САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МАРКЕЛОВ ДЕНИС АНАТОЛЬЕВИЧ

ДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДЕНДРИМЕРА В РАСТВОРЕ: ТЕОРИЯ, КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, ЯМР ЭКСПЕРИМЕНТ

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант: д.ф.-м.н., профессор Ю. Я. Готлиб

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1. Практическое использование дендримеров	16
1.1.1. Использование внутреннего пространства дендримеров	16
1.1.2. Биологическое использование дендримеров	18
1.1.3. Светособирающие процессы и светопроводимость	21
1.1.4. Дендримерные катализаторы	22
1.2 Динамические свойства	22
1.2.1 Аналитическая теория и результаты численных расчетов	22
1.2.2 Компьютерное моделирование	31
1.2.3 Экспериментальные исследования	36
1.2.3.1. Локальные свойства	36
1.2.3.2. Характеристическая вязкость	39
1.2.3.3. Диффузия	40
1.3. Равновесные свойства	42
1.3.1 Форма дендримера	42
1.3.2. Размер дендримера	43
1.3.3 Внутреннее пространство дендримера	49
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	54

2.1 Описание вязкоупругой модели	56
2.1.1 Модель дендримера с модифицированными концевыми	
группами	61
2.1.2 Модель дендримера с жесткостью на изгиб (модель	
жесткоцепного дендримера)	64
2.2 Метод решения уравнений движения	67
2.3 Структура релаксационного спектра	80
2.3.1 Стандартный дендример	80
2.3.2 Дендример с массивными концевыми группами	86
2.3.3 Звездообразный дендример	86
2.3.4 Жесткоцепной дендример	87
2.4 Динамический модуль	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94

ГЛАВА **3.** ОРИЕНТАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ДЕНДРИМЕРЕ

ДЕНДРИМЕРЕ.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	96
3.1. Теория	ориентационных свойств на основе вязкоупругой	
модели		97
3.1.1 Мето	дика расчета M_1	98
3.1.2	Анализ временных зависимостей функции <i>М</i> ₁	.101
	3.1.2.1 Гибкоцепной дендример	102
	3.1.2.2 Жесткоцепной дендример	.106
3.1.3 Прояв	вление ориентационной подвижности в спин-	
решеточної	й ЯМР релаксации. Результаты вязкоупругой теории	109
3.1.3.	1 Методика расчета	.109
3.1.3.	2 Частотные зависимости [1/ <i>T</i> ₁]	.113
3.2 Исследо	ование сегментальной ориентационной подвижности в	
дендримере	е на основе данных компьютерного моделирования	.122
3.2.1	Гибкоцепной дендример. Результаты моделирования	
крупн	нозернистой модели дендримера методом броуновской	
динам	мики	.123
	3.2.1.1 Описание модели	.123
	3.2.1.2 Анализ ориентационной подвижности	
	сегментов дендримера	.124
	3.2.1.3 Проявление ориентационной подвижности	
	в спин-решеточной ЯМР релаксации	.134
3.2.2	Жесткоцепная модель дендримера. Результаты	
моле	кулярно-динамического моделирования	
ЛИЗИН	ювого дендримера	137
	3.2.2.1 Описание модели дендримера и методика	
	моделирования	.139
	3.2.2.2 Анализ ориентационной подвижности в	
	лизиновом дендримере	145
	3.2.2.3 Проявление ориентационной подвижности	
	в спин-решеточной ЯМР релаксации	.151
3.3 Экспери	иментальные исследования спин-решеточной ЯМР	
релаксации	в дендримерах	.158
3.3.1	Лизиновые дендримеры	.159
	3.3.1.1 Описание метода и используемые образцы.	.159
	3.3.1.2 Результаты ЯМР эксперимента	.160
	3.3.1.3 Сопоставление экспериментальных данных	
	с результатами компьютерного моделирования	161
	3.3.1.4 Сопоставление частотных зависимостей	
	$[1/T_{1H}]$, полученных для сегментов лизинового	
	дендримера и для CH ₂ групп	.165
	3.3.1.5 Значения $1/T_{1H}$ при 300К и фиксированной	
	частоте для различных частей дендримера	.166
3.3.2	Карбосилановые дендримеры	170
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.		.175

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛОЙ	
СЕРДЦЕВИНЫ В МАКРОМОЛЕКУЛЕ ДЛЯ ДВОЙНОЙ	
СИСТЕМЫ: ДЕНДРИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ.	.178
4.1. Теория на основе метода самосогласованного поля	.180
4.1.1. Описание модели	.180
4.1.2. Результаты и обсуждение	183
4.1.2.1. Влияние селективности растворителя на	
конформацию дендримера	183
4.1.2.2. Роль несовместимости между внутренними	
и концевыми сегментами (сегрегационный эффект)	.188
4.1.2.3. Влияние топологических параметров	
макромолекулы на образование полости в	
дендримере	.192
4.2 Молекулярно-динамическое моделирование карбосиланового	
дендримера с цианбифенильными концевыми группами	.196
4.2.1. Модель дендримера и методика моделирования	.196
4.2.2. Результаты и обсуждение	201
4.2.3. Сопоставление результатов численных расчетов	
методом SF-SCF и молекулярно-динамического	
моделирования	203
4.3 Экспериментальные ЯМР исследования карбосиланового	
дендримера с цианбифенильными концевыми группами	.207
4.3.1. Описание образцов и методика эксперимента	207
4.3.2. Результаты эксперимента	207
4.3.2.1. ЯМР спектры	.207
4.3.2.2. Спин-решеточная ЯМР релаксация	.210
4.3.3. Сопоставление результатов развитой теории и	
эксперимента	.214
4.4 Образование супрамолекулярных агрегатов в системе	
«карбосилановый дендример-октаноат натрия» в воде по	
экспериментальным данным ЯМР спектроскопии	217
4.4.1. Материалы и методы	218
4.4.2. Результаты и обсуждение	219
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	222
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ	.225
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	232
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ	270

введение

Актуальность темы

Изучение связи между строением макромолекулы и ее физическими свойствами является одной из наиболее важных задач современной физики высокомолекулярных соединений. К числу особенных структур, к которым, правило, неприменимы общие подходы, развитые как ДЛЯ других полимерных систем, относятся дендримеры. Интерес к исследованию свойств дендримерных систем появился в конце прошлого века и не спадает до сих пор. По данным базы Web of Knowledge каждый год публикуется не менее 500 научных работ, посвященных исследованию как отдельных дендримеров, так и различных супрамолекулярных систем на основе дендримерных макромолекул. Не спадающий интерес к данной тематике особенностями дендримеров, вызван уникальными которые находят расширяющемся применение В постоянно диапазоне практических приложений. Дендримеры востребованы в таких областях как физика, медицина, химия, биология, энергосберегающие технологии и д.р.

Практическое использование дендримеров во многих случаях связано с использованием их внутреннего пространства, например, для инкапсуляции полезного вещества или в качестве нанореактора. Однако возможности детального изучения свойств внутренней области дендримера довольно ограничены. Это связано с тем, что, зачастую, традиционные подходы неприменимы для данных исследований и часто приводят к противоречивой неправильной интерпретации экспериментальных данных. Такая или ситуация вызвана недостаточным развитием теоретических представлений о дендримерных структурах. В особенности ЭТО касается изучения Например, свойств. развитие теории локальной динамических ориентационной подвижности в дендримере, которая проявляется В различных экспериментальных методах (таких как диэлектрическая релаксация, поляризованная люминесценция, ЯМР релаксация и других),

сталкивается с трудностями суперпозиции нескольких релаксационных процессов, что не позволяет интерпретировать данные компьютерного моделирования даже для крупнозернистой модели.

Целью данной диссертационной работы было изучение свойств внутренней области дендримера, а именно: (i) развитие аналитической теории релаксационного спектра для различных дендримерных систем; (ii) построение теории ориентационной подвижности сегментов дендримера; (iii) изучение возможностей и особенностей формирования полой сердцевины внутри дендримерной макромолекулы в двойной системе дендример-растворитель.

Основные задачи, решаемые в работе:

- развить аналитическую теорию релаксационных свойств как для стандартного дендримера, так и для дендримера с модифицированными концевыми группами;
- построить аналитическую теорию ориентационной подвижности внутри макромолекулы для гибкоцепной и жесткоцепной моделей дендримера; использовать данную теорию для анализа результатов компьютерного моделирования и описания экспериментальных данных ЯМР эксперимента;
- показать теоретическую возможность образования полой сердцевины внутри дендримера в системе "дендример-растворитель" и подтвердить данный результат с помощью компьютерного моделирования и экспериментального исследования реальной дендримерной структуры.

Положения, выносимые на защиту

Совокупность выполненных исследований можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в области исследования дендримерных систем, основными направлениями которого являются: (i) построение теории ориентационной подвижности в дендримерной макромолекуле и разработка подходов для интерпретации данных по компьютерному моделированию и ЯМР релаксации; (ii) установление факта формирования полой сердцевины в сополимерном дендримере в двойной системе "дендример-растворитель". Более детально положения, выносимые на защиту, изложены в следующих пунктах:

- Впервые установлено, что спектр времен релаксации для всех типов дендримеров состоит из трех основных частей: внутренний спектр, пульсационный спектр и спектр, обусловленный временем релаксации концевого сегмента. Внутренний спектр соответствует движениям внутри протяженной древовидной структуры и слабо зависит от структурных параметров системы. Пульсационный спектр отвечает подвижности ветви/субветви дендримера как целого и зависит только от размеров данной ветви/субветви. Время релаксации концевого сегмента не зависит от внутренней структуры дендримера.
- 2. На основе построенной теории ориентационных свойств выделенного сегмента в дендримере показано, что ориентационная подвижность сегмента в дендримере определяется тремя основными процессами: (1) локальной мелкомасштабной подвижностью внутри макромолекулы, (2) пульсационным движением ветви/субветви дендримера, которая начинается с выделенного сегмента и (3) вращением дендримера как целого.
- Внесён существенный вклад в теорию ЯМР релаксации в дендримерных макромолекулах. Установлена связь между релаксационным спектром и ориентационной подвижностью, проявляющейся в ЯМР релаксации как

для гибкоцепной модели, так и для жесткоцепной модели дендримера. Показано, что в случае гибкоцепной модели положение максимума частотной (или температурной) зависимости скорости спин-решёточной релаксации $(1/T_1)$ не зависит от размера дендримера (G) или локализации сегмента в макромолекуле (*m*). Это вызвано тем, что основной вклад в $1/T_1$ дает локальная мелкомасштабная подвижность. В жесткоцепном дендримере положение максимума $1/T_1$ смещается в область низких частот (или высоких температур) с удалением выделенного сегмента от периферии (т.е. с увеличением *m*), так как доминирующий вклад имеет процесс, соответствующий пульсационным движениям ветви дендримера. Наблюдаемое в эксперименте различие между положениями максимумов температурной зависимости $1/T_1$ для внутренних и концевых групп позволяет заключить, что большинство дендримерных структур соответствуют жесткоцепными макромолекулам.

- 4. На примере лизинового дендримера показано, что ориентационные свойства, проявляющиеся в ЯМР релаксации, кардинально меняются при изменении положения ЯМР активной группы в дендримере. Для групп, находящихся в концевой генерации, значения $1/T_1$ практически не зависят OT молекулярной массы макромолекулы, ЧТО характерно ДЛЯ высокомолекулярных линейных цепочек. В случае групп близких к ядру дендримера $1/T_1$ сильно зависит от молекулярной массы, что характерно для низкомолекулярных соединений. Таким образом, опровергается гипотеза о том, что значение скорости спин-решеточной релаксации для ЯМР активных групп в различных генерациях позволяет судить о наличии ИЛИ отсутствии полой сердцевины В дендримерной макромолекуле.
- 5. Впервые на основе численных расчетов методом самосогласованного поля было показано, что сегрегация между концевыми и внутренними сегментами является основным фактором, определяющим возможность образования полой сердцевины (пониженной концентрации сегментов во

внутренней области макромолекулы) в дендримере в двойной системе: "дендример-растворитель". Было установлено, что качество растворителя по отношению к концевым группам позволяет уменьшать величину сегрегационного эффекта, необходимую для формирования полой сердцевины. На основе данных компьютерного моделирования и ЯМР эксперимента было показано, что данный эффект наблюдается для карбосиланового дендримера пятой генерации с цианбифенильными концевыми группами (64 концевых группы) в сильноразбавленном растворе в хлороформе при понижении температуры (от 323 К до 213 К).

Научная новизна

Все представленные результаты являются новыми (или полученными впервые). Следует отметить следующие важнейшие результаты и методы:

- был разработан 1. Впервые метод, который позволил развить аналитическую теорию релаксационного спектра дендримера и получить нормальные моды движения сегментов дендримера. Данный метод дендримеров применим ДЛЯ как при всевозможных структурных параметрах макромолекулы, так и при различных типах модификации концевых групп макромолекулы.
- Впервые проведен анализ структуры релаксационного спектра дендримера
- Построена теория ориентационной подвижности сегментов в дендримере и установлены основные процессы, проявляющиеся в данной сегментальной подвижности.
- Впервые предложен подход и обозначены рамки его применимости для корректной интерпретации экспериментальных данных по ЯМР релаксации в дендримере.
- Построена теория равновесных свойств дендримера, у которого концевые фрагменты отличаются по своим физико-химическим свойствам от внутренних сегментов.

- 6. Продемонстрирована возможность изменения глобальной конформации от плотной к полой сердцевине с понижением температуры в карбосилановом дендримере с концевыми мезогенными группами в системе "дендример-растворитель".
- Предложен метод идентификации наличия полой сердцевины в карбосилановом дендримере в растворе по расщеплению линии в ЯМР спектре, отвечающей сигналу внутренних и концевых ЯМР активных групп.
- Экспериментально изучена тройная система "поверхносто-активное вещество - карбосилановый дендример - вода".

Научная и практическая значимость работы

В данной диссертационной работе развиты теоретические представления, которые являются важным шагом для изучения динамических и структурных свойств дендримеров. Данные исследования фундаментальное значение большие перспективы имеют важное И практического применения.

Получена свойств полная картина динамических достаточно дендримерных макромолекул, проявляющихся В различных экспериментальных методах. Комплексный подход, который включал в себя построение и развитие аналитической теории, компьютерное моделирование и экспериментальные исследования, позволил установить основные факторы, влияющие на ориентационную подвижность различных групп в дендримере. Детально исследованы особенности дендримерной структуры, проявляющиеся в ЯМР релаксации, и разработаны подходы для анализа экспериментальных данных.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: 4th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems" (2002, St.-Petersburg, Russia); IX Всероссийская Конференция "Структура и динамика молекулярных систем, Яльчик-2002", (2002 Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва); Х Всероссийская Конференция "Структура и динамика молекулярных систем, Яльчик-2003" (2003, Уфа, Казань, Москва, Йошкар-Ола); Третья Всероссийская Каргинская Конференция "ПОЛИМЕРЫ-2004", (Москва, Россия 2004.); 5th International Symposium "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems" (St.-Petersburg, Russia, 2005); II Санкт-Петербургская конференция молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах", (Санкт-Петербург, Россия 2006); XIII Всероссийская Конференция "Структура и динамика молекулярных систем, Яльчик-2006" (Уфа, Казань, Москва, Йошкар-Ола, 2006); 6th International Symposium "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems" (St.-Petersburg, Russia, 2008); 5-ая Зимняя молодежная школа-конференция "Магнитный резонанс и его приложения" (Санкт-Петербург, Россия, 2008); 5th Saint-Petersburg Young Scientists Conference "Modern Problems of Polymer science" (Saint-Petersburg, Russia, 2009); International Symposium and Summer School in Saint Petersburg, NMRCM, 7th Meeting "NMR in Heterogeneous Systems" (Saint Petersburg, Russia, 2010); Пятая Всероссийская Каргинская Конференция "Полимеры -2010" (Москва, Россия, 2010); International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems". (Kiev, Ukraine, 2010); 8th International Symposium and Summer School "NMR in Life Sciences" (Saint-Petersburg, Russia 2011); The 22nd International Conference on Chemical Thermodynamics, (Armacao dos Buzios, Brazil, 2012); International Symposium and Summer School in Saint Petersburg, NMRCM, 10th Meeting "NMR in Life Sciences" (Saint Petersburg, Russia, 2013); International Soft Matter Conference (Rome, Italy, 2013); 9-an Санкт-Петербургская конференция ученых "Современные молодых полимерах" Шестая проблемы науки (Санкт-Петербург, 2013); 0

Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры -2014" (Москва, 2014); 8th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems (St. Petersburg, 2014).

Публикации.

Результаты, вошедшие в данную диссертационную работу, опубликованы в 21 статье, а также в 26 тезисах докладов на российских и международных конференциях (всего по теме диссертации опубликовано 47 печатных работ).

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы (370 наименований) и списка публикаций по теме диссертации. Работа изложена на 277 страницах текста, содержит 62 рисунка.

В первой главе настоящей работы проведен обзор современных результатов теоретических и экспериментальных исследований, посвященных равновесным и динамическим свойствам макромолекул дендримеров. Также рассматривается практическое использование дендримерных систем.

Во второй главе описывается развитие аналитической теории релаксационного спектра дендримера. Проводится анализ релаксационного спектра дендримера, и рассматриваются частотные зависимости динамического модуля.

В третьей главе описывается построение теории ориентационной подвижности в дендримерной макромолекуле и ее проявление в ЯМР релаксации. Для этого используется комплексный подход, основанный на построении аналитической теории, результатах компьютерного моделирования и данных ЯМР эксперимента, проведенных как в рамках данной работы, так и уже имеющихся в литературе.

В четвертой главе описывается возможность образования полой сердцевины внутри дендримерной системы, обсуждаются особенности ее формирования и факторы, влияющие на данный эффект. Более того, с помощью компьютерного моделирования и ЯМР эксперимента подтверждается возможность образования полости внутри карбосиланового дендримера с концевыми мезогенными группами в растворе в хлороформе.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе рассматриваются теоретические и экспериментальные работы, посвященные изучению равновесных и динамических свойств дендримерных макромолекул, а также обсуждаются области практического использования дендримеров.

Дендримеры (от греческого "Dendron" - дерево, и "Meros" - часть) являются высокоупорядоченными, регулярно разветвленными макромолекулами [1]. Структуру дендримера можно охарактеризовать с помощью топологических параметров: G – число генераций, F – функциональность (степень ветвления) узлов и F_c – число ветвей, исходящих из центра (или функциональность центрального узла). Такие макромолекулы обладают рядом уникальных свойств, которые представляют интерес в связи с их использованием в различных областях: физике, химии, биологии, медицине и др.

Впервые синтез таких структур, которые были названы "*каскадными макромолекулами*", был опубликован в работе Vogtle с соавторами в конце 1970-х годов [2]. Дальнейшее развитие технологии синтеза, опубликованное в работах группы Tomalia с соавторами [3], а также в группе Newkome [4], привело к возможности получения древовидных структур большего размера. Такие гиперразветвленные макромолекулы были названы дендримерами [5].

За прошедшее время был достигнут высокий уровень контроля синтеза, который позволяет отслеживать архитектуру дендримеров на молекулярном уровне. На данный момент существуют две основных стратегии синтеза дендримеров: дивергентный и конвергентный методы. Оба подхода состоят из итерационных последовательностей стадий реакции, на каждой из которых синтезируется один генерационный слой (т.е. из дендримера/дендронов генерации G получается макромолекула генерации G+1). В дивергентном методе синтез проводят от центра дендримера к

концевому слою, а в случае конвергентного метода - от периферии к центру[6-9].

