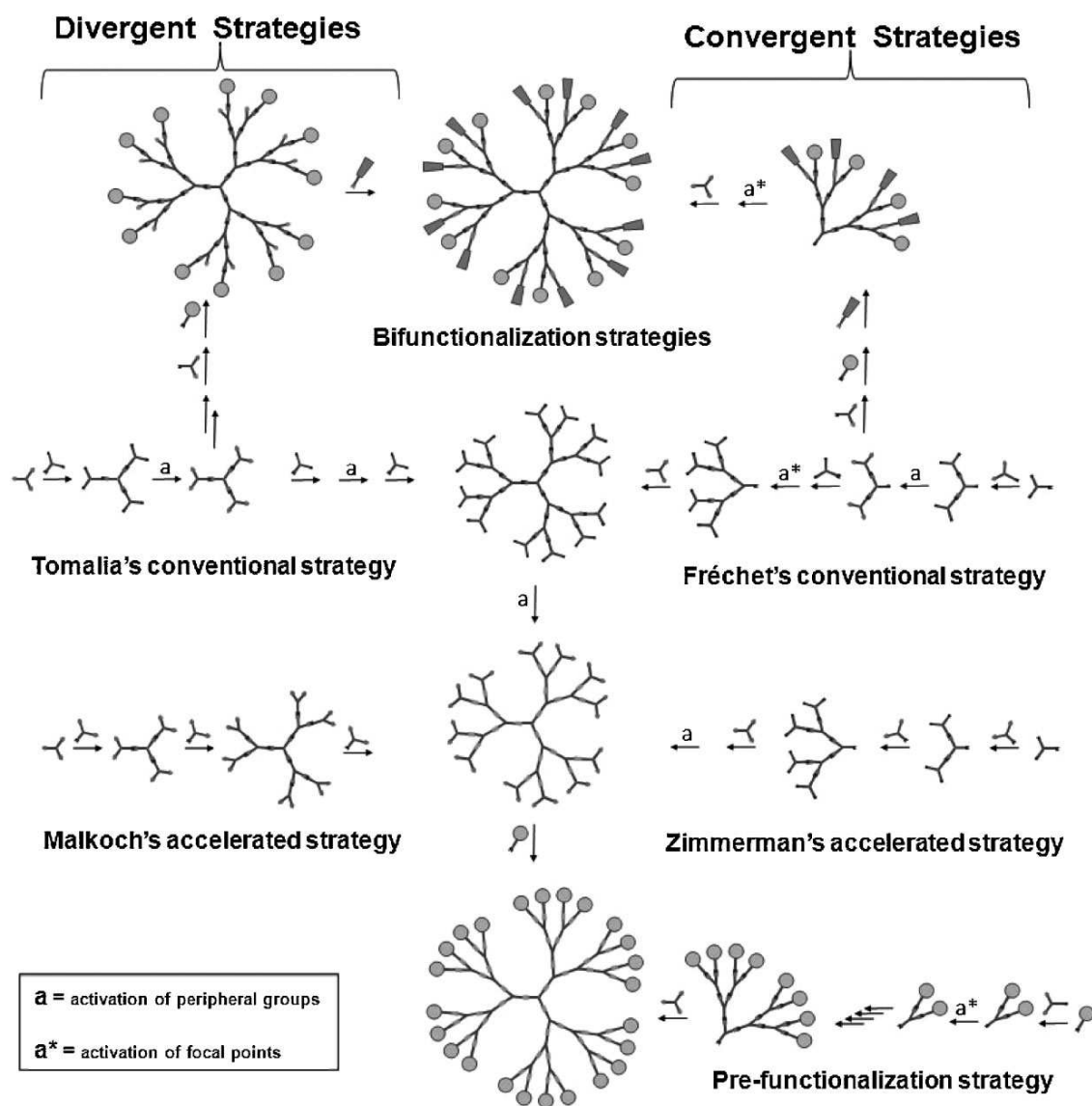
روشهای دیگر را تحت شعاع قرار می‌دهد که عبارتند از:

(۱) امکان تهیه نسل‌های بالاتر نسبت به روشهای دیگر

(۲) دسترسی به راندمان بالاتر

همین دو عامل باعث شده است که دندریمرهای تهیه شده بدین طریق امروزه به صورت تجاری در دسترس باشند (تصویر ۱-۵).