Дендримеры обладают уникальной молекулярной архитектурой, которая дает им ряд свойств, отличающих их от других типов полимеров. Поэтапный каскадный синтез позволяет получать монодисперсные макромолекулы с хорошо определенным размером и заданной структурой. Химический состав дендримеров может варьироваться довольно гибко и позволяет синтезировать макромолекулы с различными свойствами В широком диапазоне. Благодаря древовидному строению данные макромолекулы обладают большим количеством концевых групп, которые могут быть модифицированы в процессе синтеза, и будут придавать необходимые свойства. Число концевых дендримеру сегментов увеличивается в геометрической прогрессии с ростом числа генераций G

 $N_{end} = F_c (F-1)^{G-1}$ (1.1)

Однако экспоненциальный рост числа сегментов с ростом G приводит к невозможности получения дендримеров выше предельной генерации, так как объем занимаемый сегментами также растет экспоненциально, а пространство вокруг макромолекулы увеличивается как r^3 . Это приводит как невозможности роста самой макромолекулы, так и к снижению К групп. другой доступности реакционных С стороны, наноразмеры дендримеров и, как правило, их сферическая форма, которая сохраняется при различных внешних условиях, дают данным макромолекулами большую проникающую способность.

Эти особенности стали ключевыми для использования дендримеров в широком диапазоне приложений, таких как биомедицина [10-11], светособирающие устройства [12-13], катализ [14-15], в качестве датчиков [16-17], а также в других областях (например, см. [18]).

Далее описываются основные аспекты практического использования, динамические свойства и структурные особенности дендримеров.

1.1. Практическое использование дендримеров

1.1.1. Использование внутреннего пространства дендримеров

Пожалуй, самым перспективным направлением практических приложений дендримеров является использование дендримеров в качестве наноконтейнеров. Данное использование связано с возможностью инкапсулировать полезное вещество с помощью различных взаимодействий.

Способность инкапсулировать молекулы или частицы в дендримерах, была подчеркнута уже в самых первых работах, посвященных дендримерам [3, 4, 19].

В целом. возможность инкапсуляции вещества посредством гидрофобными взаимодействиями дендримеров связана С внутри [4, 20-29], водородными [30-31], дендримерной полости связями взаимодействиями [32-36] (между электростатическими веществом И молекулами дендримеров) и координационными связями металл-лиганд [37-42].

Другим способом использования внутреннего пространства дендримера, пересекающимся или дополняющим инкапсуляцию, является использование дендримера в качестве нанореактора для синтеза или стабилизации различных частиц наноразмера.

Например, металлические наночастицы (НЧ) можно получить либо с помощью инкапсуляции внутри дендримера [43-44] либо их стабилизацией с помощью нескольких макромолекул дендримеров [45]. Как было показано в работах [43, 46-47], ПАМАМ дендримеры с заряженными концевыми группами или с присоединенными к концевым сегментам ОН группами могут образовывать комплексы внутри макромолекулы с ионами металлов, такими как Cu²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Au²⁺, или Ru³⁺. Последующее

восстановление с помощью NaBH₄ различных ПАМАМ дендримеров в комплексе с Cu^{2+} и Pt^{2+} позволяет инкапсулировать металлические наночастицы внутри дендримера. Для некоторых ионов, у которых комплексообразование недостаточно, например Ag⁺, возможно сформировать наночастицы, инкапсулированные в дендример, с помощью окислительно- $Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag = B$ реакции случае Си-НЧ восстановительной ПАМАМ-дендримера. инкапсулированного Метод окислительно-Си-НЧ восстановительного замещения также работает для инкапсулированного дендримера с Au^{3+} , Pt^{2+} и Pd^{2+} .

Монодисперсные металлические наночастицы имеют широкое использование на практике: в катализе, оптоэлектронике и химическом зондировании. Наночастицы синтезированные с помощью инкапсуляции внутри дендримеров являются относительно монодисперсными, что подтверждалось различными экспериментальными методами. Их размеры варьируются в диапазоне от 1 до 4 нм в зависимости от типа дендримера, генерации и соотношения ионов в системе дендример/металл. Концевые группы дендримера позволяют растворить их в различных растворителях, а поверхностный слой дендримера служит нанофильтром, эффективность которого зависит от числа генераций в дендримере [48]. Наличие инкапсуляции доказывается с помощью сравнения ЯМР спектров в присутствии и в отсутствие Pd-HЧ, которые показывают смещение линий метиленовых принадлежащих внутренним групп К сегментам дендримерав [49].

В работах [50-52] был разработан синтез и изучены свойства кликметаллодендримеров ("Click" metalodendrimers), которые содержат внутренние 1,2,3-триазолиловые (triazolyl) слои для координации ионов металлов. Такие дендримеры электрохимически чувствительны как к анионам, например ATP^{2-} , так и катионам металлов (Cu⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, и Pt²⁺) с помощью ферроцениловых (ferrocenyl) концевых сегментов, которые

триазолилами. Затем непосредственно связаны распознавающими С проводится восстановление системы, которое, например, ДЛЯ инкапсулированных Pd^{II} - клик-дендримерных комплексов, дает дендримеринкапсулированные (G1 и G2) или дендример-стабилизированные Pd-HЧ (G0) металлические частицы. Причем стабилизация происходит, когда размер дендример слишком мал для инкапсуляции наночастицы [49, 51]. Используя клик-металлодендримеры с концевыми ПЭГ-сегментами, также можно получить дендример-инкапсулированные или дендримерстабилизирующие комплексы для Аи-НЧ с помощью восстановлении их 1,2,3-триазолил-Au^{III}. Данный метод позволяет получить Au-HЧ частицы различного размера [53].

Другим перспективным направлением является использование внутреннего пространства дендримера для молекулярного импринтинга. Zimmermann разработал стратегию импринтинга на основе синтеза, когда к концевому дендримеру прикреплены дополнительные дендроны. В такой структуре удаляется корневой дендример для избирательного связывания оставшейся полой макромолекулы (хозяина) с конкретными субстратами (гостевыми молекулами). [54-55] Такой молекулярный механизм импринтинга предполагает участие порфиринового (porphyrin) дендримераядра большого размера для инкапсуляции больших гостевых субстратов. Также к настоящему времени разработаны методики и для других типов дендримеров (например, см. [56-60]).

1.1.2. Биологическое использование дендримеров

Биомедицинское использование дендримеров было предсказано с момента их открытия: Denkewalter для полилизиновых дендримеров [61] и Tomalia для ПАМАМ дендримеров [3] в начале 1980-х. Связь и аналогия дендримеров с биомолекулами проявляется из-за их размеров и сферической формы, которые соответствуют био-ассоциатам, таким как ДНК-дуплексы (2.4 нм), инсулин (4 нм), гемоглобин (5.5 нм), и липидная двухслойная мембрана (5,5 нм) [62-63]. Мейеровский (Meyer) молекулярный контейнер является ярким примером в этом направлении [64]. В другом обзоре, Frechet называет дендримеры искусственным белком. котором В его свойства применяются инкапсуляционные В качестве природного изоляционного принципа [65]. Дендримеры могут самоорганизовываться с помощью межмолекулярных взаимодействий таким же образом, как делают это биологические структуры на молекулярном уровне. Как показано в работе [66] для дендримеров с металлопорфириновым ядром, они могут выступать селективным катализатором, имитирующим гемоглобин. Также установлено, что жесткоцепные дендримеры могут имитировать бактериофильные объекты, которые образуют светособирающие антенны [67], и природные белки, включая редокс-активные ферменты [68].

Перспективы использования дендримеров в качестве лекарственных препаратов открылись в начале 1990-х годов. В середине 1990-х было показано, что дендримеры имеют перспективы использования в качестве имитации антител (для иммунологических приложений) и сенсорных функциональных агентов (для выборочного распознавания ветвей ДНК и для выявления и количественного определения вируса СПИД) [69]. К настоящему времени биомедицинские приложения дендримеров успешно развиваются и становятся все более и более многообещающими (например, см. обзоры [70-95]). Далее будут отмечены лишь некоторые из последних достижений.

Дендримеры принадлежат к группе наноносителей, которые обладают улучшенной растворимостью в воде, фармакодинамикой, фармакокинетикой (время циркуляции, поглощение органами и накопление в опухоли) и биодоступностью препаратов в естественных условиях [80, 96-99].

Основными принципами для использования дендримеров в качестве средства доставки являются: (i) заряд концевых групп, который должен быть нейтральным или отрицательным, чтобы избежать или свести к минимуму

токсичность, (ii) дизайн молекулярной архитектуры для оптимизации фармакокинетики, (iii) присоединение полиэтиленгликольных (ПЭГ) фрагментов для растворимости в воде и биораспределения, (iv), выбор между дендритной инкапсуляцией и ковалентным присоединением к ветвям дендримера и (v) использование целевых групп (фолиевая кислота, пептиды, моноклональные (monoclonal) антитела и гликозиды (glycosides)), которые специфически связываются с рецепторами мишеней на раковых клетках.

Дендримеры также используются в качестве носителей невирусных генов. Чтобы сформировать электростатические комплексы с отрицательно заряженной ДНК для трансфекции генов, необходимы дендримеры с концевыми катионными группами. Однако вопросы токсичности и эффективности метода пока остаются открытыми.

Среди биологически совместимых дендримеров пептидные дендримеры являются важным классом, так как данные дендримеры состоят из аминокислот, соединенных амидными связями и содержат как α-пептиды, так и є-пептиды. В настоящее время использование большинства пептидных дендримеров основано на различных системах антигенных пептидов [100-101]. Практическое использование данных дендримеров довольно широко. Haпример, их используют в иммунологии и серодиагностике (serodiagnosis) (в качестве ингибиторов, имитаторов или искусственных белков), для доставки и медицинской диагностики. внутриклеточной Они играют противораковых, противомикробных ключевую роль В качестве И противовирусных средств [102], лекарственных средств для центральной нервной системы (для лечения анальгезии, астмы, аллергии и метаболизма кальция). Некоторые пептидные дендримеры могут быть использованы в антиангиогенной терапии [100-102]. Также пептидные дендримеры могут взаимодействовать с пептидами и белками определенным образом, с помощью взаимодействий электростатической и гидрофобной природы. Ярким примером этого стало открытие, которое было сделано Prusiner (лауреат нобелевской премии по медицине) и его группой в 1999 году, и

показало, что 14 катионные ПАМАМ, полиэтиленимидные (ПЭИ), и полипропиленимидные (ППИ) дендримеры эффективны в удалении прионных молекул в инфекционном состоянии из клеток [103-104]. Данное направление исследований (взаимодействия белок-дендример) является перспективным направлением [105-109].

1.1.3. Светособирающие процессы и светопроводимость

Исследование дендримерных макромолекул для создания световых батарей и светодиодных процессов в настоящее время является наиболее активно развивающимся направлением в исследованиях дендримерных систем. Это вызвано тем, что солнечные батареи являются важным способом "захватить" энергию, необходимую как для живых организмов [110], так и человеческой активности [111]. Фотосинтез является наиболее эффективным методом сбора солнечной энергии, реализованным в природе. Как было установлено [110], фотосинтетический реакционный центр должен быть окружен светособирающими комплексами, такими как хлорофиллы и каротиноиды, и образовывать антенну, в которой собранные фотоны передаются в реакционный центр. Имитация природных явлений была использована в супрамолекулярной фотохимии [112-121]. Оказалось, что строение макромолекулы наиболее именно древовидное является перспективным для моделирования природных фотосинтетических центров. Дендримеры позволяют достичь большого числа фотонных поглотителей, расположенных на периферии дендримеров, в достаточной близи от реакционного центра в центре макромолекулы [69, 122-123]. В настоящее фотохимические фотофизические свойства время И дендримеров экспериментально изучены для различных типов систем: люминесцентные дендримеры [124-129], ПАМАМ и ППИ дендримеры с присоединенными к концевым группам дансил (dansyl) хромофорами [130-137], порфириновые дендримеры [14, 66, 138-154] и др.

Кроме того, такой механизм позволяет проводить фотофизические исследования дендримеров, которые важны как с фундаментальной точки зрения (теоретические исследования по процессам переноса энергии [117], исследования анизотропии флуоресценции, дающие информацию о структуре дендримера [118-120]), так и для практического использования.

1.1.4. Дендримерные катализаторы

Дендримерный катализ был открыт в начале 1990-х годов как интересная возможность улучшения уже имеющихся катализаторов, так как гомогенные катализаторы могут быть связаны как с периферией, так и с внутренней областью дендримера. Кроме того, катализаторы в виде металлодендриных нано-объектов можно легко отделить как от макромолекул, так и от продуктов реакции путем ультрафильтрации или первапорации. Данной тематике посвящено большое количество обзоров, в которых обсуждаются различные аспекты этой области [14, 41, 62, 63, 155-168].

1.2. Динамические свойства дендримеров

1.2.1. Аналитическая теория и результаты численных расчетов

Аналитические теории динамических свойств дендримеров, В OCHOBHOM, развивались основе вязкоупругой модели Каргинана Слонимского-Раузе (например, см. [169-171]). В такой модели сегменты, соединяющие узлы ветвления, являются гауссовыми субцепями И моделируются квазиупругой пружинкой. Коэффициент статистической упругости К определяется средними (энтропийной) квадратичными размерами сегмента: $K = [3k_{\rm B}T/\langle l^2 \rangle]$, где $\langle l^2 \rangle$ - средняя квадратичная длина 22

сегмента. Трение сегментов о растворитель или об эффективную внешнюю среду сосредотачивается в узлах ветвления и характеризуется коэффициентом трения ζ . В случае гауссовой субцепи, находящейся в растворе, коэффициент трения ζ задается средним суммарным трением о растворитель половинок сегментов, присоединенных к данному узлу ветвления. В концентрированных растворах или в расплавах величина ζ имеет смысл эффективного локального коэффициента трения, зависящего от концентрации сегментов макромолекулы в растворе/расплаве.

Для каждого узла записывается уравнение Ланжевена [169, 170], систему из которых можно представить в виде:

$$\zeta \frac{dr_i}{dt} + \frac{K}{2} \sum_{j=1}^{N_D} a_{ij} r_i r_j = f_i(t) , \qquad (1.2)$$

где r_i – вектор, соответствующий *i*-му узлу, N_D - число подвижных узлов в системе, $f_i(t)$ – случайная броуновская сила, действующая на *i*-ый узел, где a_{ij} – коэффициенты симметричной матрицы **A**, которая является матрицей связности [172]. Данная матрица имеет следующий вид: диагональные элементы равны функциональности *i*-го узла $a_{ii} = F_i$, недиагональные элементы равны $a_{ij} = -1$, если *i* и *j* узлы соединены между собой напрямую, а в остальных случаях 0. Для решения системы уравнений движения (1.2) необходимо и достаточно привести матрицу **A** к диагональные моды. Каждая из компонент (*x*, *y*, *z*) нормальной может быть представлена в виде

$$v_{ij}(t) = C_{ij} \exp(-t/\tau_j),$$
 (1.3)

где C_{ij} - смещение *i*-го узла в *j*-ой нормальной моды (которое соответствует компонентам собственного вектора матрицы **A**), τ_j - время релаксации *j*-ой нормальной моды (или $\tau_j = \tau_0/\lambda_j$, где $\tau_0 = (\zeta/K)$ - характерное время релаксации одиночного сегмента и λ_j - собственные значения матрицы **A**). Полный набор 23

нормальных мод позволяет описать любой динамический процесс, происходящий в системе, в рамках применимости модели [170]. Полный набор времен релаксации является важной динамической характеристикой и его принято называть релаксационных спектром. Уникальность модели Каргина-Слонимского-Раузе в том, что она позволяет аналитически получить релаксационный спектр, а в некоторых случаях полный набор ортогональных нормальных мод.

Применение модели Каргина-Слонимского-Раузе также возможно и для сегментов короче, чем гауссовый сегмент, если полагать, что средняя квадратичная длина сегмента $\langle l^2 \rangle$ равна квадрату длины жесткой палочки. Для дендримерной макромолекулы это утверждение было доказано в работе Готлиба и Неелова [173].

Первая теоретическая работа, посвященная исследованию динамических свойств древовидной структуры, была опубликована Graessley [174]. В этой работе рассматривалась бесконечная сетка древовидной топологии на основе вязкоупругой модели. Была предложена следующая процедура, в которой спектр времен релаксации вычислялся в два этапа. Сначала вычислялся спектр микросетки с закрепленными фиксированными концевыми узлами. Затем из спектра микросетки выделялась часть, связанная с релаксацией узлов сетки вдали от граничных фиксированных узлов. Эта часть релаксационного спектра обобщалась для всей макроскопической сетки древовидной топологии. Для функции распределения $H(\tau)$ релаксационного спектра было получено выражение

$$H(\tau) = \nu k_B T \frac{F}{2\pi (F-1)^{1/2} \left[1 - \frac{F^2}{4(F-1)} (1 - \tau_0 / \tau)^2 \right]^{1/2}}$$
(1.4)

Здесь *v* - число узлов в единице объема, *F* - функциональность узлов, *T* - температура, *k*_B - постоянная Больцмана. Набор времен релаксации

древовидной бесконечной сетки оказывается ограниченным сверху и снизу $(\tau_{min} < \tau < \tau_{max})$

$$\tau_{\min} = \frac{\tau_0}{F + 2\sqrt{F - 1}} \quad ; \qquad \qquad \tau_{\max} = \frac{\tau_0}{F - 2\sqrt{F - 1}} \tag{1.5}$$

При этом максимальное время релаксации τ_{max} бесконечной древовидной сетки оставалось конечным.

В работах Kloczkowski с соавторами [175-176] была рассмотрена бесконечная древовидная сетка более детально. Предполагалось, что сегмент, соединяющий узлы ветвления сетки, состоял из нескольких гауссовых субцепей. Для вычисления релаксационного спектра использовалась процедура, аналогичная процедуре представленной в предыдущей работе [174]. Было установлено, что спектр такой системы состоит из двух непересекающихся частей. Первая часть соответствовала подвижности внутри цепи с фиксированными концами, отвечающей движениям внутри сегмента. Вторая часть спектра являлась кооперативной и отвечала собственно сеточным движениям. Существенной разницы с результатами работы [174] в кооперативной части спектра не наблюдалось.

Влияние внутреннего трения (трения между двумя соседними узлами) для бесконечной древовидной сетки было рассмотрено в работе Головачева [177]. Было показано, что учет внутреннего трения приводит к смещению спектра целиком в область больших времен, что связано с линейной добавкой для всех времен релаксации. В работе была построена функция распределения времен релаксации при учете внутреннего трения.

Используемая модель в работах [174-177] не позволяла рассмотреть крупномасштабные движения, которые зависят от размера дендримера. Фактически в этих работах был рассмотрен дендример с фиксированными концевыми узлами, что, как оказалось, не позволяет проявиться нормальными модам с временами релаксации зависящими от размера дендримера.

Впервые вязкоупругая модель дендримера (т.е. древовидной макромолекулы с конечными размерами) с трифункциональными узлами ветвления ($F_c = F = 3$) была рассмотрена в работе Cai и Chen [178]. Рассмотрение дендримеров с минимальной функциональностью узлов (F=3) было обусловлено необходимостью уменьшить число сегментов В дендримере и, тем самым, минимизировать число уравнений, которые входят уравнений движения. Более того, большое В систему количество синтезированных дендримеров имеют именно такую функциональность узлов.

Для расчета релаксационного спектра был использован метод прямой диагонализации матрицы А, соответствующей системе уравнений, для упрощения решения системы уравнений. В этой работе были получены как релаксационный спектр дендримерной сетки, не зависящий от размеров сетки (см. выражения (1.4) и (1.5)) и рассмотренный ранее в работах [174-177]. так И спектр, зависящий ОТ размеров макромолекулы И соответствующий пульсационным Было движениям дендримера. установлено, что максимальное время релаксации дендримера оказалось пропорционально числу подвижных узлов в пульсирующей ветви (N_D-1)/3. Поэтому релаксационный спектр увеличивался с ростом числа поколений в Найденный дендримере. релаксационный спектр дендримерной макромолекулы авторы использовали ДЛЯ получения различных корреляционных функций (например, смещение узлов относительно центрального узла, смещение узлов относительно центра масс, смещение центрального узла относительно центра масс). Также были исследованы коэффициент поступательной диффузии D и характеристическая вязкость Коэффициент $[\eta]$. поступательной диффузии D оказался обратно пропорционален числу узлов ветвления в макромолекуле N

$$D = \frac{k_B T}{N_D \zeta} \quad , \tag{1.6}$$

что характерно для протекаемой модели гауссовых субцепей. Для характеристической вязкости дендримерной макромолекулы [η] было получено выражение

$$[\eta] \approx \frac{\zeta N_A \langle l^2 \rangle}{6\rho \eta_s} G \sim G , \qquad (1.7)$$

где ζ – трение узла о растворитель N_A – число Авогадро, η_s – вязкость растворителя, $\langle l^2 \rangle$ – средняя квадратичная длина сегмента. Следовательно, для используемой модели характеристическая вязкость (1.7) линейно возрастает с числом поколений в дендримере, что не согласуется с результатами экспериментальных работ [9, 179, 180], где в зависимости [η] от числа генераций *G* наблюдался максимум или данная зависимость выходила на плато. Зависимость коэффициента диффузии также не согласовывалась с результатами эксперимента.

В работе Blumen с соавторами [181] были рассмотрены динамические свойства дендримеров и полимерных звезд с использованием модели Каргина-Слонимского-Раузе (т.е. такая же модель, как и в работе [178]). Для дендримера рассматривался также случай ($F=F_c=3$). Для упрощения диагонализации матрицы вековых уравнений использовалась численная процедура расчета времен релаксации. Полученный релаксационный спектр был использован для исследования временной зависимости смещения узлов дендримера под воздействием внешней силы, которая действовала на выделенный узел. Были получены частотные зависимости динамического модуля для различного числа поколения. Было установлено, что в области низких частот при любом числе поколений модуль упругости $G'(\omega)$ пропорционален ω^2 , а модуль потерь $G''(\omega) - \omega$. Также было установлено, что положение максимума $G''(\omega)$ практически не зависит от числа генераций в дендримере. Этот факт не согласуется с данными эксперимента для ПАМАМ дендримера в расплаве, в котором положение максимума модуля потерь смещалось в сторону низких частот с ростом числа генераций в дендримере [182]

Важно отметить, что, несмотря на получение релаксационного спектра дендримера, в работах [178, 181] не был проведен анализ его структуры, которая, как оказалось, сильно отличается от спектров макромолекул с другой топологией. Такой анализ, представленный в Главе 2, позволил в дальнейшем установить природу релаксационных процессов, проявляющихся в различных экспериментальных методиках (см. Главы 2 и 3). Также в Главе 2 описан метод решения уравнений (1.2), позволяющий избежать прямой диагонализации матрицы А. Это позволило рассмотреть дендримерные макромолекулы при различных значениях функциональности узлов *F* и *F_c*.(см. Главу 2).

Естественным улучшением модели Каргина-Слонимского-Раузе является учет жесткости на изгиб между соседними сегментами. В случае дендримерной макромолекулы формализм, позволяющий учесть такого типа жесткость, был развит в работах Долгушева и Blumen с соавторами [183-188] и базировался на подходе Bixon и Zwanzig [189], разработанном ранее для линейной цепочки. Для учета жесткости на изгиб в макромолекуле в данном предлагается введение среднего подходе угла между сегментами, исходящими из одного узла ветвления. Было показано [183], что систему уравнений движения для такой системы можно свести к виду (1.2) при модификации матрицы А. Также установлено, что, как и в случае модели дендримера без учета жесткости на изгиб, возможно применить метод, который позволяет избежать прямой диагонализации матрицы А [187]. Следует отметить, что впервые этот метод был применен автором диссертации для дендримеров без учета жесткости на изгиб и подробно описан в Главе 2. Это позволило рассмотреть дендримеры при различных значениях F, F_c, и G. Было показано, что частотные зависимости динамического модуля сильно зависят от наличия жесткости на изгиб в

дендримере. При увеличении этой жесткости максимум модуля потерь сначала уширяется, а потом превращается в два максимума [183, 186]. Аналогичное поведение наблюдалось для частотной зависимости диэлектрической проницаемости при случайном распределении полярных групп внутри дендримера [184].

Каргина-Слонимского-Раузе, Наряду С преимуществами модели позволяющей получить аналитический вид решения уравнений движения для дендримерной системы, существуют и недостатки. Основным недостатком этой модели является то, что в ней не учитываются стерические и Зa гидродинамические взаимодействия. счет гидродинамических взаимодействий внешняя среда увлекается движением макромолекулы, а не является неподвижной, как это предполагается в модели Каргина-Слонимского-Раузе. взаимодействию Это приводит К сегментов Также топологически удаленных друг OT друга. ланная модель макромолекулы является "фантомной", т.е. полагается, что два разных сегмента могут занять одно и то же место в пространстве. Однако дендример является достаточно плотной структурой со сферической симметрией и можно ожидать, что данные взаимодействия играют важную роль. Поэтому параллельно проводились исследования с использованием других моделей, в которых учитывались эти взаимодействия по отдельности или одновременно.

В работе La Ferla [190] использовалась модель Раузе-Зимма, в которой для учета гидродинамического взаимодействия использовалась модель Зимма [191] с предусреднением тензора Озина (например, см. [170, 171]). Также в этой работе исследовалось влияние жесткости на изгиб на динамические и структурные свойства для данной модели дендримера. В частности, были рассчитаны частотные зависимости динамического модуля (модуля потерь и модуля упругости). Результаты расчетов приведены в шкале $\omega \tau_{max}$, где τ_{max} - максимальное время релаксации для данного дендримера. В такой ренормированной шкале частот положение максимума

модуля потерь G" смещается в область низких частот с ростом числа генераций.

Сравнение частотных зависимостей динамического модуля, полученных из моделей Каргина-Слонимского-Раузе и Раузе-Зимма, было сделано в работах Blumen с соавторами [192-193]. В частности, установлено, что положения максимума *G*" практически не зависят от размеров дендримера для обеих моделей, но учет гидродинамического взаимодействия приводит к смещению максимума в область высоких частот.

Учет жесткости на изгиб между соседними сегментами дендримера в модели Раузе-Зимма приводит к результатам, аналогичным модели Каргина-Слонимского-Раузе [190, 193]: с увеличением данной жесткости максимум *G*" сначала уширяется, а при дальнейшем увеличении расщепляется.

В работе Chen и Cai [194] было рассмотрено несколько методов учета гидродинамических взаимодействий: модель Раузе-Зимма с предусреднением и вариационный метод Fixman [195] для расчета динамических свойств дендримеров. Было установлено, что зависимость характеристической вязкости от числа генераций в дендримере замедляется и выходит на плато для больших *G*. Таким образом, данная зависимость коррелирует с результатами, полученными с использованием модели Каргина-Слонимского-Раузе, в которых [η] растет линейно с числом генераций в дендримере.

В работах [196-198] было предложено учесть эффект исключенного объема с помощью варьирования параметра жесткости на изгиб для сегментов различного поколения. Параметр жесткости находился с помощью минимизации свободной энергии. Было показано, что полученные с помощью данного метода размеры дендримера соответствуют размерам макромолекулы в хорошем растворителе. Было показано, что учет стерических эффектов приводит к смещению максимума частотной

зависимости модуля потерь в сторону низких частот [197]. Также в работе [198] было показано, что положение максимума G'' смещается в область высоких частот при увеличении функциональности узла. Авторы полагают, что этот эффект связан с возможным увеличением плотности внутри дендримера с F = 4 по сравнению с F = 3.

Несмотря на важность изучения ориентационной подвижности в дендримере, которая проявляется в различных экспериментальных методах ЯМР (диэлектрическая релаксация, релаксация, поляризованная двойное лучепреломления, и д.р.) и имеет важное люминесценция, практическое значение, она была практически не исследована ни с помощью аналитической теории, ни численными методами расчета. Существует только несколько работ, посвященных построению теории ориентационной подвижности в дендримере [172, 199-200]. В работах [172, 199] была диэлектрическая релаксация сегментов рассмотрена при случайном распределении полярных групп в дендримере, ЧТО практически не встречается на практике из-за строгоупорядоченного химического строения дендримера. В работе [200] исследована частотная зависимость спектральной плотности, проявляющаяся в ЯМР релаксации, усредненная по всем сегментам дендримера. Поэтому данное усреднение не позволяет делать выводы о свойствах отдельных генерационных слоев внутри дендримера. Таким образом, теория ориентационной подвижности сегментов в различных поколениях дендримера оставалась неразвитой.

1.2.2. Компьютерное моделирование

Одним из наиболее эффективных способов изучения таких сложных систем как дендримеры является компьютерное моделирование.

Впервые ориентационная подвижность сегментов в дендримере была рассмотрена в работе Karatasos [201]. В данной работе для изучения

динамических свойств дендримера был использован метод молекулярнодинамического моделирования при явном учете молекул растворителя. Была использована крупнозернистая модель дендримера, в которой сегмент между узлами ветвления моделировался с помощью двух свободно-сочлененных жестких палочек. В частности, были изучены автокорреляционные функции среднего косинуса угла поворота для выделенного сегмента для дендримеров с различным числом генераций (G = 4 - 7) и трифункциональными узлами ($F_c = F = 3$).

$$P_1^a(t) = l^{-2} < u_a(0)u_a(t) > , \qquad (1.8)$$

где, l^2 – среднеквадратичная длина выделенного сегмента, $u_a(t)$ – вектор, направленный вдоль выделенного сегмента *а* в момент времени *t*. С помощью рассмотрения функции Н, которая определяется с помощью выражения $P_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln(\tau))e^{-t/\tau} d\ln(\tau)$ (где τ - значение времени релаксации для данного процесса). было установлено, ЧТО ориентационная автокорреляционная функция P₁ определяется тремя процессами (или максимумами функции *H*). Отметим, что все максимумы явно наблюдались только для дендримера с наибольшим числом генераций (G = 7). Для остальных дендримеров одновременно наблюдались только два максимума, т.е. в этих случаях один из максимумов не проявляется, либо два максимума сливаются из-за недостаточного различия характерных времен данного процесса. Время процесса с наибольшим характерным временем зависело только от числа генераций в дендримере. Время процесса с минимальным временем практически не зависело от размеров дендримера и положения выделенного сегмента в макромолекуле. Время релаксации промежуточного процесса изменялось от минимального до максимального при удалении дендримера от периферии. Отсутствие теоретических представлений о подвижности сегмента внутри дендримера не позволило интерпретировать данные процессы кроме процесса с наибольшим временем релаксации,

который был отождествлен с вращением дендримера как целого. Аналогичные результаты наблюдались и для других дендримерных систем [202-203].

Сегментальная ориентационная нейтральном подвижность В дендримере и дендримере с заряженными концевыми группами при $F_c = F = 3$ и G=2-6 была рассмотрена в работах группы Даринского [204-205] методами использованием броуновской динамики с крупнозернистой модели макромолекулы, в которой сегмент между узлами ветвления состоял из одной жесткой палочки. Использовалась свободно сочлененная модель дендримера. Была исследована ориентационная И трансляционная подвижность в дендримере на различных масштабах: (i) вращение и движение дендримера как целого, (ii) флуктуация формы и размера, (iii) сегментальная подвижность В макромолекуле. Было показано, ЧТО подвижность во всех масштабах замедляется при наличии заряженных концевых групп. Однако связь между ориентационной подвижностью выделенного сегмента, которая проявляется в различных экспериментальных методах, и этими процессами не рассматривалась. Была рассмотрена не только функция P_1 , но и функция P_2 , которая наблюдается, например, в ЯМР релаксации и поляризованной люминесценции.

$$P_2^a(t) = \frac{3}{2} \left\langle \frac{(u_i(t)u_i(0))^2}{|u_i(t)|^2 |u_i(0)|^2} \right\rangle - \frac{1}{2} , \qquad (1.9)$$

Было установлено, что функция P₂ хорошо аппроксимируется выражением

$$P_2^a(t) \approx \left(P_1^a(t)\right)^3$$
 (1.10)

Аналогичным методом моделирования В работе [206] были исследованы динамические свойства модифицированного дендримера, в котором к концевым узлам дендримера присоединялись линейные цепочки (звездообразный дендример). В данной работе было проведено компьютерное моделирование методом броуновской динамики ДЛЯ

подвижности в звездообразном дендримере исследования на основе крупнозернистой свободно-сочлененной модели дендримера. Было установлено, что присоединение цепочек приводит К замедлению подвижности как дендримера в целом, так и крупномасштабных движений внутри дендримера. Несмотря на структурные различия между стандартным и звездообразным дендримерами, поступательная и вращательная диффузия имеют для них одинаковую зависимость от радиуса инерции макромолекулы. Локальная подвижность, такая как флуктуации размера и сегментальная ориентационная подвижность, также затормаживаются с присоединением концевых цепочек. Также показано, что увеличение длины присоединяемых цепочек приводит к тому, что их подвижность становится аналогичной подвижности цепочек в полимерных щетках.

В работе [207] была использована полноатомная модель карбосиланового конформационной дендримера ДЛЯ исследования подвижности внутри сегмента при различных температурах. Было показано, что однобарьерный механизм реализуется при конформационных переходах внутри сегмента дендримера. Установлены факторы, влияющие на кинетику данных переходов.

В работе [208] проводилось компьютерное моделирование методом броуновской динамики Была дендримера В потоке. использована крупнозернистая модель дендримера, состоящего из свободно-сочлененных жестких палочек. Учитывались как объемные, так и гидродинамические взаимодействия. Впервые в теории было показано, что характеристическая вязкость [*n*] как функция числа генераций в дендримере имеет максимум. Этот эффект наблюдался экспериментально для ПАМАМ дендримеров [9], но не был получен с помощью аналитической теории и численных методов расчета (см. **Раздел 1.1.1**). Было показано, что максимум $[\eta]$ наблюдается для дендримера с G = 5 и только при учете гидродинамического взаимодействия. Усиление данного взаимодействия приводит к еще более выраженному

максимуму в этой зависимости и наблюдается для дендримеров с меньшим числом генераций. Также был установлен факт того, что предусреднение гидродинамического взаимодействия, которое используется в теоретических расчетах, дает большие значения гидродинамического радиуса по сравнению с радиусом, полученным без этого усреднения.

Существует большое количество работ, в которых рассматривалась дендримера трансляционная подвижность как целого С помощью компьютерного моделирования макромолекулы (например, см. [204-206, 209]). моделирования рассчитывалось Для ЭТОГО ИЗ траектории среднеквадратичное смещение макромолекулы

$$MSD(t) = \langle (r_{cm}(t_0 + t) - r_{cm}(t_0))^2 \rangle_{t_0}$$
(1.11)

где $r_{cm}(t)$ - вектор, отвечающий положению центра масс дендримера в момент времени t, усреднение проводится по всем различным начальным моментам времени t_0 . Коэффициент диффузии дендримера D рассчитывался из наклона функции MSD(t) на том её участке, где она уже вышла на линейный режим роста

$$MSD(t) = 6Dt \tag{1.12}$$

Было установлено, что при учете гидродинамического взаимодействия дендримерная макромолекула ведет себя как непротекаемая сферическая частица. Это позволяет использовать соотношение Стокса-Эйнштейна для оценки гидродинамического радиуса макромолекулы *R*_H

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi \eta_s D},\tag{1.13}$$

где η_s - вязкость растворителя. Важно отметить, что выражение (1.13) может использоваться для дендримеров, так как они действительно обладают сферической симметрией и являются практически непротекаемыми частицами.

Однако есть сомнения в правильности расчета коэффициента диффузии из данных моделирования ДЛЯ большинства работ ПО компьютерному моделированию. По крайне мере практически во всех приводится функции MSD(t). работах. В которых не достигается диффузионного режима, описываемого выражением (1.12). Этот факт легко проверяется при помощи рассмотрения зависимости ln(MSD) как функции от ln(t). В этом случае, согласно Ур. (1.12), данная зависимость должна иметь единичный наклон ($\alpha = 1$). Практически во всех опубликованных работах для дендримеров оценка величины *α* значительно отличалась от единицы и данное отклонение не может быть объяснено погрешностью.

Стоит отметить, что в некоторых работах отмечалось неплохое согласие с экспериментальными данными. По всей видимости, ошибка вычисления коэффициента диффузии из данных компьютерного моделирования может быть нивелирована с помощью калибровочного коэффициента.

1.2.3. Экспериментальные исследования

1.2.3.1. Локальные свойства

Подвижность внутри дендримерной макромолекулы исследовалась различными экспериментальными методами: ЯМР релаксации [209-220], рассеяния нейтронов [221-223], диэлектрической релаксации [224-227], реологии [182, 228-229], поляризованной люминесценции [230-232], двойного лучепреломления и эффекта Керра [233-234].

Наиболее эффективными способами исследования свойств внутренней части макромолекулы являются динамические методы исследования, в которых наблюдается ориентационная подвижность различных сегментов полимера. Такими методами являются исследования частотной зависимости
ЯМР диэлектрической релаксации, релаксация, поляризованная люминесценция, двойное лучепреломления и др. Как правило, в этих экспериментах проявляются ориентационные автокорреляционные функции. отсутствие разработанной теории ориентационной подвижности в В дендримере полученные данные использовались только для качественного сопоставления результатов. А именно, извлекали некоторую информацию о подвижности различных сегментов в дендримере с помощью вращательного времени корреляции отдельного сегмента (τ_c), т.е. фактически использовался метод, в котором переориентация сегмента аппроксимировалась одним временем. Общим выводом из этих исследований является то, что концевые сегменты более подвижны, чем внутренние сегменты, и что их время τ_c практически не зависит от числа генераций в дендримере G. Тем не менее, исследования, описывающие локальную подвижность, не предоставляют информацию о крупномасштабных движениях, которые проявляются для сегментов внутри дендримера.

Также предпринимались попытки использовать подходы, развитые для линейных цепочек. Например, значение время спин-решеточной ЯМР релаксации (T_1) (как правило, при комнатной температуре) использовалось для оценки подвижности [139, 141, 211, 214, 235-245]. При этом большее значение T_1 ассоциировалось с большей подвижностью сегмента, которому принадлежала ЯМР активная группа. Однако, как было показано в недавней экспериментальной работе [246], данный подход не применим К дендримерам, что связанно со сложной структурой релаксационного спектра древовидных макромолекул. Актуальность данного вопроса вызвана тем, что авторы экспериментальных работ полагали, что уменьшение подвижности от ядра дендримера к периферии позволило бы судить о наличии полости внутри макромолекулы (здесь и далее под полостью понимается пониженная концентрация сегментов внутри дендримера по сравнению с концентрацией во внешнем слое). Отметим, что построение теории ориентационной

подвижности в дендримере и проявление ЯМР релаксации подробно описано в Главе 3.

Также исследования ориентационных свойств позволяют судить о других свойствах дендримерных систем.

работах [233-234] В исследовались электрооптические свойства растворов карбосилановых дендримеров с различными мезогенными группами. Было получено, что постоянные Керра всех исследованных дендримеров не зависят от числа поколений в дендримере и по порядку соответствуют постоянной Керра мезогенного фрагмента, величины умноженной на число фрагментов. Таким образом, оказалось, что постоянная Керра определяется электрооптическими характеристиками концевых мезогенных групп, ориентирующихся практически независимо друг от друга в электрическом поле. Также установлено, что все концевые мезогенные группы находятся на периферии дендримера и не проникают внутрь.

В работе [225] исследовались частотные зависимости диэлектрической (G = 5)проницаемости расплава карбосиланового дендримера с алкилоксицианобифенильными концевыми фрагментами при различной длине сегмента, соединяющего концевые группы с узлами последнего поколения. Было получено, что частотная фактора зависимость диэлектрических потерь характеризуется ОДНИМ максимумом. При увеличении длины спейсера максимум смещался в область высоких частот, что свидетельствует об уменьшении влиянии дендримерной матрицы на ориентацию полярных фрагментов.

В работах [226-227] была исследована диэлектрическая релаксация расплавов ПАМАМ дендримеров как без модификации концевых групп, так и модифицированных полиэтиленгликольными (ПЭГ) спейсерами. Были установлены типы движения, соответствующие различным максимумам частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости.