درستتر دندریمرها از طریق همگرا نسبت به روش واگرا تعداد کمتری از مراحل فعال‌سازی و جفت‌شدن لازم است اگر چه در هر مرحله از جفت‌شدن وزن مولکولی تقریباً دو برابر می‌شود اما چون واکنشها کمی نیستند باید فرایندهای خالص‌سازی انجام گردد بنابراین مقداری از محصول تلف می‌شود.

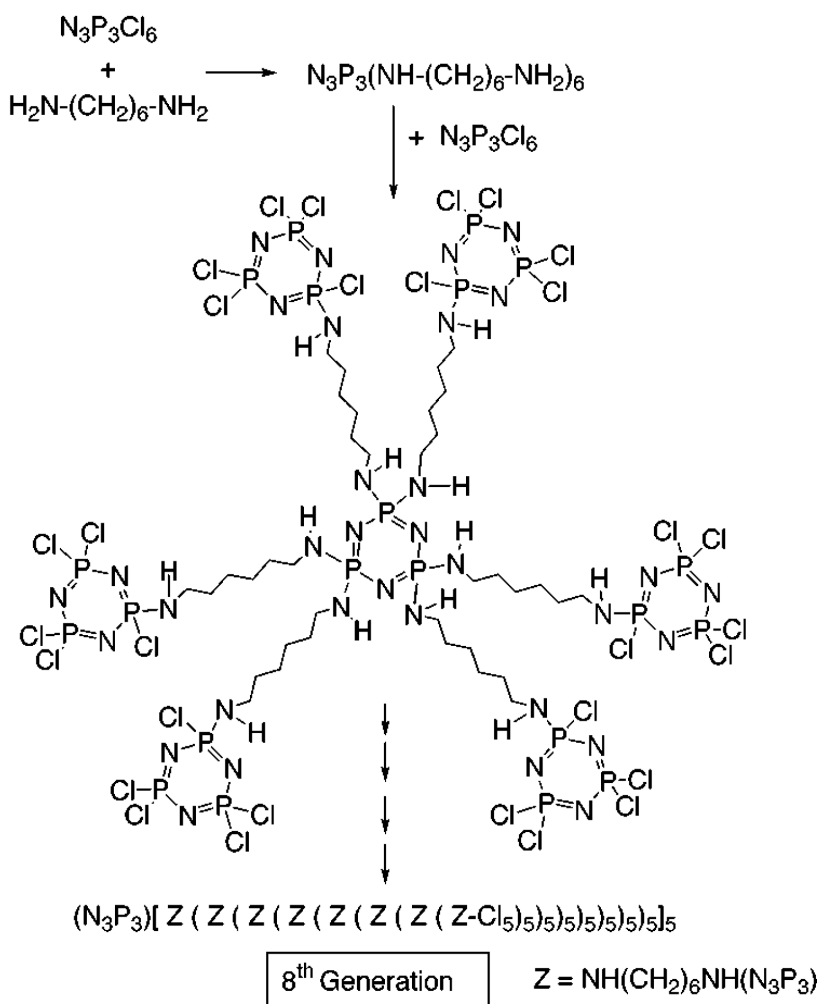


تصویر ۱-۵. نمای شماتیک از مسیرهای مختلف به کار رفته در تهیه دندریمرها [۲۴]