Также установлено, что для ПАМАМ дендримеров с концевыми ПЭГ спейсерами контакты между концевыми сегментами и внутренней частью практически отсутствуют.

В работе [182] были исследованы частотные зависимости модуля упругости $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$ при различном числе поколений (G=1-7) для ПАМАМ дендримера в расплаве. Было получено, что $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ увеличиваются в области низких частот при росте числа поколений *n* в дендримере. Наблюдалось смещение положения максимума модуля потерь в область малых частот при увеличении числа поколений. Данный эффект до настоящего времени не объяснен теоретически. Также при различном числе поколений в области низких частот $G'(\omega) \sim \omega^{1.49}$, а $G''(\omega) \sim \omega^{0.92}$, что расходится с результатами, полученными на вязкоупругой модели [181]. Аналогичные результаты для динамического модуля были получены в работе [228]

1.2.3.2. Характеристическая вязкость

Характеристическая вязкость дендримера ведет себя нетипично по сравнению с другими полимерными системами [4, 9, 179-180, 247]. Как уже упоминалось, при малом числе генераций в дендримере [η] растет с G. При дальнейшем увеличении размеров дендримера [η] достигает максимума и затем уменьшается. Для непротекаемой линейной цепочки в модели Раузе-Зимма соотношение между характеристической вязкостью и структурными параметрами дендримера имеет вид [170]: [η]~ $< R_g^3 > /M$, R_g - радиус инерции макромолекулы, M - его молекулярная масса. Наличие максимума в зависимости [η] от M (или от G) свидетельствует о том, что для больших генераций рост размеров дендримера происходит медленнее, чем его молекулярная масса.

1.2.3.3. Диффузия

Коэффициент самодиффузии дендримера (*D*) в растворе характеризует трансляционную подвижность дендримера как целого. Учитывая, что форма дендримера близка к сферической (см. **Раздел 1.3.1.**), в случае бесконечно разбавленного раствора с помощью формулы Стокса-Эйнштейна [170] (1.13) можно рассчитать гидродинамический радиус дендримера (т.е. оценить размеры дендримера). Для правильной оценки гидродинамического радиуса единичного дендримера необходимо знать зависимость коэффициента диффузии от концентрации макромолекул в растворе. В работах [218-220, 248-249] была исследована зависимость коэффициента диффузии от концентрации дендримеров в растворе.

В работе [248] были исследованы коэффициенты самодиффузии, и они были определены вплоть до пятой генерации для ППИ дендримеров в метаноле при трех различных температурах (5, 25, и 45 °C) для широкого диапазона концентраций. Гидродинамические радиусы были рассчитаны в пределе нулевой концентрации по формуле Стокса-Эйнштейна (1.13). Полученные значения совпадали, в пределах погрешности, с R_h найденными с помощью значений характеристической вязкости. Установлено, что для дендримеров больших генераций наблюдалось три концентрационных режима: разбавленный, полуразбавленный, и концентрированный режим. Для малых генераций проявлялись только разбавленный и полуразбавленный режимы. В разбавленном режиме коэффициент самодиффузии уменьшается как функция концентрации. В полуразбавленном режиме это снижение продолжается. Переход от полуразбавленного режима к концентрированным

В работах [218-219] методом ЯМР проводились экспериментальные исследования концентрационной зависимости коэффициента диффузии для карбосилановых дендримеров с G =6-8. Было показано, что данная зависимость для данных дендримеров высоких генераций может быть

объединена в обобщенную зависимость *D* от концентрации, что свидетельствует о существовании общих закономерностей трансляционной подвижности карбосилановых дендримеров. Было показано, что режим сильно разбавленного раствора (когда коэффициент диффузии практически не зависит от концентрации) наблюдается вплоть до концентрации 0.5 вес. %.

Отметим, что для достаточно больших дендримеров гидродинамический радиус отдельной макромолекулы имеет меньшее значение, чем для линейных аналогов. Это связанно с более плотной упаковкой дендримера по сравнению с линейными полимерами, что вызвано эффектом *бэк-фолдинга* концевых групп (подробно этот эффект обсуждается в **Разделе 1.3.3.**) [250-254].

Как правило, экспериментальные исследования показывали рост гидродинамического радиуса с молекулярной массой *M* по закону

$$R_h \approx M^{\beta} \tag{1.14}$$

где β в случае твердой сферы равен 1/3.

В работе [255] было показано, что для ПАМАМ дендримеров с G = 1-8в сильноразбавленном водном растворе гидродинамический радиус зависит от молекулярной массы с $\beta = 0.27$. Более того, авторы утверждают, что предыдущие исследования R_h для ПАМАМ дендримеров [256-260] находятся в согласии с этим выводом. Также близкая величина к $\beta = 1/3$ была получена для полиэтиленамидных дендримеров (G = 1-5) в работе [261]

Отношение радиуса инерции (R_g) к R_h для дендримера также отличается от других полимерных структур и меняется в зависимости от числа генераций в дендримере и химической структуры дендримера.

В работе [262] для ППИ дендримеров со второй по шестую генерацию было показано, что соотношение между экспериментально измеренными R_g и R_h описывается выражением для твердой сферы

$$R_h / R_g = \sqrt{\frac{5}{3}} \approx 1.29 \,, \tag{1.15}$$

Однако это выражение не подтвердилось для других дендримеров [263-264]. Соотношение (R_g/R_h), как правило, лежало в интервале значений от 0.83 (что соответствующей полимерному гауссовому клубку) до 1.29 как для твердой сферической частицы.

Более того, как было показано в работе [264] для ПАМАМ дендримера, это справедливо не при всех условиях. В этой работе исследовалась зависимость R_h , измеренного методом ЯМР релаксации, и R_g , полученного методом нейтронного рассеивания, при различных значениях *pH* раствора воды, в который погружен дендример. Было установлено, что с увеличением *pH* гидродинамический радиус меняется более чем на 50 %, в то время как R_g практически не зависит от *pH*. Авторы работы выдвинули гипотезу, что такое необычное поведение R_h вызвано изменением механизма трения молекул растворителя о макромолекулу, а именно, предполагается, что с увеличением *pH* молекулы растворителя начинают "проскальзывать", а не "прилипать" к дендримеру.

1.3. Равновесные свойства

1.3.1. Форма дендримера

Благодаря регулярному древовидному строению дендримеры, как правило, обладают сферически симметричной формой макромолекулы. Отклонения формы дендримера от сферичной можно оценить с помощью тензора **Г** компоненты которого имеют вид

$$\Gamma_{uv} = \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} m_{i} (r_{ui} - R_{u}) (r_{ui} - R_{v}), \qquad (1.16)$$

где *и* и *v* - индексы декартовых компонент, r_{ui} - компонента радиус вектора *i*ой частицы/атома массой m_i вдоль оси *u*, R_u - компонента радиуса вектора центра масс макромолекулы, направленного вдоль оси *u*. Диагонализация тензора **Г** дает три собственных значения (λ_1 , λ_2 , λ_3), которые являются длинами основных осей эллипсоида. Сферичность формы макромолекулы можно оценить с помощью параметра δ [265].

$$\delta = 1 - \frac{3\langle I_2 \rangle}{\langle I_1^2 \rangle} \tag{1.17}$$

$$I_1 = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \tag{1.18}$$

$$I_2 = \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_3 \tag{1.19}$$

Значение $\delta = 0$ соответствует сферической форме макромолекулы, $\delta = 1$ отвечает случаю, когда макромолекула вытянута в прямую линию.

При использовании крупнозернистой свободно сочлененной модели макромолекулы форма дендримера практически не отличалась от сферической. Однако при использовании полноатомных моделей дендримера (например, для ПАМАМ дендримеров [266] или для полилизиновых дендримеров [267]) форма, близкая к сферической, наблюдается для дендримеров с генерации G > 3, когда параметр δ становится меньше 0.2.

1.3.2. Размер дендримера

Как правило, размер макромолекулы характеризуют с помощью радиуса инерции, который определяется выражением

$$R_{g} = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i} m_{i} r_{i}^{2}} , \qquad (1.20)$$

где r_i - радиус вектор до *i*-го узла/атома от центра масс макромолекулы, m_i - масса *i*го узла/атома. Так как форма дендримера близка к сферической было естественно предположить, что радиус инерции R_g дендримера зависит от

молекулярной массы (или числа мономерных звеньев в крупнозернистой модели) так же как и для непроницаемой сферы, т.е.

$$R_g(M) \sim M^\beta \quad , \tag{1.21}$$

где $\beta = 1/3$. Именно к такому выводу приходили авторы первых работ по компьютерному моделированию для различных дендримеров, как правило, с использованием крупнозернистых моделей макромолекулы [201, 262, 268-270].

Однако данная зависимость не всегда подтверждалась экспериментальными данными. В работе [271] зависимость радиуса инерции менялась с увеличением числа генераций в дендримере от $\beta = 1/3$ для G = 4-6 до $\beta = 0.24$ для G = 7-9. Также были получены и другие зависимости R_g от параметров дендримера (см. Таб. 1.1)

Таблица 1.1. Скейлинговые формулы для R_g , которые были получены в различных работах для незаряженного дендримера. *МК* - метод Монте-Карло, *МД* - метод молекулярной динамики, *S* - число мономерных звеньев в сегменте между точками ветвления дендримера, *M* - молекулярная масса дендримера

Источник	Метод	Формула для <i>R</i> _g
Lescanec et al. [272]	МК	$R_{g} \sim S^{0.5} M^{0.22}$
Chen et al. [273]	МК	$R_{g} \sim (SG)^{2/5} M^{1/5}$
Cavallo et al. [274]	МД	$R_g \sim M^{0.29}$
Zacharopoulos et al. [275]	МД	$R_g \sim M^{0.29}$
Mallamace et al. [258]	МД	$R_g \sim M^{0.4}$ (малые G)
		$R_g \sim M^{0.21}$ (большие G)
Sheng et al.[276]	МК	$R_{g} \sim (SG)^{2/5} M^{1/5}$
Timoshenko et al. [277]	МК	$R_{g} \sim (S)^{1/4} M^{0.338}$

Систематическое исследование зависимости R_g от числа генераций и длины сегмента между точками ветвления дендримеров в атермичном растворителе проводилось в работах [278-279] с использованием Монте-Карло алгоритма. Авторы отметили, что в рамках модели среднего поля сегменты можно рассматривать как почти невозмущенные цепи в хорошем растворителе. Поэтому было использовано решение среднеполевой модели для анализа данных R_g дендримера в атермическом растворителе. Было установлено, что зависимость R_g можно представить в виде

$$\frac{R_g}{S^{\nu}} \sim \left(nG^2\right)^{V_5},\tag{1.22}$$

где v = 3/5, S - длина сегмента, соединяющего точки ветвления, n=N/S - число сегментов в дендримере, N - общее число мономерных звеньев в дендримере. Результаты, пересчитанные в такой шкале, давали линейную зависимость, т.е. находились в хорошем согласии с формулой (1.22). Это указывает на то, что все шкалы длин можно масштабировать по размеру и собственной плотности сегментов. В дальнейшем было показано [279], что формула может быть адаптирована к дендримерам с заряженными концевыми группами с помощью введения коэффициента, зависящего от Бьеррумской длины ($l_B = e^2/skT$)

$$\frac{R_g}{S^{\nu}} \sim A(l_B) (nG^2)^{V_5}, \qquad (1.23)$$

Формулы (1.22) и (1.23) были получены для случая дендримера, погруженного в "хороший" растворитель. Как правило, в реальных дендримерах сегмент между узлами короткий. Поэтому в выражении (1.23) можно полагать S = 1. Экспериментальные данные для зависимости R_g от структурных параметров дендримеров показывают, что она действительно близка к линейной, как в выражении (1.23). Однако показатель степени отличен от теоретического предсказания 1/5. Например, для ПАМАМ и ППИ дендримеров в метаноле, который является хорошим растворителем для данных дендримеров, этот показатель равен 0.17 и 0.18, соответственно (см. Puc. 1.1).



Рисунок 1.1. *Радиус инерции ПАМАМ и ППИ дендримеров, полученных в* экспериментальных работах Prosa at al. [259], Scherrenberg at al. [262] и Rathgeber at al. [280].

Также, учитывая результаты работы [258], можно ожидать, что аналогичные результаты будут для ПАМАМ с различными модификациями концевых групп (или ядра) и полиацетиленовых дендримеров.

При ухудшении качества растворителя (например, с уменьшением температуры) размер дендримера уменьшается. Это приводит к изменению зависимости размера дендримера от структурных параметров. Например, в случае θ -растворителя (т.е. когда притягивающее или отталкивающее взаимодействие, отсутствует между молекулами растворителя и сегментами дендримера) R_g скалируется с помощью следующей формулы [281]

$$\frac{R_g}{S^{1/2}} \sim (nG)^{\frac{1}{4}},$$
 (1.24)

В этом случае сегмент ведет себя как идеальная цепочка и его растяжение соответствует корню из числа мономерных звеньев (т.е. $S^{1/2}$).

В случае "плохого" растворителя, радиус инерции дендримера может аппроксимироваться выражением

$$\frac{R_g}{S^{1/3}} \sim (n)^{\nu},$$
 (1.25)

где *v* в зависимости от системы может варьироваться в пределах от 0.28 до 0.33.

Отдельный интерес представляет изменение размеров дендримера, когда концевые группы макромолекулы имеют некомпенсированный заряд. Такая ситуация, например, наблюдается для ПАМАМ дендримеров в водносолевом растворе.

Первые работы ПО компьютерному моделированию заряженных дендримеров предсказывали монотонный рост размеров дендримера с увеличением ионной силы (т.е. увеличение Бьеррумской длины) в растворе [282-284]. Этот эффект обусловлен тем, что кулоновское отталкивание между концевыми группами, которые имеют одинаковые заряды, возрастает, что набухание работах В вызывает дендримера. этих использовалась крупнозернистая модель дендримера без явного учета молекул растворителя и противоионов. Однако в дальнейшем при моделировании дендримеров с явным учетом молекул противоионов в растворе данные предсказания не подтвердились.

Впервые эффект явного учета противоионов был рассмотрен в работе [285] с помощью моделирования методом Монте-Карло. Было установлено, что сначала увеличение Бьеррумской длины приводит к увеличению размера дендримера. Затем, при дальнейшем увеличении Бьеррумской длины дендример сжимается. Это изменение вызвано конденсацией противоионов, что приводит к эффективной компенсации отталкивания между заряженными группами дендримера. В пределе большой Бьеррумской длины размер макромолекулы оказывается меньше, чем у нейтрального дендримера, что, как указывалось авторами, происходит из-за мультипольного притяжения между зарядами, присутствующими в системе. Данный эффект немонотонного изменения размера дендримера был подтвержден результатами молекулярно-динамического моделирования в работе [286], в которой молекулы растворителя и противоионов учитывались явным образом.

В работе [279] рассматривалось влияние ионной силы раствора на конформационные свойства заряженного дендримера С помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло с явным учетом молекул противоионов. В частности, было исследовано влияние на размер факторов: дендримера различных температуры (которая обратно пропорциональна Бьеррумской длине), числа генераций и длины сегмента между узлами ветвления. Проведенные расчеты показали, что противоионы проникают вовнутрь дендримера и конденсируются на концевых группах при понижении температуры. Это, в свою очередь, влияет на конформационные свойства дендримера, который набухает при промежуточной температуре и сжимается в пределе высокой и низкой температур. Кроме того, данные моделирования показали, что степень набухания небольшая по сравнению с поведением нейтральных дендримеров. Влияние числа генераций и длины сегмента играют второстепенную роль. В соответствии с результатом, растяжение сегментов остается практически неизменным при изменении числа генераций и температуры. Как утверждают авторы, набухание в основном происходит за счет разворачивания разветвленной структуры, а не растяжения сегментов.

Для дендримерных макромолекул в работах [287-288] были рассмотрены случаи, когда растворитель имеет различные значения pH. Отметим, что например для ПАМАМ дендримера при высоком pH > 10 дендример не имеет заряженных групп, при нормальном $pH \sim 7$ заряжаются только концевые группы, а в случае низкого pH < 4 зарядами обладают группы на концах и в узлах макромолекулы. Было показано, что при понижении pH противоионы локализуются внутри дендримера.

В случае крупнозернистой модели дендримера [288] наблюдалось существенное увеличение R_g с уменьшением *pH*. В то же время результаты, полученные с помощью атомистической модели ПАМАМ дендримера [287], демонстрируют практическое отсутствие зависимости R_g от *pH* раствора (менее 4%).

Экспериментальные исследования R_g при различных *pH* раствора также показывают, что радиус инерции слабо зависит от *pH*. Например, ПАМАМ дендример практически нечувствителен к этому параметру в пределах *pH* от 4 до 10: (i) $R_g \approx 2,06-2,15$ нм для дендримера G4 в растворе тяжелой воды (D₂O) [289]; $R_g \approx 2.62-2.68$ нм для дендримера G5 растворе D₂O.[264]; $R_g \approx 4.0$ нм для G8 в растворе D₂O [290].

1.3.3. Внутреннее пространство дендримера

Идея использования внутреннего пространства в дендримере была впервые предложена в пионерской теоретической работе de Gennes и Hervet [291]. Согласно этой теории, внутримолекулярная концентрация мономерных звеньев в дендримере, погруженном в хороший растворитель, увеличивается от центра к периферии. Пониженная концентрация сегментов дендримеров была названа полостью (hollow core), которая заполняется молекулами растворителя. Эта картина подразумевает, что дендримеры могут быть использованы в качестве контейнеров для доставки лекарств, красителей и Также пространство внутри дендримера можно наночастиц металла. использовать для синтеза наночастиц, который не происходит в среде, неизолированной ОТ внешнего растворителя. Данное утверждение подтвердилось только с помощью моделирования методом Монте-Карло с использованием крупнозернистых моделей [9, 292]. Однако дальнейшее компьютерное моделирование с использованием всевозможных методов и моделей дендримера различной детализации, также теоретические a

исследования показали, что предсказания о существовании полости внутри дендримера некорректны (например, см. [207, 247, 268, 271, 284, 293-298]. Было обнаружено, что распределение радиальной плотности сегментов внутри дендримера состоит из трех частей. Близко к центру макромолекулы плотность резко падает. После этой очень узкой области следует достаточно продолжительное квази-плато, где плотность практически постоянна. Затем на периферии дендримера плотность падает до нуля. Одной из наиболее важных особенностей структуры дендримера, найденной В процессе компьютерного моделирования, было широкое распространение концевых сегментов по всему объему макромолекулы, в отличие от одного из основных модельных предположений работы de Gennes [291], состоящего в том, что сегментов концевых происходит на локализация внешней границе дендримера. Примечательно, что в работе [297] было показано, что отсутствие этого ограничения в исходной теории de Gennes-Hervet приводит к правильной радиальной функции профиля плотности дендримера, которая уменьшается от центра к периферии.

Существуют две альтернативных интерпретации широкого распространения концевых групп в дендримере (эффекта бэк-фолдинга). В соответствии с первым это происходит за счет того, что концевые сегменты "загибаются" внутрь дендримера [268, 284]. Вторая точка зрения относится к распределению конечных групп с широким распределением в степени растяжения для отдельных ветвей дендримера [297, 299].

Присутствие концевых групп во внутренней области было подтверждено экспериментально. В работе [210] для ПАМАМ дендримеров с G = 1-10 был получен размер дендримера, который был существенно меньше, чем можно было ожидать для полностью вытянутого дендримера [122], что подтверждает наличие концевых групп внутри макромолекулы.

Для Newkome-типа дендримеров был проведен синтез дендримера вплоть до 9-ой генерации [300]. С помощью ЯМР спектроскопии было доказано, что как минимум 97 % концевых узлов вступили в реакцию. Синтез

такого большого дендримера был бы невозможен, если полагать, что все концевые группы находятся на поверхности макромолекулы, как это de предполагается В теории Gennes. Достаточно ограниченные экспериментальные возможности не позволяют напрямую исследовать внутреннюю область дендримеров (методы нейтронного и рентгеновского рассеивания). В то же время комбинация этих методов с компьютерным моделированием подтвердить, В большинстве позволяет что типов дендримеров бэк-фолдинт присутствует и увеличивается с номером генерации [289, 301-305]

Наличие бэк-фолдинга было обнаружено для Frechet-типа (полиарил эфирных) дендримеров с помощью различных экспериментальных методов: спинового эха, полученного при вращении образца под магическим углом в условиях двойного резонанса (REDOR) [306-307], спин-решеточной ЯМР релаксации (T_1) с наличием парамагнитного ядра в дендримере [236] и поляризованной люминесценции [308].

Перспективы образования полости внутри дендримера связывались с дендримерами, которые обладают заряженными концевыми группами. Например, такими дендримерами являются ПАМАМ дендримеры в солевом водяном растворе при нормальном *pH*. Сначала было показано методами компьютерного моделирования при использовании достаточно грубых моделей дендримера без явного учета противоионов, что такие дендримеры могут образовывать структуры с полым ядром при увеличении ионной силы раствора [282-283, 309]. Причиной формирования данной структуры отталкивания одинаково заряженных концевых групп, являются что приводит к разбуханию дендримера, при котором концевым сегментам "выгодно" сконцентрироваться преимущественно на периферии. Однако, как оказалось впоследствии, данная структура являлась артефактом, используемой модели. Это связано с тем, что при моделировании не учитывались явным образом молекулы противоионов в растворе. В работах [286]310] Монте-Карло методами молекулярно-динамического И

моделирования для крупнозернистой модели дендримера с явным учетом молекул растворителя было показано, что при увеличении ионной силы раствора противоионы проникают внутрь дендримера, что приводит к уменьшению растягивающей дендример электростатической силы, а также размеров дендримера. При этом наблюдается только уменьшение средней плотности в дендримере без образования полости. Похожая структурная перестройка наблюдалась при моделировании ПАМАМ дендримера с помощью полноатомной модели макромолекулы [287]. В этой работе было показано, что изменение pН водного раствора приводит к перераспределению сегментов дендримера, которые смещаются к периферии при увеличении рН. Это понижает концентрацию сегментов внутри дендримера, но не проводит к образованию значимой полости внутри дендримера. При этом размер дендримера практически не меняется. Также результаты данного моделирования [287] не подтвердили гипотезу о том, что ПАМАМ дендримеров. концевые группы связанные между собой водородными связями, должны исключать эффект бэк-фолдинга [311-312])

Таким образом, на основании результатов работ [309, 313-315] можно сделать вывод, что полость внутри дендримеров с заряженными концевыми группами отсутствует.

Некоторые перспективы обнаружения полости внутри связывали с жесткой дендримерами структурой сегментов, которая будет С препятствовать бэк-фолдингу. Примерами таких структур могут быть полифениленовые (ПФ) [316] или полилизиновые (ПЛ) дендримеры [317]. ПФ дендримеры были достаточно хорошо изучены различными методами компьютерного моделирования [318-320]. В итоге было показано, что в этом случае бэк-фолдинг также наблюдается, но реализуется другой механизм: за счет дополнительной "подстроки" радиального угла между сегментами дендримера в точке ветвления. Вследствие этого полость в ПФ дендримере не образуется.

В случае ПЛ дендримера отсутствие полости связано с наличием в каждой точке ветвления короткого и длинного спейсера, длины которых отличаются примерно в 2,5 раза [267]. Это приводит к фактическому "поджатию" части сегментов/ветвей в макромолекуле.

Стоит также отметить, что некоторые экспериментальные данные позволяют надеяться, что для Percec-типа дендримеров, которые содержат перфорированные [321] или пергидрированные [322-323] развязки, наблюдается упорядочение, которое схоже с твердотельным состоянием вещества. Данный вывод был сделан на основе данных рентгеновской дифракции. Такое упорядочение должно препятствовать бэк-фолдингу концевых сегментов дендримера во внутреннюю область макромолекулы. [324]. Однако к настоящему времени нет данных компьютерного моделирования, которые бы подтверждали данную гипотезу.

Таким образом, В случае отдельного дендримера растворе В образование полости внутри подтверждается результатами не компьютерного моделирования или экспериментальными данными. В то же время, различные экспериментальные данные и результаты компьютерного моделирования показывают, что внутри дендримеров могут сорбироваться (инкапсулироваться) различные частицы (см. Раздел 1.1.1). Это указывает на TO, что дендримерные системы склонны к образованию полости. Следовательно, достаточно небольших дополнительных взаимодействий для нейтрализации энтропийной силы, которая обуславливает бэк-фолдинг ветвей дендримера, и образования полости.

Отметим, что существуют достаточно широкие возможности для модификации концевых групп в дендримере, которые будут способствовать появлению полости. За исключением работ, включенных в данную диссертацию и изложенных в Главе 4, к настоящему моменту существует только одна работа, в которой с помощью компьютерного моделирования наблюдалось образование полости внутри дендримера [325]. В этой работе рассматривались дендримеры с массивными концевыми группами в

специальных случаях, когда концевые группы имеют большой объем, что не позволяет им проникать внутрь дендримера и способствует образованию полости.

В целом, профиль плотности дендримера, полученный различными методами моделирования, свидетельствует, что дендримеры - это отдельный класс полимерных коллоидов, который показывает широкое плато постоянной плотности. Это факт отличает их от других разветвленных полимерных структур, например, таких как звездообразные полимеры, для которых профиль плотности спадает как $\rho(r) \sim 1/r^{1.33}$. Также профиль плотности для дендримеров различных генераций, как правило, практически совпадает, если шкалу "абсцисс" нормировать на радиус инерции макромолекулы R_g , т.е. $\rho(r/R_g)$ [281].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени существует огромное число работ, посвященных исследованию дендримеров, в которых рассматриваются динамические и равновесные свойства макромолекул или аспекты практического применения.

Динамические свойства достаточно хорошо изучены для поведения дендримера как целого (диффузия, характеристическая вязкость и др.). В то же время, теория локальной подвижности внутри дендримеров, которая важна для практического использования (например, для инкапсуляции вещества в дендримере), сталкивается с трудностями. Эти трудности вызваны, с одной стороны, недостаточно развитой аналитической теорией и, с другой стороны, суперпозицией нескольких релаксационных процессов, проявляющихся в локальной сегментальной подвижности, которая не позволяет интерпретировать данные компьютерного моделирования. В отсутствии теории анализ экспериментальных данных ограничивался либо качественной интерпретацией, либо использованием аналогии с выводами,

которые были получены для полимерной цепочки и не всегда являющимися верными для дендримеров.

Таким образом, развитие и построение аналитической теории, объясняющей результаты компьютерного моделирования, необходимо для корректной интерпретации данных, полученных динамическими методами исследования для локальной подвижности внутри дендримера. Решению данной проблемы посвящены **Главы 2** и **3**.

Равновесные свойства отдельного дендримера в растворе исследованы теоретическими методами и методом компьютерного моделирования. Детально исследованы особенности дендримеров, проявляющиеся в форме, размере и внутреннем строении дендримера. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако по-прежнему остается актуальным вопрос о механизмах образования полой сердцевины внутри дендримера, которая может использоваться как наноконтейнер или место для синтеза наночастии. С одной стороны, для отдельной макромолекулы дендримера в растворе образование полости не подтверждается результатами компьютерного моделирования или экспериментальными данными. С другой стороны, внутри дендримеров высвобождается свободный объем для сорбции различных частиц за счет дополнительного притягивающего взаимодействия между внутренними сегментами дендримера и данными частицами. Это указывает на то, что дендримерные системы склонны к образованию полости. Изучение данного вопроса и определение основных факторов, влияющих на *vсловия* образования полости и ее размеры, представляет как фундаментальный, исключительный практический интерес так u для возможности "управления" дендримерными наноконтейнерами U нанореакторами. Отметим, что данному вопросу посвящена Глава 4.

ГЛАВА 2. ТЕОРИЯ СПЕКТРА ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ И ДИНАМИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ ДЕНДРИМЕРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С РАЗЛИЧНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ ВЯЗКОУПРУГОЙ МОДЕЛИ ДЕНДРИМЕРА

В главе описывается развитая аналитическая теория релаксационного спектра для дендримерных макромолекул, как стандартного типа, так и с модифицированными концевыми сегментами. Также была рассмотрена модель дендримера при наличии жесткости на изгиб. Проводится детальный анализ релаксационного спектра и динамического модуля дендримера, а также анализ влияния на них топологических и структурных параметров макромолекулы. Теория строится на основе вязкоупругой модели с помощью метода, позволяющего избежать решения векового определителя.

2.1 Описание вязкоупругой модели

Рассматривался дендример, состоящий из F_c ветвей, исходящих из центра. Каждая ветвь включает G генераций, и все узлы имеют одинаковую функциональность F, причем F_c может отличаться от F. Для развития аналитической теории используется модель Каргина-Слонимского-Раузе (Рис. 2.1). В такой модели цепочка, соединяющая узлы ветвления, описывается гауссовой статистикой (например, см. [169, 170]). В этом случае, координата вероятности положения *i*-го узла ветвления (r_i) описывается с помощью распределения:

$$P(r_i) = \left(\frac{3}{2\pi l_s^2}\right)^{3N_p/2} \exp\left(-\frac{3}{2l_s^2} \sum_{(i,i^*)} (r_i - r_{i^*})^2\right),$$
(2.1)

где r_{i^*} – координаты узлов, напрямую соединенных с *i*-м узлом, l_s^2 – среднеквадратичная длина сегмента между узлами ветвления. Суммирование в Ур. (2.1) ведется по всем N_p парам (*i*,*i**) напрямую соединенных узлов. Уравнение (2.1) может быть представлено в виде распределения Больцмана (т.е. exp[- U/k_BT]). Тогда потенциальная энергия будет иметь вид

$$U(r_i) = \frac{K}{2} \sum_{(i,i^*)} (r_i - r_{i^*})^2 , \qquad (2.2)$$

где $K = 3k_BT/l$. Данную потенциальную энергию принято ассоциировать с упругой пружинкой, с эффективным коэффициентом упругости K, т.е. цепочка, соединяющая узлы ветвления, моделируется квазиупругой пружинкой. Потенциальную энергию U из уравнения (2.2) для дендримерной структуры удобно представить в матричной форме

$$U(r_i) = \frac{K}{2} \sum_{i=1}^{N_D} \sum_{i^*=1}^{N_D} a_{ii^*} r_i r_{i^*} , \qquad (2.3)$$

где N_D – число узлов в дендримере, a_{ii*} – коэффициенты симметричной матрицы **A**, которая является матрицей связности [172]. Данная матрица имеет следующий вид: диагональные элементы равны функциональности *i*-го узла $a_{ii} = F_i$, недиагональные элементы равны $a_{ii*} = -1$ если *i* и *i** узлы соединены между собой напрямую, а в остальных случаях 0.



Рисунок 2.1. Вязкоупругая модель дендримера второй генерации (G = 2), $F_c = 4 - \phi$ ункциональность центрального узла, $F = 3 - \phi$ ункциональность узлов ветвления, φ – средний угол между соседними сегментами в жесткоцепной модели дендримера.

Динамика рассматриваемой системы описывается уравнением Ланжевена (например, см. [170]), которое включает потенциальную энергию в качестве производной [$\partial U(\mathbf{r}_i)/\partial \mathbf{r}_k$]. Для компоненты x_i вектора r_i уравнение Ланжевена можно представить в виде [172]:

$$\zeta_i \frac{dr_i}{dt} + \frac{K}{2} \sum_{i^*=1}^{N_D} a_{ii^*} r_i r_{i^*} = f_i(t) , \qquad (2.4)$$

где ζ_i – эффективный коэффициент трения *i*-го узла ветвления, $f_i(t)$ – случайная броуновская сила, которая действует на *i*-ый узел и подчиняется уравнениям: $\langle f_i(t) \rangle = 0$ и $\langle f_i(t) f_i * (t') \rangle = 2k_B T \zeta_i \delta_{ii} * \delta(t-t')$. Уравнения (2.4) будут одинаковыми для пространственных компонент вектора \mathbf{r}_i , т.е. для x_i , y_i и z_i . Поэтому для решения системы достаточно рассмотреть систему уравнений для *x*-компоненты

$$\zeta_i \frac{dx_i}{dt} + \frac{K}{2} \sum_{i^*=1}^{N_D} a_{ii^*} x_i x_{i^*} = f_i(t) .$$
(2.5)

Для упрощения описания системы вводится понятие позиционного вектора, элементы которого составляют совокупность значений какой-либо величины для всех узлов в дендримерной системе (положение узла или смещение узла в конкретной нормальной моде). Например, позиционный вектор положения узлов дендримера $\mathbf{X} = \{x_i\}$ при G = 2 и $F_c = F = 3$ имеет следующий вид:

$$\mathbf{X}(t) = \left([x_0(t)], [x_1(t), x_2(t), x_3(t)], [x_4(t), x_5(t), x_6(t), x_7(t), x_8(t), x_9(t)] \right)$$
(2.6)

Здесь *x_i(t)* – положение *i*-го узла в момент времени *t*, квадратными скобками разделяются узлы разных генераций (для примера см. Рис. 2.1, где различные генерации выделены круглыми линиями). Номер компоненты позиционного вектора соответствует нумерации узлов дендримера. В настоящей работе выбрана "спиральная" нумерация узлов (например, см. Рис. 2.2а). Центральный узел определяется как нулевой узел. Узлы первой генерации 59

имеют номера с 1 по F_c . Узлы второй генерации соответствуют номерам с F_c +1 по $F_c(F-1)$. Причем узлы, соединенные с первым узлом, имеют наименьшие номера с (F_c+1) по (F_c+F-1) . Узлы с номерами с (F_c+F) по $(F_c+2(F-1))$ соединены со вторым узлом. Узлы с номерами с $(F_c+(F_c-1)(F-1)+1)$ по $F_c(F-1)$ соединены с узлом с номером F_c . В общем случае узлы *g*-ой генерации имеют номера с $F_c \frac{(F-1)^g - 1}{F-2} + 1$ по $F_c \frac{(F-1)^{g+1} - 1}{F-2}$ и нумеруются в таком же порядке. Для случая G = 3 и $F_c = F = 3$ нумерация узлов дендримера изображена на Рис. 2.2a. Также номера узлов в различных генерациях приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. *Нумерация узлов дендримера (i) и отдельной ветви/субветви в различных генерациях. g и g' - номер генерации в дендримере или в отдельной ветви/субветви, соответственно. G и т - число генераций в дендримере или в отдельной ветви/субветви.*

g	Номера узлов, соответствую	параметры	
или	Дендример	Ветвь/субветвь	
g'			
0	<i>i</i> =0	-	
1	<i>i</i> =1,, <i>F</i> _c	<i>i</i> =1	
2	$\cdot i = [1 + F_c],, \left[F_c \frac{(F-1)^2 - 1}{F-2}\right]$	<i>i</i> =2,, <i>F</i>	
g, g'	$\cdot i = \left[1 + F_c \frac{(F-1)^{g-1} - 1}{F-2}\right], \dots, \left[F_c \frac{(F-1)^g - 1}{F-2}\right].$	$i = \left[1 + \frac{(F-1)^{g'-1} - 1}{F-2}\right], \dots, \left[\frac{(F-1)^{g'} - 1}{F-2}\right]$	g=0,,(G-2) g'=0,,(m-3)
G-1, m-2	$i = \left[1 + F_c \frac{(F-1)^{G-2} - 1}{F-2}\right], \dots, \left[1 + F_c \frac{(F-1)^{G-1} - 1}{F-2}\right]$	$i = \left[1 + \frac{(F-1)^{m-1} - 1}{F-2}\right], \dots, \left[\frac{(F-1)^m - 1}{F-2}\right]$	
<i>G</i> , <i>m</i> -1	$i = \left[1 + F_c \frac{(F-1)^{G-1} - 1}{F-2}\right], \dots, \left[F_c \frac{(F-1)^G - 1}{F-2}\right].$	$i = \left[1 + \frac{(F-1)^m - 1}{F-2}\right], \dots, \left[\frac{(F-1)^{m+1} - 1}{F-2}\right]$	

В случае классического описании дендримера с помощью вязкоупругой модели (стандартный дендример, см. Рис. 2.3а) все узлы

ветвления обладают одним коэффициентом трения $\zeta_i = \zeta$, и каждый узел имеет древовидное ветвление (F > 2). На практике же, существует большое количество дендримерных систем, в которых концевые сегменты существенно отличаются от внутренних сегментов. Поэтому нами будут рассмотрены случаи с различными способами модификации концевых сегментов в рамках вязкоупругой модели. Также рассматривается модель стандартного дендримера (без модифицированных концевых групп), в которой учитывается наличие жесткости на изгиб между соседними по топологии сегментами.

2.1.1 Модель дендримера с модифицированными концевыми группами

Одно из уникальных свойства дендримеров – это наличие большого числа концевых групп, которые могут быть модифицированы на последней стадии синтеза для придания всей макромолекуле заданных свойств. Концевые группы присоединяются как непосредственно к концевым сегментам дендримера, так и с помощью спейсеров различной длины. В рамках вязкоупругой модели такую структуру можно учесть с помощью параметров вязкоупругой модели.



(б)

(a)



Рисунок 2.2. Спиральная нумерация узлов дендримера (a) и пример разбиения на типы движения для дендримера третьей генерации ($F_c = F = 3$): (a) первый тип, когда центральный узел подвижен, (б) второй тип, когда центральный узел неподвижен, (в) третий тип, когда неподвижным является узел первой генерации, и (г) когда неподвижным является узел второй генерации. Для каждого типа движений узлы, помеченные одним цветом, движутся синфазно. Цифрами обозначены номера узлов в дендримере и в ветвях/субветвях.



Рисунок 2.3. Топологические модели дендримера при G = 3, $F_c = 4$, F = 3: (a) стандартная, (б) с массивными концевыми группами, (в) звездообразный дендример ($N_{ch} = 3$).

В случае массивной концевой группы, изменения структуры можно описать увеличением эффективного коэффициента трения для концевого узла ($\zeta_{end} > \zeta$). Для сведения уравнений движения к стандартному типу (Ур. 2.4, в котором $\zeta = \zeta_i$) использовался безразмерный параметр (ζ_{end}/ζ). Это позволило свести систему уравнений движений для дендримера с модифицированными концевыми группами к системе для стандартного дендримера с помощью модификации матрицы **A**.

Линейная структура спейсера, присоединяемая к концевому сегменту, с числом узлов *N_{ch}* может быть описана добавлением уравнений движения в общую систему уравнений и учетом связности концевых сегментов со спейсерами. Нами рассмотрено два случай модификации концевых групп по отдельности: дендример с массивными концевыми группами (Рис. 2.3б) и дендример, в котором к концевым сегментам присоединены линейные цепочки (звездообразный дендример, Рис. 2.3в). Остальные модификации дендримера являются комбинацией описанных случаев.

2.1.2 Модель дендримера с жесткостью на изгиб (модель жесткоцепного дендримера)

Для описания жесткости на изгиб использовался подход Bixon и Zwanzig [189] введенный для линейной цепочки и развитый для дендримерных систем Долгушевым и Blumen [183]. Как было показано, для учета жесткости на изгиб удобней для описания перейти от векторов для узлов к векторам для сегментов макромолекулы

$$u_a = (r_i - r_i *)$$
 , (2.7)

где *а* пробегает все значения для соединенных между собой *i* и *i** узлов. Отметим, что для дендримерной структуры u_a определяется N_d узлами и (N_d -1) сегментами. Наличие жесткости на изгиб, т.е. наличие выделенного угла между соседними сегментами (φ), задается с помощью скалярного произведения $\langle u_a u_b \rangle \approx \langle \cos(\varphi) \rangle$. Отклонение от выделенного угла задается распределением Больцмана [exp(- U/k_BT)].