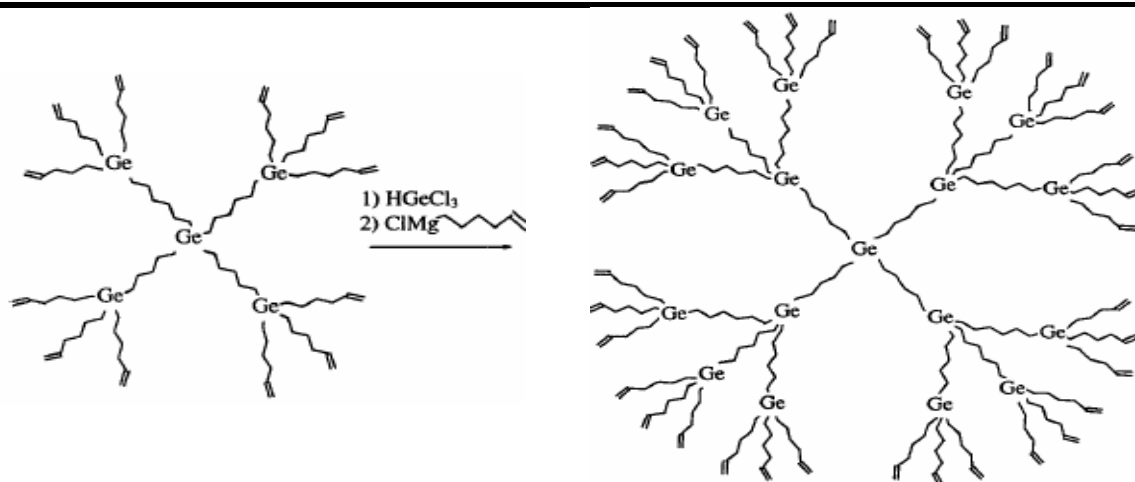
۳-۱) دندیرمهای بر پایه هترواتمها

بیشتر تحقیقات انجام شده در عرصه دندیرمها برپایه اتم کربن بوده و تعداد اندکی به دندیرمهای حاوی عناصر گروههای اصلی جدول تناوبی اختصاص پیدا می‌کند [۲۵ و ۲۶] گزارشهای متعددی از ماکرومولکولهای دندیریتی حاوی اتمهای فسفر، ژرمانیم، بیسموت و بور در مراجع علمی ملاحظه می‌گردد

(تصویر ۱-۶ و ۱-۷) [۲۷-۳۰].



تصویر ۱-۶. نمایی از سنتز دندیرم حاوی اتم فسفر [۳۱]



تصویر ۱-۷. نمایی از سنتز دندریمر حاوی اتم ژرمانیوم [۳۱]

۱-۳-۱) دندریمرهای با پیکره حاوی اتم سیلیسیم

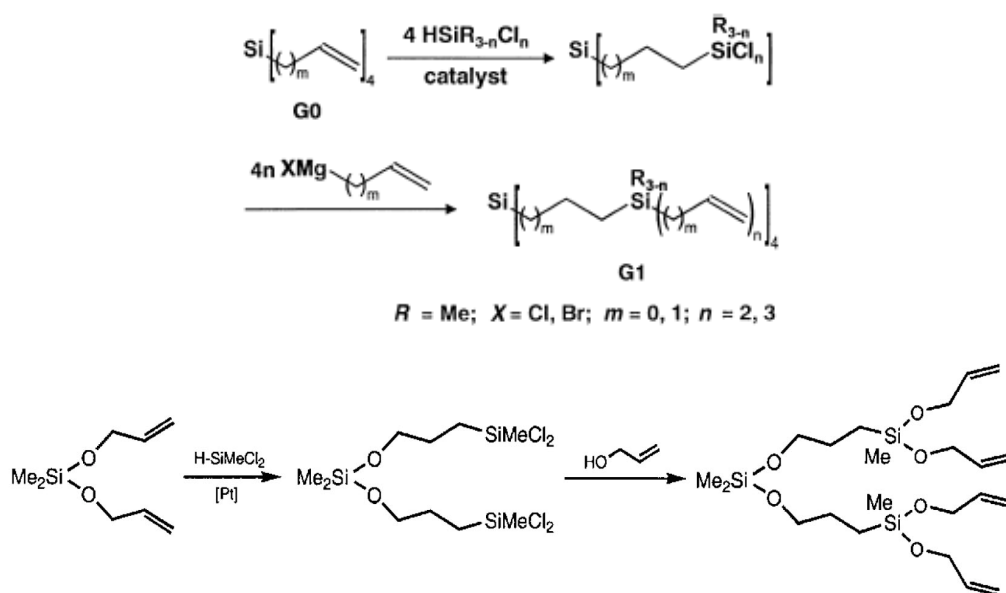
دندریمرهای مبتنی بر سیلیسیم نخستین دندریمرهای حاوی هترواتم می‌باشند که از سال ۱۹۸۹ سنتز گردیده‌اند. سه نوع از اتصالات در نقاط شاخه‌دارکننده به کار برده می‌شود: گروههای سیلوکسان (Si-O)، کربوسیلان (Si-C) و پلی سیلان (Si-Si). نخستین مثال‌ها در سال ۱۹۸۹ برای دندریمرهای نوع پلی-سیلوکسان که حاوی اتصالات SiO_3C بود توصیف شد. دندریمرهای نوع کربوسیلان که حاوی اتصالات SiC_4 در همه نقاط شاخه‌دار می‌باشند در سال ۱۹۹۲ و بعد از آن سنتز گردیدند که مهمترین دسته دندریمرهای حاوی سیلیسیم می‌باشند این اهمیت بواسطه پایداری عالی شیمیایی و حرارتی بالای آنها می‌باشد. دندریمرهای نوع پلی سیلان حاوی اتصالات SiSi_4 از سال ۱۹۹۵ شناخته شده و تنها برای نسلهای پایین قابل سنتز می‌باشند. بیشتر روشهای به کار رفته برای سنتز دندریمرهای حاوی سیلیسیم روشهای واگرا سنتز واگرا بوده و مثالهای اندکی در ارتباط با سنتزهای همگرا موجود می‌باشد [۳۱].