Обобщение Ур. (2.2) с учетом Ур. (2.7) для полугибких цепей было получено Bixon и Zwanzig [189] с использованием методов оператора проектирования [326, 327]

$$U_{SF}(u_a) = \frac{K}{2} \sum_{a,b} w_{ab} u_a u_b \tag{2.8}$$

где матрица W определяется выражением

$$< u_a u_b >= l^2 [\mathbf{W}^{-1}]_{ab}$$
 , (2.9)

Как было показано в работе [183], обратной матрицы достаточно, чтобы определить матрицу **W**, а ненулевые элементы матрицы имеют следующий вид:

$$\langle u_a u_a \rangle = l^2 \quad , \tag{2.10}$$

если сегменты а и b соединены, то

$$\langle u_a u_b \rangle = \pm l^2 q , \qquad (2.11)$$

где $q = \langle \cos(\varphi) \rangle$ - параметр гибкости в *i*-м узле. Здесь знак "плюс" соответствует ситуации, когда в *i*-м узле вектора u_a и u_b соединяются "голова" к "хвосту", а во всех остальных случаях – "минус". В случае, когда сегменты *a* и *c* топологически удалены в дендримере друг от друга, выражение $\langle u_a u_c \rangle$ можно представить в виде

$$< u_a u_c > = < u_a u_{b_1} > < u_{b_1} u_{b_2} > \dots < u_{b_k} u_c > l^{-2k} , \qquad (2.12)$$

Как было показано в работе [183] используя Ур. (2.9)-(2.12) элементы матрицы W можно выразить в форме

$$< w_{bb} >= 1 - \frac{(F_i - 1)q^2}{(F_i - 1)q^2 + (F_i - 2)q - 1} - \frac{(F_{i*} - 1)q^2}{(F_{i*} - 1)q^2 + (F_{i*} - 2)q - 1},$$
(2.13)

для диагональных элементов (когда F_i и F_{i^*} - функциональности *i*-го и *i**-го узлов, с которых начинается и заканчивается *b*-й сегмент) и

$$w_{ab} = w_{ba} = \pm \frac{q}{(F_i - 1)q^2 + (F_i - 2)q - 1},$$
(2.14)

для недиагональных элементов, когда *а*-й и *b*-й сегменты имеют совместный *i*-й узел. Выбор знака "плюс" или "минус" используется по аналогичному правилу как в Ур. (2.11). Если сегменты не имеют общего узла, то их матричный элемент равен нулю.

В работе [183] был предложен способ сведения уравнений для жесткоцепной модели к стандартному виду (2.5). Для этого необходимо представить матрицу связности **A** виде

$$\mathbf{A} = \mathbf{G}\mathbf{G}^{\mathrm{T}}, \qquad (2.15)$$

где матрица **G** определяется следующим образом: $g_{ia} = 1$, когда сегмент *a* заканчивается *i*-ым узлом, -1 - если начинается с *i*-го узла и 0 во всех остальных случаях. Как было показано в работе [183], система уравнений движения для жесткоцепного дендримера сводится к стандартному виду (2.5) если в качестве матрицы **A** использовать модифицированную матрицу

$$\mathbf{A} = \mathbf{G}\mathbf{W}\mathbf{G}^{\mathrm{T}} \quad , \tag{2.16}$$

Следовательно, уравнения движения, как для жесткоцепного дендримера, так и для дендримера с модифицированными концевыми сегментами, можно свести к стандартному виду (2.5) при соответствующей модификации матрицы **A**.

2.2 Метод решения уравнений движения

Для решения системы уравнений движения (2.5) необходимо и достаточно найти собственные значения и собственные вектора матрицы **A**.

Размерность матрицы А равна числу узлов в дендримерной системе, которое экспоненциально растет с увеличением числа генераций В дендримере. Для упрощения поиска решений собственных значений и векторов матрицы А нами был разработан метод, который позволяет найти полный набор собственных векторов и собственных значений для матриц размерности равной или меньше числа генераций в дендримере. Суть метода состоит том, что все движения разбиваются на (G+1) групп. В каждой из групп узлы, принадлежащие к одной генерации, движутся синфазно. В первой группе рассматривается дендример, в котором все узлы подвижны, (Рис. 2.2а) и полученные нормальные моды не вырождены. Во второй группе центральный узел является неподвижным. В этом случае рассматривается одна ветвь дендримера с фиксированным центральным узлом. Полученные моды для второй группы имеют степень вырождения (*F*_c-1). Для остальных случаев, в группе (*j*+2) неподвижными поочередно являются узлы *j*-й генерации (j=0,...,G-1), а степень вырождения полученных нормальных мод равна $F_c(F-2)(F-1)^{j-1}$. На Рис. 2.2 для дендримера при G=3, $F_c=F=3$ изображены все группы движения, и используется спиральная нумерация узлов дендримера и отдельных ветвей/субветвей. Также номера узлов (i), принадлежащие к одной генерации, представлены в таблице 2.1. Под субветвью здесь и далее понимается часть древовидной макромолекулы, которая начинается с определенного сегмента (узла) дендримера и связана с остальным дендримером только через этот сегмент (узел) (например, см. Рис. 2.26, в, и г). Каждая субветвь характеризуется числом генераций *m*, которое равно разности числа генераций в дендримере без единицы (G-1) и номера поколения сегмента, с которого начинается субветвь *j* (Рис. 2.26 –

m = 2, Рис. $2.3\Gamma - m = 0$). Максимальная субветвь имеет m = G-1 генераций и соответствует ветви дендримера, начинающейся из центра макромолекулы.

В данном разделе описывается метод на примере стандартного дендримера. Этот метод также был использован для модифицированных дендримеров. Этот метод позднее был обобщен для жесткоцепной модели дендримера в работе Fürstenberg с соавторами [187].

В каждой из групп узлы одного поколения движутся одинаково, поэтому размерность матрицы **A** уменьшается до числа генераций в дендримере (для первой группы) или до числа генераций в ветви/субветви m = (G-j-1) (для остальных групп).

Для первой группы матрица А для стандартного дендримера может быть переписана в виде

$$\mathbf{A}_{1} = \begin{pmatrix} F_{c} & -F_{c} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & F & -(F-1) & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & F & -(F-1) & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & F & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & F & -(F-1) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & F & -(F-1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & F & -(F-1) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \end{bmatrix} G$$

$$(2.17)$$

собственные значения матрицы А₁ имеют вид

$$\lambda_{l'} = F - 2\sqrt{F - 1}\cos(\psi_{l'})), \qquad (2.18)$$

где $\psi_{l'}$ – волновое число, соответствующие сдвигу фазы *l*'-ой моды. Здесь и далее используется единая нумерация для собственных векторов или собственных значений матриц в различных группах (**A**₁, ..., **A**_{G+1}). Для первой группы *l*' = 0,...,*G* значения $\psi_{l'}$ являются корнями уравнения

$$(F - F_c - 1)\sin(G\psi_{l'}) = \sqrt{F - 1}\sin((G + 1)\psi_{l'})$$
(2.19)

Для параметров F = 3-4 и $F_c = 1-5$, которые отвечают практически всем существующим типам дендримеров, уравнение (2.19) имеет G нетривиальных решений. Компоненты собственных векторов матрицы A_1 могут быть записаны в виде

$$b_{il'}(g) = C(F-1)^{-g/2} \begin{bmatrix} (F-1)\sin((g+1)\psi_{l'}) + (F_c - F)\sin(g\psi_{l'})) - \\ -(F_c + 1 - F)\sin((g-1)\psi_{l'}) \end{bmatrix},$$
(2.20)

где $b_{il'}$ – компонента *l'*-го собственного вектора для *i*-го узла дендримера, которая одинакова для всех узлов из одной генерации. Номера узлов дендримера принадлежащих одной генерации (т.е. для которых $b_{il'}$ одинаковы) приведены в таблице 2.1.

Преобразование собственных векторов для матрицы A₁ и матриц A_{j+2}, соответствующих движениям в дендримере и в отдельных ветвях/субветвях, к ортогональным собственным векторам матрицы A (т.е. для всего дендримера) будет описано ниже.

Для второй и последующих (*j*+2) групп, в которых неподвижным является узел из *j*-ой генерации, матрица **A** принимает вид

$$\mathbf{A}_{\mathbf{j}+2} = \begin{pmatrix} F & -(F-1) & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & F & -(F-1) & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & F & -(F-1) & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & F & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & F & -(F-1) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & F & -(F-1) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix} m+1 \quad (2.21)$$

и имеет размерность (m+1)=(G-j), т.е. равную числу генераций в выделенной ветви/субветви. Собственные числа (или собственные вектора) матрицы A_{j+2} делятся на два типа. Первый тип имеет вид, аналогичный собственным значениям матрицы A_1 (см. Ур. (2.15)), однако (m+1) = (G-j) волновых чисел $\psi_{l'}$ находятся из уравнения

$$\sqrt{F-1}\sin((m+1\psi_{l'})) = \sin((m+2)\psi_{l'}), \qquad (2.22)$$

где для первого типа значения индекса l' = G+1,...,2G-1 соответствуют номерам собственных векторов из второй группы движений, l' = G+1+Gj-j(j-1)/2,...,2G-1+Gj-j(j+1)/2 –из (j+2)-й группы движений (см. табл. 2.2). Напомним, что j = 0,...,G-1 – номер генерации неподвижного узла в дендримере, с которого начинается выделенная ветвь/субветвь. Компоненты собственных векторов, соответствующих данным собственным значениям одинаковы для узлов одной генерации ветви/субветви и могут быть представлены в виде

$$b_{i_{j+2},l'}(g') = C(F-1)^{-g'/2} \sin(g'\psi_{l'}), \qquad (2.23)$$

где $b_{i_{j+2},l'}$ – компонента *l'*-ого собственного вектора из (j+2)-й группы движения для i_{j+2} -го узла дендримерной ветви/субветви, g' = 1, ..., (m+1) – номер генерации в ветви/субветви. Индекс i_{j+2} , в зависимости от группы движений, пробегает номера от 1 до $((F-1)^{m+1}-1)/(F-2)$. Номера узлов ветви/субветви, принадлежащих к различным генерациям g' и, следовательно, имеющих различные смещения (Ур. 2.23) в одной моде, приведены в таблице 2.1.

Для каждой матрицы A_{j+2} при (j = 0,...,G-2) существует одно решение второго типа, для которого собственные значения ищутся в виде (данному решению присваивается индекс l' = 2G+Gj-j[j+1]/2)

$$\lambda_{l'} = F - 2\sqrt{F - 1}ch(\psi_{l'}) , \qquad (2.24)$$

где $\psi_{l'}$ является решением уравнения

$$\sqrt{F-1}sh((m+1)\psi_{l'}) = sh((m+2)\psi_{l'}) , \qquad (2.25)$$

которое в приближенном виде имеет форму

$$\psi_{l'} \approx \ln\left(\sqrt{F-1} - (F-2)(F-1)^{-2(m+2)-1/2}\right).$$
(2.26)

Тогда данное значение $\lambda_{l'}$ можно представить в виде

$$\lambda_{l'} \approx \frac{(F-2)^2}{(F-1)^{m+2}}$$
(2.27)

Собственные вектора для данного типа решения могут быть представлены в виде

$$b_{i_{j+2},l'}(g') = C\left(1 - \frac{1}{(F-1)^{g'}}\right)$$
(2.28)

Отметим, что в отличие от собственных векторов первого типа в данном случае происходит возрастание компонент вектора с ростом номера генерации узлов g'.

Исключением являются случай A_{G+1} , который соответствует подвижности краевого сегмента с одним фиксированным концом (Рис. 2.2г). В этом случае собственное значение равно $\lambda = 1$, а собственный вектор имеет единственную компоненту $b_{1,(G(G+3)/2)} = C$. Также особым случаем является матрица A_G при F = 3, в котором отсутствует решение типа (2.24)-(2.28). **Таблица 2.2.** Описание компонент собственных векторов $b_{i,l'}$ и собственных значений $\lambda_{l'}$ в каждой из групп движения.

N⁰	<i>l'</i>	№ подвижных	$b_{i'l'}$	$\lambda_{l'}$	параметры
группы		узлов в моде	- ,-		1 1
1	<i>l'</i> =1,, <i>G</i>	<i>i</i> =1,, <i>N</i> _D	Ур. (2.20)	Ур. (2.18)	g=0,,G
2	<i>l'</i> =(<i>G</i> +1),(2 <i>G</i> -1)	$i_2=1,,N_{br}(G)$	Ур. (2.23)	Ур. (2.18)	g'=1,,G
					<i>j</i> =0
2	<i>l'</i> =2 <i>G</i>	$i_2=1,,N_{br}(G)$	Ур. (2.28)	Ур. (2.27)	g'=1,,G
					<i>j</i> =0
					m=G-1
j+2	l'=G+1+Gj-j(j-1)/2,,	$i_{j+2}=1,,N_{br}(G-j)$	Ур. (2.23)	Ур. (2.18)	g'=1,,(m+1)
	2 <i>G</i> -1+ <i>Gj</i> - <i>j</i> (<i>j</i> +1)/2	v			m=G-j-l
					<i>j</i> =1,, <i>G</i> -2
<i>j</i> +2	l'=2G+Gj-j(j+1)/2	$i_{j+2}=1,,N_{br}(G-j)$	Ур. (2.28)	Ур. (2.27)	g'=1,,(m+1)
		v			m=G-j-1
					<i>j</i> =1,, <i>G</i> -2
G+1	l'=G(G+3)/2	$i_{G+1} = 1$	B =C[1]	1	

Таблица 2.3 Описание ортогональных нормальных мод (т.е. собственных векторов матрицы A). $l \, u \, l'$ - номера собственных векторов матриц $A \, u \, A_{j}$, соответственно; $i \, u \, i_j$ - номера узлов дендримера u ветвей/субветвей, состоящих из (G+1-j) генераций, соответственно. Дополнительные параметры, относящиеся к группам движения, см. в Таблице 2.2.

№ гр.	Связь между № мод <i>l</i>	Вид	Вид	$\lambda_l = \tau_0 / \tau_l$	Связь между	параметры
	и <i>l</i> ′	нормальной	собственных		№ узлов і и і _ј	
		моды	векторов			
			матриц А _і			
1	<i>l=l'</i> , <i>l'</i> =1,, <i>G</i>	Ур. (2.34)	Ур. (2.20)	Ур. (2.18)	$i=i_1$	g =0,,G
2	$l = h + (F_c - 1) \times$	Ур. (2.37)	Ур. (2.23)	Ур. (2.18)	Ур. (2.38),	g′ =1,,G
	(I C 1) + C				$i_2 = 1,, N_{br}(m)$	$k = 1,, F_c$
	$\times (l - G - I) + G$					$h=1,,(F_c-1)$
	ℓ =1,,G-1					<i>m</i> =G−1, <i>j</i> =0
2	$l = h + (F_c - 1) \times$	Ур. (2.28)	Ур. (2.28)	Ур. (2.27)	Ур. (2.38),	l'=G
					$i_2 = 1,, N_{br}(m)$	$k = 1,, F_c$
	$\times (G-1)+G$					$h=1,,(F_c-1)$
						<i>m</i> = <i>G</i> -1, <i>j</i> =0
(<i>j</i> +2)	Ур. (2.48),	Ур. (2.46)	Ур. (2.23)	Ур. (2.18)	Ур. (2.47)	g' =1,,m
	l' = G + 1 + Gj - j(j - 1)/2,,				$i_{j+2} = 1,, N_{br}(m)$	k =1,,F
	2 <i>G</i> -1+ <i>Gj</i> - <i>j</i> (<i>j</i> +1)/2				-	h =1,,(F-2)
						m =G-j-1
						j =1,,G-2
(<i>j</i> +2)	Ур. (2.48),	Ур. (2.46)	Ур. (2.28)	Ур. (2.27)	Ур. (2.47)	g′ =1,, <i>m</i>
	l'=2G+Gj-j(j+1)/2				$i_{j+2} = 1,, N_{br}(m)$	k =1,,F
						h =1,,(F-2)
						m =G-j-1
						j =1,,G-2
G+1	Ур. (2.48),	Ур. (2.46)	B =C[1]	1	Ур. (2.47),	g' =1
	<i>l'</i> =G(G+3)/2				<i>i_{G+1}</i> =1	k =1,,F
						h =1,,(F-2)
						m =0, j =G-1
В то же время собственные значения и собственные вектора имеют форму

$$\lambda_{1,2} = 2 \pm \sqrt{3}$$
 , (2.29)

$$B_{1,2} = C\left(\sqrt{3} \pm 1; 1\right) \tag{2.30}$$

Первое решение можно отнести к первому типу ((2.18), (2.22) и (2.23)), а второе – ко второму типу (2.24)-(2.28), так как во втором решении компоненты собственного вектора возрастают с номером генерации, а в первом – наоборот. Поэтому в дальнейшем на этот моменте не будет акцентироваться внимание.

Информация о найденных собственных значениях и собственных векторах матриц **A**₁,...**A**_{G+1} из всех групп движения собрана в таблице 2.2.

С учетом вырождения матрица A_1 (для первой группы) дает G нетривиальных решений, A_2 (для второй группы) – $G(F_c-1)$ решений, A_{j+2} для (j+2)-ой группы – $F_c(F-2)(G-j)(F-1)^{j-1}$ решений. Следовательно, представленный метод позволил получить решение для уравнений (2.5)

$$S_{tot} = G + G(F_c - 1) + F_c(F - 2) \sum_{j=1}^{G-1} (G + 1 - j) (F - 1)^{j-1} = N_D - 1$$
(2.31)

В выражении (2.31) не учитывается тривиальное решение ($\lambda_0 = 0$), которое ассоциируется с трансляционным движением макромолекулы "как целое" и соответствует бесконечному времени релаксации ($\tau \sim 1/\lambda$) [172]. Системы, рассматриваемые в работе, имеют трансляционную симметрию, поэтому данное решение не имеет значение.

Таким образом, нами был получен полный набор собственных значений, так как он дает число нормальных мод, равное числу узлов в дендримере N_D . Теперь, для получения полной информации о всевозможных релаксационных процессах в дендримере, необходимо выбрать ортогональный базис собственных векторов матрицы **A**, из полученных

собственных векторов матриц $\{A_g\}$. Это позволит задать ортогональные нормальные моды всей дендримерной системы $V_l = \{v_{il}\}$ в виде

$$v_{il}(t) = b_{il} \exp(-t/\tau_l)$$
, (2.32)

где $\tau_l = \tau_0 \lambda_l$ – времена релаксации *l*-ой моды, соответствующие обратным величинам собственных значений матрицы **A**, b_{il} – компонента собственного вектора матрицы для *i*-го узла из *l*-го собственного значения **A**, $\tau_0 = \zeta/K$ – время релаксации отдельного сегмента. Индекс $l = 1, ..., S_{tot}$ пробегает по всем значениям для нормальных мод, а не только по номерам мод с различными собственными значениями как индекс l'.

Ортогональность нормальных мод (или собственных векторов) определяется условием, которое соответствует равенству нулю скалярного произведения двух любых различных нормальных мод. Также для удобства дальнейшего использования будут получены нормированные значения нормальных мод, т.е. когда скалярное произведение нормальной моды самой на себя в момент времени t = 0 равно 1. Тогда условие ортогональности нормальных мод можно задать с помощью выражения (2.33)

$$\langle V_l(t=0)V_{l^*}(t=0)\rangle = \delta_{ll^*},$$
(2.33)

где $\delta_{ll^*} = 1$, если $l = l^*$ и нулю во всех остальных случаях.

Первая группа имеет G нормальных мод. Эти нормальные моды соответствуют индексам l = 1,...,G. Моды первой группы взаимно ортогональны, так как скалярное произведение между любыми двумя векторами из первой группы отвечает условию ортогональности (строго это показано в нашей работе [328]). Поэтому ортогональные нормальные моды первой группы используются в полученной форме без изменений

$$v_{il}(t) = b_{il'} \exp(-t/\tau_{l'}), \qquad (2.34)$$

где $b_{il'} - i$ -й позиционный элемент *l'*-го собственного вектора матрицы **A**₁ (*l'* = 1,...,*G* - см. выражение (2.20)), v_{il} – позиционный элемент для *i*-го узла в *l*-й ортогональной нормальной моде. Здесь номера нормальных мод матриц **A** и **A**₁ совпадают (*l* = *l'*) и меняются от 1 до *G*. В простейшем случае, когда G = 2 и $F_c = F = 3$, нормальные моды первой группы с учетом выбора константы *C* (см. Ур. (2.20)) из условия нормировки (2.33) имеют вид

$$V_1(t) = \frac{1}{3\sqrt{2}} ([3], [1, 1, 1], [-1, -1, -1, -1, -1]) \exp(-2t/\tau_0)$$
(2.35)

$$V_2(t) = \frac{1}{3\sqrt{10}} ([6], [-4, -4, -4], [1, 1, 1, 1, 1]) \exp(-5t/\tau_0)$$
(2.36)

Квадратными скобками выделены узлы из одной генерации.

Общее число различных собственных значений во *второй группе* (т.е. для матрицы A_2) равно G, которые соответствуют индексам l' = (G+1),...,2G. Каждое собственное значение имеет степень вырождения (F_c -1). Таким образом, всего нормальных мод в этой группе (F_c -1)G, и они соответствуют номерам $l = (G+1),...,F_cG$. Для собственных векторов, соответствующих одинаковым временам релаксации, позиционный элемент нормальной моды, характеризующий смещение *i*-го узла, представляется в форме

$$v_{il} = L_{kh} b_{i_2 l'} \exp(-t/\tau_{l'}) , \qquad (2.37)$$

где индекс *i* пробегает все номера узлов дендримера и соответствует номерам узлов ветви *i*₂ через выражение (2.38)

$$i = i_2(g') + (k-1)(F-1)^{g'-1} + (F_c-1)\frac{(F-1)^{g'-1} - 1}{F-2},$$
(2.38)

множитель L_{kh} - задает сдвиг фаз при движении ветвей относительно неподвижного центра для нормальных мод с одинаковыми временами релаксации, так чтобы центральный узел оставался неподвижным. Данный множитель может быть задан в форме

$$L_{kh} = \sin\left(\frac{2\pi kh}{F_c}\right) + \cos\left(\frac{2\pi kh}{F_c}\right)$$
(2.39)

Параметр k нумерует ветви и изменяется от 1 до F_c , причем k=1 для всех узлов, принадлежащих к ветви, которая начинается с первого узла (первая ветвь); k = 2 - для всех узлов, принадлежащих к ветви, которая начинается со второго узла (вторая ветвь); $k = F_c - для$ всех узлов, принадлежащих к F_c -ой ветви. Параметр h меняется от 1 до (F_c -1) и задает сдвиг фаз для мод с одинаковым временем релаксации (или одинаковыми λ_i). Можно показать, что множитель L_{kh} обладает свойствами

$$\sum_{k=1}^{F_c} L_{kh} = 0 \qquad \text{при } h = \text{constant}$$
(2.40)

$$\sum_{k=1}^{F_c-1} L_{kh'} \times L_{kh''} = 0 \qquad \text{при любых } h' \neq h'' \tag{2.41}$$

Нумерация мод во второй группе (l') соотносится с нумерацией ортогональных мод дендримера (l) по следующему правилу: $l = h + (F_c - 1)(l' - G - 1) + G$.

Выражение (2.37) позволяет сделать нормальные моды во второй группе, обладающие одинаковым временем релаксации, ортогональными между собой. Например, в случае G = 2 и $F_c = F = 3$ нормальные моды второй группы (см. Ур. (2.23) и (2.28)) при использовании Ур. (2.37)-(2.39) представляются в следующем виде:

$$V_{3}(t) = \frac{1}{\sqrt{18 + 6\sqrt{3}}} \left[[0], \left[1, -(2 + \sqrt{3}), (1 + \sqrt{3})\right] \left[\frac{\sqrt{3} - 1}{2}, \frac{\sqrt{3} - 1}{2}, \frac{\sqrt{3} + 1}{-2}, \frac{$$

$$V_{4}(t) = \frac{1}{\sqrt{18 + 6\sqrt{3}}} \left[[0], \left[-(2 + \sqrt{3}), 1, (1 + \sqrt{3}) \right] \left[\frac{\sqrt{3} + 1}{-2}, \frac{\sqrt{3} + 1}{-2}, \frac{\sqrt{3} - 1}{2}, \frac{\sqrt{3} - 1}{2}, 1, 1 \right] \right] \exp(-(2 - \sqrt{3})t / \tau_{0})$$
(2.43)

$$V_{5}(t) = \frac{1}{\sqrt{18 - 6\sqrt{3}}} \left[[0], \left[(2 - \sqrt{3}), -1, (\sqrt{3} - 1) \right] \left[\frac{\sqrt{3} - 1}{2}, \frac{\sqrt{3} - 1}{2}, \frac{\sqrt{3} + 1}{-2}, \frac{\sqrt{3} + 1}{-2},$$

$$V_{6}(t) = \frac{1}{\sqrt{18 - 6\sqrt{3}}} \left[[0], \left[-1, (2 - \sqrt{3}), (\sqrt{3} - 1) \right] \left[\frac{\sqrt{3} + 1}{-2}, \frac{\sqrt{3} + 1}{-2}, \frac{\sqrt{3} - 1}{2}, \frac{\sqrt{3} - 1}{2}, \frac{\sqrt{3} - 1}{2}, \frac{1}{2} \right] \exp(-(2 - \sqrt{3})t/\tau_{0}) \quad (2.45)$$

Позиционные элементы нормальных мод *первой группы* v_{il} , соответствующие узлам одного поколения, имеют одинаковые значения. В то время как позиционные элементы нормальных мод *второй группы*, принадлежащие к узлам одного поколения, различаются только множителем L_{kh} . В силу изложенного и соотношения (2.41) скалярное произведение любой моды из первой и любой моды из второй группы равно нулю. Следовательно, выбранные нормальные моды первой и второй групп являются взаимно ортогональными (т.е. отвечающими условию (2.33)).

В третьей и последующих группах подвижными являются узлы, только в тех субветвях, которые начинаются с неподвижного центра. Другими словами, отличны от нуля компоненты позиционных векторов только у выделенных субветвей, начинающихся с неподвижного узла.

Позиционный элемент ортогональной нормальной моды, получаемый из собственных значений и векторов (*j*+2)-й группы, задается выражением

$$v_{il} = L'_{k,h} b_{i_{j+2},l'} \exp(-t/\tau_{l'}) , \qquad (2.46)$$

где индекс *i* соответствует номерам узлов дендримера и соотносится с номерами узлов субветвей по следующему правилу

$$i = i_{j+2}(g') + (k-1)(F-1)^{g'-1} + F_c \frac{(F-1)^{j+g'-1} - 1}{F-2} - \frac{(F-1)^{g'-1} - 1}{F-2}; \quad (2.47)$$

j – номер генерации неподвижного узла в дендримере, g' = 1, ..., (m+1) – номер генерации в выделенной субветви. Номер нормальной моды l зависит от индекса l' и других параметров для (j+2)-й группы движения следующим образом

$$l = h + (F - 2)(i_{cur}(j) - 1) + l_{cur}(j) + F_c(F - 2)(F - 1)^{j-1}(l' - S_{j+1} - 1); \quad (2.48)$$

$$l_{cur}(j) = F_c(F-2) \sum_{g=2}^{G-j} (G+1-g)(F-1)^{g-2}$$
(2.49)

- суммарное число нормальных мод (или собственных векторов матрицы **A**) для неподвижных узлов находящихся в генерациях g = 0, ..., j;

$$S'_{j+1} = G + Gj - j(j-1)/2$$
(2.50)

– суммарное число нормальных мод (или собственных векторов матриц $A_{1,}$ $A_{2,}$..., A_{j+2}) с различными временами релаксации для групп движения с 1 по (*j*+1) (см. таблицу 2.2.); индекс $i_{cur}(j)$ – пробегает значения от 1 до $F_{c}(F-1)^{j-1}$ и соответствует перебору всех возможных вариантов неподвижного узла в *j*ой генерации для (*j*+2)-группы; индекс *l*' пробегает значения от G+1+Gj-*j*(*j*-1)/2 до 2G-1+Gj-*j*(*j*+1)/2 (см. таблицу 2.2.). Множитель L'_{kh} , соответствует аналогичным условиям (2.40)-(2.41), что и множитель L_{kh} , и может быть задан в форме

$$L'_{kh} = \sin\left(\frac{2\pi kh}{F-1}\right) + \cos\left(\frac{2\pi kh}{F-1}\right)$$
(2.51)

Множитель L'_{kh} задает сдвиг фаз движения субветвей, начинающихся с одного выделенного неподвижного узла, для движений в нормальных модах с одинаковыми временами релаксации. Параметр k нумерует субветви, которые исходят из одного выделенного узла, и принимает значения от единицы до (*F*-1). Параметр h меняется от единицы до (*F*-2) и определяется степенью вырождения времен релаксации, отвечающих нормальным модам с одинаковым выделенным узлом.

Аналогичным образом преобразуются нормальные моды второго типа с помощью Ур. (2.46)-(2.51). Связь между номерами узлов дендримера и ветвей/субветвей сохраняется (Ур. (4.47)). Номер нормальной моды *l*

78

где

определяется Ур. (2.48) и соответствует значению индекса l'=2G+Gj-j(j+1)/2 для (j+2)-й группы движения.

В случае G = 3 и F = 3 существует только третья группа движений, для которой существует только одно время релаксации (см. группу G+1 в таблице 2.2). Поэтому нормальные моды имеют вид:

$$V_{7}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}([0], [0, 0, 0], [1, -1, 0, 0, 0, 0]) \exp(-t/\tau_{0})$$
(2.52)

$$V_8(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}([0], [0, 0, 0], [0, 0, 1, -1, 0, 0]) \exp(-t/\tau_0)$$
(2.53)

$$V_{9}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} ([0], [0, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 1, -1]) \exp(-t/\tau_{0}), \qquad (2.54)$$

Краткая информация о нормальных модах во всех группах собрана в таблице 2.3.

Нормальные моды с одинаковыми временами релаксации, но при разных подвижных узлах становятся автоматически ортогональными. Для нормальных мод, в которых подвижными являются узлы субветвей, начинающиеся с одного неподвижного центра, проводится аналогичная процедура ортогонализации нормальных мод, таким же образом, как и для второй группы.

Отметим, что выбранные нормальные моды также ортогональны нормальным модам первой и второй групп из-за свойства множителя L'_{kh} . Если выделенный неподвижный узел одной нормальной моды принадлежит к субветви, которая является выделенной в другой нормальной моде, то эти моды также ортогональны. В скалярном произведении двух мод отличны от нуля только слагаемые, соответствующие узлам одновременно подвижным в обеих модах. Тогда отличные от нуля позиционные элементы той нормальной моды, у которой выделенный узел находится в поколении с меньшим номером, соответствующие узлам одного поколения, одинаковы. Поэтому сумма по ненулевым слагаемым скалярного произведения (которое определяет условие ортогональности (2.33)) нормальных мод содержит множитель L'_{kh} . Вследствие условия, что $\sum_{k=1}^{F} L'_{kh} = 0$, скалярное произведение данных мод также будет равно нулю.

Описанный способ выбора нормальных мод позволяет получить ортогональный набор, отвечающий условию (2.33). Разработанный метод может быть использован для любого числа поколений и любой функциональности узлов.

Итак, описанный полный набор метод позволяет получить ортогональных мод и времен релаксации для стандартного дендримера. Аналогичным способом, используя численные расчеты, находятся нормальные моды И времена релаксации для модифицированных дендримерных систем [329] и для жесткоцепного дендримера [187].

Далее, используя полученные результаты, проводится исследование релаксационного спектра и влияния на него топологических и структурных параметров, а также проявления этих изменений в механических свойствах. В 3 будут Для исследования ориентационной подвижности Главе расчете использованы ортогональные нормальные моды при ориентационных автокорреляционных функций.

2.3 Структура релаксационного спектра

2.3.1 Стандартный дендример

Релаксационным спектром макромолекулы является набор времен релаксаций ($\tau_l = \tau_0/\lambda_l$), соответствующий полному набору нормальных мод. Было установлено, что релаксационный спектр дендримера состоит из трех основных частей: внутренний спектр, пульсационный спектр и время

релаксации концевого сегмента. В качестве примера, на Рис. 2.4 изображена структура релаксационного спектра для стандартного дендримера при различных значениях топологических параметров.

Времена внутреннего релаксационного спектра соответствуют мелкомасштабным движениям внутри протяженной макромолекулы. Например, в случае фиксации концевых узлов релаксационный спектр дендримера будет состоять только из времен внутреннего спектра. Времена релаксации внутреннего спектра могут быть τ_l представлены в форме

$$\tau_{l} = \frac{\tau_{0}}{F(1 - 2\frac{\sqrt{F - 1}}{F}\cos(\psi_{l}))}$$
(2.55)

и ограничены предельными значениями au_{\max}^{int} и au_{\min}^{int}

$$\tau_{\max}^{\text{int}} = \frac{\tau_0}{F\left(1 - 2\frac{\sqrt{F-1}}{F}\right)} , \qquad (2.56)$$

$$\tau_{\min}^{\text{int}} = \frac{\tau_0}{F\left(1 + 2\frac{\sqrt{F-1}}{F}\right)} , \qquad (2.57)$$

где ψ_l - сдвиг фаз между смещениями сегментов в различных поколениях для l-ой нормальной моды, который находится из Ур. (2.19) и (2.22). Изменение числа генераций приводит только к незначительному перераспределению времен внутри внутреннего спектра (см. Рис. 2.4а и б). В то же время ширина спектра практически не зависит от числа генераций. Более того, даже для бесконечного дендримера данная ширина спектра остается ограниченной значениями (2.56)-(2.57). Функциональность центрального узла F_c также слабо влияет на структуру внутреннего спектра, так как сказывается только на величинах времен релаксации первой группы движений (см. Рис. 2.4а и 2.4г) и на степени вырождения времен в других группах *D*. Времена релаксации внутреннего спектра наиболее чувствительны к изменению

функциональности узлов *F*. Увеличение функциональности узла приводит к сужению и смещению в область малых времен внутреннего спектра. Отметим, что наибольшее число времен внутреннего спектра сосредоточено в области близкой к τ_{\min}^{int} .

Времена релаксации второй части спектра определяют пульсационные движения больших частей (субветвей) относительно неподвижного центрального узла либо неподвижного начального узла пульсирующей субветви. Каждое время данного спектра отвечает пульсации субветви как целого, состоящего из m = G - g поколений, и при m > 1 имеет в вид

$$\tau_m^{br} \approx \tau_0 \frac{(F-1)^{m+2}}{(F-2)^2} ,$$
(2.58)

Каждое пульсационное время может быть представлено в виде суммарного коэффициента трения пульсирующей субветви/ветви (ζ_{br}), деленного на эффективный коэффициент упругости данной субветви/ветви (K_{br})

$$\tau_m^{br} \approx \frac{\zeta_{br}}{K_{br}},\tag{2.59}$$

так как

$$\zeta_{br} = \zeta N_{br} = \zeta \frac{(F-1)^m - 1}{(F-2)} \approx \zeta \frac{(F-1)^m}{(F-2)} + O(1/F)$$
(2.60)

$$K_{br} = \left(\sum_{g=0}^{m} \frac{1}{K(F-1)^g}\right)^{-1} \approx K \frac{F-2}{F-1}$$
(2.61)

Схематически пульсация ветвей представлена на Рис. 2.5.

(б)









Рисунок 2.4 Структура релаксационного спектра дендримерной макромолекулы при различных значениях топологических параметров дендримера. D – степень вырождения времени релаксации в спектре



(б)



Рисунок. 2.5 *Схематическое изображение пульсационного движения* субветви/ветви в дендримере для т = 1 и 2.

Максимальное время релаксации $\tau_{max}^{br} = \tau_{G-1}^{br}$ отвечает нормальной моде, в которой ветви дендримера пульсируют как целое относительно неподвижного центра макромолекулы. Данное время растет как с увеличением функциональности узла, так и с ростом числа генераций в дендримере. Поэтому ширина спектра увеличивается с увеличением *G* и *F*. Функциональность центрального узла F_c не влияет на τ_m^{br} , так как этот параметр входит в уравнения движения только для первой группы, в которой неподвижный центр отсутствует и, как следствие, не существует решения с пульсационным временем релаксации.

Минимальное время пульсационного спектра τ_0^{br} соответствует релаксации краевого сегмента и равно характерному времени релаксации τ_0 . Уникальность данного времени проявляется в том, что оно не зависит от топологических параметров дендримера (*G*, *F* и *F_c*) и имеет наибольшую степень вырождения $D = F_c(F-2)(F-1)^{G-2}$. В связи с этим данное время было выделено в третью группу с обозначением τ_{end} .

Отметим, что наличие пульсационных времен и их экспоненциальная зависимость от числа генераций дендримера были подтверждены с помощью моделирования дендримерной макромолекулы методом броуновской динамики [330].

Резюмируя влияние топологических параметров в целом, можно заключить, что F_c практически никак не влияет на значения времен релаксации, а только увеличивает их степень вырождения. Увеличение числа генераций приводит к уширению спектра за счет увеличения максимального времени релаксации пульсационного спектра. Увеличение функциональности нецентральных узлов F приводит к разделению двух частей спектра, а именно, смещению внутреннего спектра в область малых времен и смещению пульсационного спектра в область больших времен. В области между двумя спектрами при F = 4 доминирующую роль играет τ_{end} , которое

не меняет своего значения, но число мод с этим временем релаксации растет наиболее быстро с ростом фунциональности узлов.

2.3.2 Дендример с массивными концевыми группами

Наличие у дендримера массивных концевых групп приводит к изменению значений пульсационного спектра и τ_{end} (Рис. 2.66). Наличие таких групп приводит к увеличению общего трения ветвей/субветвей, что обуславливает рост времен, как пульсационного спектра, так и τ_{end} . При этом структура и ширина внутреннего спектра практически не меняется даже при бесконечном трении концевых узлов (т.е. при фиксированных концевых узлах).

2.3.3 Звездообразный дендример

Пульсационный спектр звездообразного дендримера фактически совпадает со спектром дендримера с массивными концевыми группами, если полагать, что массивный концевой фрагмент обладает таким же коэффициентом трения как присоединяемая цепочка. Это вызвано тем, что нормальным модам с временами релаксации пульсационного спектра соответствует движение, в котором ветвь движется как целое под действием близких к центральному узлу "пружинок". В таком типе движения играет роль только увеличение трения концевого фрагмента за счет присоединенной цепочки (см. Ур. (2.59)). Поэтому времена релаксации звездообразного дендримера увеличиваются с ростом числа звеньев в присоединяемой цепочке N_{ch} .

Добавление к дендримерной структуре линейных участков в качестве концевых групп приводит к появлению в спектре макромолекулы времен релаксации, соответствующих релаксационному спектру цепочки с фиксированным одним концом (τ_{ch} на Рис. 2.6в). Такой цепочечный спектр в точности соответствует релаксационному спектру полимерной щетки и практически совпадает со спектром полимерной звезды, в которой число лучей равно числу концевых групп у дендримера. Так как число концевых сегментов равно не менее чем половине от всех сегментов, то цепочечные времена релаксации имеют максимальную степень вырождения *D*. Это приводит к тому, что в области малых времен играет доминирующую роль τ_{ch} , а не внутренний спектр, в отличие от других дендримерных систем. С другой стороны, минимальное время остается равным минимальному времени релаксации внутреннего спектра, поэтому ширина спектра такая же, как и у дендримера с массивными концевыми группами или стандартного дендримера.