مسیر سنتزی برای دندریمرهای حاوی اتم سیلیسیم انعطاف بالایی از خود نشان می‌دهد به طوری که نه تنها واکنشگر هیدروسیلیل دار کردن و واکنشگر آلکنیل دار کردن بلکه مولکول هسته نیز می‌تواند بدون تغییرات عمده در شرایط واکنش عوض شود. مشخصات تعدادی از دندریمرهای حاوی اتم سیلیسیم با

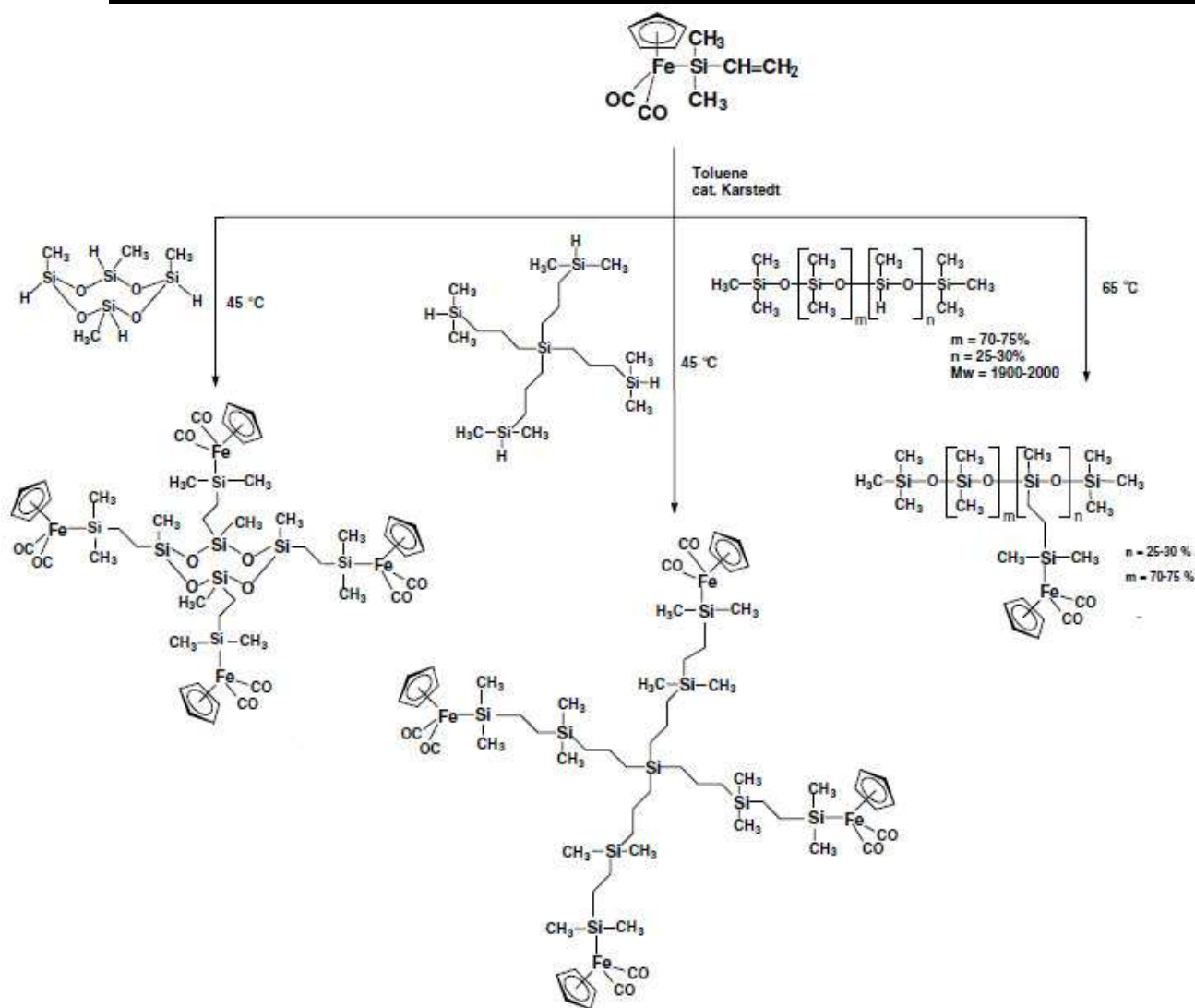
مولکولهای هسته، طول قطعه و چندشاخگی متفاوت در منابع علمی وجود دارد اما عمومی‌ترین مولکول هسته به کار رفته در اکثر گزارشها مربوط به تترا آلایل سیلان می‌باشد که منجر به تولید دندریمرهایی با توپولوژی متقارن کروی می‌گردد [۳۱].

۱-۳-۱-۱) سنتز و عامل‌دار کردن دندریمرهای خانواده کربوسیلان

همه دندریمرهای کربوسیلان با استفاده از مراحل متناوب هیدروسیلیلاسیون و سپس آلکنیلاسیون (با واکنشگرهای گرینارد) یا الکلوز (معمولا با آلایل الکل) با بازده بالا سنتز می‌گردند. در صورتی که جهت ایجاد پیوندهای دوگانه انتهایی از الکلوز استفاده گردد بجای دندریمرهای کربوسیلان، دندریمر کربوسیلوکسان تولید می‌شود. به منظور ممانعت از انجام واکنشهای جانبی از قبیل افزایش α در هیدروسیلیلاسیون، کنترل دقیق دما و گزینش حلال بکار رفته در خلال هیدروسیلیلاسیون الزامی می‌باشد. تا به امروز همه دندریمرهای کربوسیلان یا کربوسیلوکسان گزارش شده از طریق روش واگرا سنتز (تصویر ۸-۱) [۳۲-۳۷] و عامل‌دار (تصویر ۹-۱) شده‌اند [۳۸-۴۵].



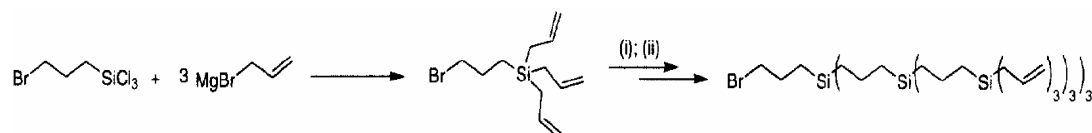
تصویر ۸-۱. نمای از روش عمومی سنتز دندریمر کربوسیلان و کربوسیلوکسان [۴۳]



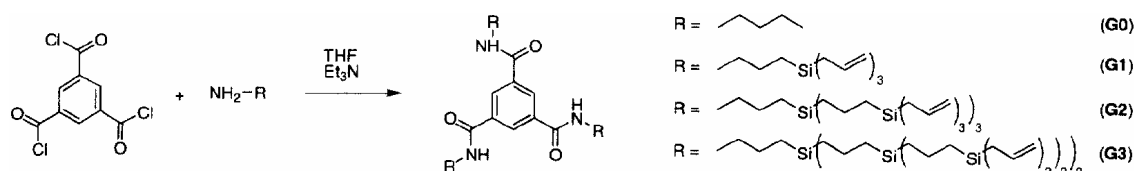
تصویر ۱-۹. ماکرومولکولهای کربوسیلانی عاملدار شده با گروههای فروسن از طریق هیدروسیلایلایسیون [۴۳]

همان طور که ذکر گردید روش سنتز واگرای دندریمرها، اجازه حضور گروههای عاملی همچون آمیدها را در پیکره دندریمر کربوسیلان نمی‌دهد زیرا این گروهها اجرای واکنش هیدروسیلایلایسیون را دچار اختلال می‌کنند. از سوی دیگر برای اهداف ویژه حضور چنین گروههایی -فرضاً برای اتصال مولکولهای میهمان از طریق پیوند هیدروژنی- ضروری می‌باشد، در این راستا محققان دست به ابتکار جدیدی با استفاده از یک مولکول هسته خاص زده‌اند. بدین ترتیب که از سنتز واگرای دندرونیهای کربوسیلان به عنوان بلوکهای چند منظوره برای سنتز همگرا دندریمرهای کربوسیلان با هسته عاملدار شده استفاده می‌گردد و خود

دندریمر با استفاده از تلفیق راهکارهای سنتزی واگرا- همگرا تهیه می‌شود. دندرونهاى عاملدار شده حاوی آمین از اختلاط نسلهای متفاوت دندرون عاملدار شده حاوی برم با آمونیاک مایع در مقادیر مازاد صورت می‌گیرد و دندرونهاى آمین‌دار با بازده بالایی جداسازی می‌گردند (تصویر ۱-۱۰) [۴۵].



conditions: i, HSiCl₃, (Bu₄N)₂Pt Cl₆, r.t.; ii, (allyl)MgBr, Et₂O, reflux 4-6 hr.



تصویر ۱-۱۰. نمایی از سنتز دندریمر کربوسیلان با استفاده از روش همگرا [۴۵]

یکی از جذاب‌ترین کارهای پژوهشی با استفاده از این دندریمرها، تولید دندریمرهای کربوسیلوکسان پوشانده شده در انتها با سیلول می‌باشد. ماکرومولکولهای دندریتی حاوی سامانه‌های مزدوج توجهات زیادی را به دلیل پتانسیل‌شان در تهیه سامانه‌های مولکولی انتقال الکترون و انرژی جلب کرده‌اند. اکثر دندریمرهای الکترومولینسانس گزارش شده تا حال با استفاده از دندرونها یا هسته‌هایی با مراکز کرمفوری تهیه شده‌اند. سیلول و مشتقات آن، بویژه ۲،۳،۴،۵- تترافنیل سیلاسیکلوپنتادی‌انها به دلیل کاربرد متعددشان در مواد انتقال الکترون شناخته شده می‌باشند. همچنین مشتقات دی‌کلروسیلان در دندریمرهای کربوسیلوکسان به عنوان یک هسته مفید بدلیل شیمی چند کاره و پایدار که اجازه تهیه ساختارهای مولکولی وسیعی را می‌دهد. بدین ترتیب انجام واکنش با استفاده از بخش دی‌کلروسیلان انتهایی یک روش ایده‌آل برای پوشاندن دندریمرهای کربوسیلوکسان با گروههای سیلول می‌باشد. با این تصور محققان اقدام به تهیه دندریمرهای کربوسیلوکسانی در نسلهای پایین با استفاده از واحدهای سیلول پیرامونی و سامانه ۱،۳- دی‌ان کرده‌اند (تصویر ۱-۱۱).