2.3.4 Жесткоцепной дендример

Влияние жесткости на изгиб приводит к существенным изменениям в релаксационном спектре дендримера (Рис. 2.6г). Увеличение жесткости на изгиб приводит к уменьшению времен релаксации внутреннего спектра, что смещает внутренний спектр в область малых времен. Это вызвано увеличением локальной жесткости. С другой стороны, рост жесткости на изгиб приводит к возрастанию времен пульсационного спектра. По всей видимости, это связанно с эффективным увеличением размера дендримера при наличии жесткости на изгиб. Данный эффект похож на изменение релаксационного спектра при увеличении функциональности узлов F (см. Рис. 2.4в). Однако в случае жесткоцепного дендримера, происходит увеличение времени релаксации краевого узла и, в то же время, не вырождения увеличивается Данные степень τ_{end} . изменения В релаксационном спектре приводят к формированию области в спектре, в которой времена релаксации практически отсутствуют (Рис. 2.6г).



(б)



Рисунок 2.6 Структура релаксационного спектра дендримера при G = 5, $F_c = 3$, F = 3 (a) для стандартной модели, (b) для модели с массивными концевыми группами ($\zeta_{end}/\zeta = 5$), (b) для модели звездообразного дендримера ($N_{ch} = 5$), (c) для жесткоцепной модели (q = 0.45). D – степень вырождения времени релаксации в спектре.

2.4 Динамический модуль

Изменения в структуре релаксационного спектра, связанные как с топологическими параметрами (F_c , F и G), так и со структурными параметрами, наиболее прямо наблюдаются при рассмотрении динамического модуля макромолекулы, в котором проявляются все времена релаксации дендримера с одинаковыми вкладами [172]. Таким образом, информация о релаксационном спектре позволяет рассмотреть модуль упругости (G') и модуль потерь (G''), которые характеризуют механические свойства системы и для вязкоупругой модели определяются с помощью выражений

$$[G'(\omega)] = \frac{G'(\omega)}{vk_BT} = \left[\frac{1}{N_{tot}} \sum_{i=1}^{N_{tot}} \frac{(\omega\tau_i/2)^2}{1 + (\omega\tau_i/2)^2}\right]$$
(2.62)

$$[G''(\omega)] = \frac{G''(\omega)}{vk_BT} = \left[\frac{1}{N_{tot}}\sum_{i=1}^{N_{tot}}\frac{\omega\tau_i/2}{1+(\omega\tau_i/2)^2}\right],$$
(2.63)

где v - число сегментов в единице объема, N_{tot} - общее число узлов в дендримерной системе, τ_i - время релаксации *i* нормальной моды. Отметим, что для удобства изучения будут рассматриваться редуцированные модули $[G'(\omega)]$ и $[G''(\omega)]$, которые нормированы на vk_BT .

На Рис. 2.7 представлены частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь для стандартного дендримера. Функциональность центрального узла (F_c) практически не влияет на модули упругости и потерь, так как не приводит к изменению значений времен релаксации. Увеличение числа генераций (G) в дендримере приводит к росту модуля упругости в области низких частот. Это вызвано тем, что при росте G происходит

увеличение пульсационных времен, которые дают наибольший вклад в этой области (т.е. при частоте $\omega = 1/2\tau_i^{pul}$). В области высоких частот модуль упругости практически не зависит от *G*, так как внутренний спектр слабо зависит от числа генераций в дендримере.

Изменение функциональности узлов от F = 3 к 4 приводит к росту модуля упругости в области низких частот, что вызвано увеличением пульсационных времен. С другой стороны, смещение времен внутреннего спектра в область малых значений не приводит к существенному изменению динамического модуля в области высоких частот, как следовало ожидать. Это связано с тем, что в этой области возрастает вклад времени релаксации краевого сегмента за счет увеличения степени вырождения, он и компенсирует смещение внутреннего спектра в область малых времен.

Важной характеристикой модуля потерь является положение максимума $G''(\omega)$ в частотной зависимости. Данная характеристика слабо зависит от топологических параметров. Положение максимума G''(ω) не меняется при изменении G или F_c . При изменении F = 3 к 4 происходит небольшое смещение максимума от $\omega \tau_0 \approx 3.6$ до 2.2. Это связано с тем, что при F = 3 в области максимума G" наибольший вклад дают времена релаксации внутреннего спектра, и максимум соответствует времени в области внутреннего спектра ($\tau_{max} = 2/\omega_{max} \approx 5.6\tau_0$). В случае же F = 4характерное время, соответствующее максимуму G", близко ко времени релаксации концевых сегментов ($\tau_{max} = 2/\omega_{max} \approx 1.1\tau_0$). Данные изменения также связаны со смещением внутреннего спектра в область малых времен и с ростом степени вырождения τ_{end} .



(a)



Рисунок 2.7 Частотная зависимость модуля упругости (а) и модуля потерь (б) для стандартного дендримера при различных структурных параметрах.

более Модификация концевых групп дендримера приводит К значительным изменениям в частотных зависимостях динамического модуля (Рис. 2.8). При низких частотах модуль упругости принимает большие значения как для звездообразного дендримера, так и для дендримера с массивными концевыми группами ПО сравнению co стандартным дендримером. Данный эффект вызван увеличением времен пульсационного спектра за счет роста внешнего трения пульсирующей ветви/субветви. Наличие жесткости на изгиб также увеличивает значения G'В низкочастотной области. Однако в данном случае, это вызвано смещением всего релаксационного спектра (в том числе и времени релаксации краевого сегмента) в область больших времен.

В высокочастотном диапазоне для модифицированных дендримеров модули упругости имеют схожее поведение со стандартным дендримером, так как внутренний спектр, который определяет поведение G' в этой области, слабо чувствителен к наличию модификаций концевых групп. В случае G'высокочастотное поведение жесткоцепного дендримера имеет существенное отличие от остальных типов дендримеров. А именно: наблюдается дополнительный перегиб. Данный эффект обусловлен тем, что учет жесткости на изгиб в дендримере приводит к смещению внутреннего спектра в область малых времен и отсутствию времен релаксации в промежуточной области.



(a)

Рисунок 2.8 Частотная зависимость модуля упругости (а) и модуля потерь (б) для модифицированных дендримеров и для жесткоцепного дендримера при G = 5, $F = F_c = 3$.

Исследование промежуточной области удобней проводить при исследовании модуля потерь, так как в этой области, как правило, находится положение максимума G". Как видно из Рис. 2.8а, в случае жесткоцепного дендримера, наблюдается два максимума в частотной зависимости G". Низкочастотный максимум соответствует вкладу времени релаксации краевых сегментов (для этого случая $2/\omega_{max} \approx 1.5 \tau_0$, CM. Рис. 2.6г). Высокочастотный максимум определяется вкладами нормальных мод с временами релаксации внутреннего спектра, а положение максимума соответствует времени из области данного спектра $2/\omega_{max} \approx 0.026 \tau_0$. Похожий эффект наблюдается расщепления максимумов для дендримера С массивными концевыми группами. Эти максимумы соответствуют также вкладам внутреннего спектра и времени релаксации краевых сегментов. В отличие от предыдущего случая, происходит смещение только максимума, соответствующего концевым сегментам, в то же время положение высокочастотного максимума слабо меняется по сравнению с максимумом G'' для стандартного дендримера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей главе развита аналитическая теория релаксационных свойств дендримера на основе вязкоупругой модели макромолекулы. Были получены и исследованы релаксационные спектры и частотные зависимости стандартного динамического модуля как дендримера, так u С Отдельно модифицированными концевыми группами. были изучены особенности релаксационного спектра, связанные с наличием в дендримере жесткости на изгиб (жескоцепной дендример). Установлено, что для всех рассмотренных типов дендримерных макромолекул релаксационный спектр состоит из трех частей:

(1) внутреннего спектра, отвечающего мелкомасштабным движениям внутри дендримера;

(2) пульсационного спектра, соответствующего пульсациям ветвей или субветвей дендримера относительно неподвижного центра;

(3) времени/времен релаксации концевых сегментов, которые практически не зависят от структуры дендримера.

Влияние структурных параметров и модификации концевых групп на релаксационный спектр было изучено с помощью динамического модуля дендримера. Было установлено, что наибольшие изменения в динамическом модуле по сравнению со стандартным дендримером вызывает учет жесткости на изгиб. Поэтому, в дальнейшем, исследования ориентационных свойств (в Главе 3) будут сфокусированы на рассмотрении дендримера с ($F=F_c=3$) и со стандартной структурой концевых групп. При этом будут рассмотрены гибкоцепная (стандартная) и жесткоцепная модели дендримера.

ГЛАВА 3. ОРИЕНТАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ДЕНДРИМЕРЕ

В данной главе развита теория локальной ориентационной подвижности в дендримере на основе вязкоупругой модели и компьютерного моделирования. Полученная теория апробирована с помощью экспериментальных данных по ЯМР релаксации.

Вначале, базируясь на результатах Главы 2, будет развита теория локальной ориентационной подвижности в дендримерной макромолекуле. Рассматриваются модели как гибкоцепного (стандартного) дендримера, так и жесткоцепного дендримера с учетом жесткости на изгиб при $F_c = F = 3$.

Далее, на основе выводов, полученных для вязкоупругой модели гибкоцепного дендримера, будет произведен анализ ориентационных автокорреляционных функций P_{l} рассчитанных из результатов моделирования методом броуновской компьютерного динамики С использованием свободно-сочлененной модели дендримера. Результаты аналитической теории для жесткоцепного дендримера будут сравниваться С данными молекулярно-динамического моделирования лизинового дендримера с использованием полноатомной модели макромолекулы.

И, в заключение, для карбосилановых и лизиновых дендримеров будут получены и проанализированы данные по ЯМР релаксации, в которой проявляется ориентационная подвижность ЯМР активных групп. Будет проведено воспроизведение экспериментальных зависимостей из данных моделирования для лизинового дендримера.

3.1 Теория ориентационных свойств на основе вязкоупругой модели.

При исследовании полимерных систем используются различные экспериментальные методы, в которых проявляется ориентационная подвижность сегментов макромолекулы, такие диэлектрическая как ЯМР релаксация, поляризованная люминесценция, релаксация. В зависимости OT метода исследования экспериментальные данные описываются различными автокорреляционными функциями. Изучение локальной подвижности удобнее начать с рассмотрения ориентационной автокорреляционной функции среднего косинуса угла поворота выделенного сегмента (например, см. [169]).

$$P_1^a(t) = \left\langle \frac{\left(u_a(t) u_a(0) \right)}{\left| u_a(t) \right| \left| u_a(0) \right|} \right\rangle , \qquad (3.1)$$

где $u_a(t)$ – вектор, направленный вдоль выделенного сегмента *a* в момент времени *t*. В эксперименте, как правило, проявляется корреляционная функция, усредненная по термодинамическим флуктуациям. Используемая вязкоупругая модель дает такие же усредненные зависимости. B компьютерном моделировании усреднение по термодинамическим флуктуациям заменяется на усреднение по временным траекториям.

В случае дендримера естественно предположить, что длина сегмента, соединяющего узлы ветвления, не зависит от времени (т.е. $|u_a(t)| = l_s = \text{const}$). Данное предположение вызвано тем, что, *во-первых*, на практике сегмент между узлами ветвления дендримера состоит из небольшого числа химических связей и может моделироваться жесткой палочкой; *во-вторых*, как было показано в работе Готлиба и Неелова [173], для моделей дендримеров, состоящих из жестких палочек и вязкоупругих элементов,

релаксационные спектры практически совпадают. Тогда выражение (3.1) можно переписать в виде

$$P_1^a(t) = \frac{\left\langle u_a(t)u_a(0) \right\rangle}{l_s^2} , \qquad (3.2)$$

где ${l_s}^2$ – среднеквадратичная длина выделенного сегмента.

Общий случай, когда l_s может меняться, для модели Каргина-Слонимского-Раузе был рассмотрен в работе Perico и Guenza [331], в которой была получена точная связь между функциями из выражений (3.1) и (3.2). Однако использование точной формулы для расчета P_1 не позволит сделать аналитический анализ релаксационных процессов, проявляющихся в автокорреляционных функциях.

Отметим, что функция (3.2) проявляется в релаксации дипольного момента в макромолекуле (например, см. [169]). В следующем подразделе именно с помощью рассмотрения функции M_1 для одиночного полярного сегмента в дендримере будет получена функция (3.2), так как в этом случае $M_1(t) = P_1(t)$.

3.1.1 Методика расчета *M*₁

В данном подразделе рассматривается функция *M*₁, которая соответствует релаксации дипольного момента полярного сегмента (или выделенного сегмента) в дендримере.

Предполагается, что макромолекула содержит только один выделенный полярный сегмент, который характеризуется номером генерации g. Дипольный момент полярного сегмента, соединяющего узлы ветвления, может быть представлен как система двух зарядов, находящихся на его концах – $\pm e$. Это дает возможность рассматривать не выделенный диполь, а

пару точечных зарядов в узлах ветвления. Выбирается спиральная нумерация узлов, такая, что заряженные узлы имеют минимальный номер из номеров узлов той же генерации.

К моменту времени t = 0 в дендримерной макромолекуле под воздействием внешнего электрического поля, действующего от $t = -\infty$ до t = 0, устанавливается равновесие, причем, в макромолекуле возникает средний равновесный дипольный момент, определяемый дипольным моментом выделенного сегмента с полярной группой. Предполагается, что вектор напряженности поля E_0 направлен вдоль оси x (т.е. $E_0 = (E_0, 0, 0)$). Поскольку для дендримерной системы используется модель гауссовых субцепей, под действием внешнего электрического поля, направленного вдоль x, изменяется только x-компонента вектора положения узлов.

Таким образом, в случае равновесного начального состояния системы, уравнение (2.5) для *i*-го узла при t = 0 записывается в виде:

$$Ka_{ii*}x_{i*}(0) = E_0e_i \tag{3.3}$$

где $x_{i*}(0)$ - смещение i^{*} -го узла в начальный момент времени, a_{ii*} – элементы матрицы связности, e_i – заряд i-го узла, причем $e_i = 0$, кроме $e_{L^*(g)} = e_0$ и $e_{L^*(g)} = -e_0$. Здесь индексы $L^+(g)$ и $L^-(g)$ соответствуют узлам выделенного сегмента и для дендримера с $F_c = F = 3$ принимают значения $L^+(g) = 1 + 3[2^g - 1]$ и $L^-(g) = 1 + 3[2^{g-1} - 1]$ для сегментов из g = 2,..., G генерации или $L^+(g=1) = 1$ и $L^-(g=1) = 0$ для сегмента из первой генерации. Тогда позиционный вектор заряда узлов можно записать в виде

$$e = -e_0([0], ..., [-1, 0, ..., 0], [1, 0, ..., 0], ..., [0, ..., 0])$$
(3.4)

Например, для полярного сегмента в первом поколении дендримера с G = 2 позиционный вектор зарядов узлов представляется в виде

$$e = e_0([-1], [1, 0, 0], [0, 0, 0, 0, 0, 0])$$
(3.5)

Решая систему линейных уравнений (3.3) с учетом (3.4) и совмещая положение центра масс дендримера с началом координат (т.е. $x_c = \sum_{i=0}^{N_D-1} x_i = 0$), можно найти положение узлов дендримера в начальный момент времени $x_i(0)$

$$x_{i'}(0) = \frac{e_0 E_0}{K} \left(1 - \frac{N_{br}(m)}{N_D} \right),$$
(3.6)

$$x_{i''}(0) = -\frac{e_0 E_0}{K} \left(\frac{N_{br}(m)}{N_D} \right), \qquad (3.7)$$

где индекс *i'* принимает значения номеров узлов дендримера, принадлежащих к выделенной субветви (той, которая начинается с полярного сегмента); индекс *i''* – номеров узлов, не принадлежащих к выделенной субветви; $N_{br}(m)$ – число узлов в выделенной субветви, состоящей из m = (G-g) генераций; N_D – общее число узлов в дендримере. Например, для дендримера, состоящего из двух генераций, с полярным сегментом в первой генерации позиционный вектор положения узлов в начальный момент времени имеет вид:

$$X(0) = \left(\frac{1}{10}\right) \frac{e_0 E_0}{K} ([-3], [7, -3, -3], [7, 7, -3, -3, -3])$$
(3.8)

Координату *i*-го узла дендримера можно выразить через нормальные моды (Ур. 2.32):

$$x_{i}(t) = \sum_{l} c_{l} v_{il}(t) = \sum_{l} c_{l} v_{il}(0) \exp(-t/\tau_{l}), \qquad (3.9)$$

где *c*_l - вклад *l*-й моды при релаксации выделенного сегмента

Используя значения x_i(0), полученные из выражения (3.7) и формулу (3.9), с учетом ортогональности нормальных мод (2.33) можно получить вклады c_l из следующего выражения

$$c_{l} = \sum_{i} v_{il}(0) x_{i}(0)$$
(3.10)

Таким образом, однозначно определяются координаты узлов дендримерной системы после выключения электрического поля (3.9). Релаксацию дипольного момента в используемой модели можно описать выражением

$$M_1(t) = \sum_i e_i x_i(t), \qquad (3.11)$$

где e_i – заряд *i*-го элемента, $x_i(t)$ - координата *i*-го элемента. Учитывая, что только $e_{L^+(g)} = +e$ и $e_{L^-(g)} = -e$ не равны нулю, и используя (3.9), дипольный момент дендримерной системы (3.11) для дендримера с одним полярным сегментом в *g*-том поколении можно представить в виде

$$M_{1}(t) = e\left(\sum_{l} c_{l} v_{L^{+}(g)l}(0) \exp(-t/\tau_{l}) - \sum_{l} c_{l} v_{L^{-}(g)l}(0) \exp(-t/\tau_{l})\right)$$
(3.12)

Для любого выделенного сегмента из g-ой генерации функции $M_1(t)$ совпадают вследствие симметричного строения дендримера относительно центра. Выражение (3.12) может быть переписано в виде

$$M_{1}(t,g) = \sum_{l} C_{l} \exp(-t/\tau_{l})$$
(3.13)

где C_l - суммарный вклад l-ой моды в функцию M_1 для выделенного сегмента. Отметим, что исследуются нормированные значение функции M_1 , т.е. $M_1(t=0) =$

3.1.2 Анализ временных зависимостей функции M_1

Используя выражения (3.7), (3.10), (3.12)-(3.13) и полученные в Главе 2 ортогональные нормальные моды (см. таблицу 2.3), можно рассчитать временные зависимости функции M_1 при различном числе генераций в дендримере (G) и номера генерации выделенного узла (g). Были рассчитаны функции M_1 для двух типов моделей дендримера: гибкоцепной (стандартный дендример) и жесткоцепной модели.

3.1.2.1 Гибкоцепной дендример

На рисунке 3.1а представлена временная зависимость функции M_1 для сегментов дендримера пятой генерации при различном положении выделенного сегмента в дендримере. Как видно из рисунка, в области малых времен ($t/\tau_0 < 0.5$) функция M_1 не зависит от номера генерации выделенного сегмента в дендримере g. Такое поведение сохраняется при изменении числа генераций в дендримере G (Рис. 3.16). Этот факт связан с тем, что в области малых времен наибольший вклад в M_1 вносит внутренний релаксационный спектр, который (как было показано в Главе 2) слабо зависит от размеров дендримера и отвечает локальным движениям внутри протяженной макромолекулы.

В области больших времен функция M_1 определяется одним из времен пульсационного спектра, поэтому спад M_1 замедляется при увеличении числа генераций дендримера (G) или при уменьшении номера генерации выделенного сегмента (g), т.е. при смещении выделенного сегмента к центру ветвления дендримера. Более того, установлено, что функция M_1 для выделенного сегмента совпадает при одинаковых значениях m = G - g.

$$M_1(t, G^*, g^*) = M_1(t, G^{**}, g^{**})$$
 при $m = G^* - g^* = G^{**} - g^{**}$ и $G^* \neq G^{**}$ (3.14)

Другими словами M_1 определяется размером ветви/субветви, которая начинается с выделенного сегмента, так как *m* соответствует числу генераций в данной ветви/субветви. Небольшим отклонением от этой закономерности являются функции M_1 для сегментов первой генерации (*g* = 1), когда выделенный сегмент находится в ядре дендримера.

Описанные эффекты удобнее всего объяснить, рассмотрев вклады различных мод (C_l) в функцию M_1 (рис. 3.2). Оказывается, что максимальный вклад в M_1 дает пульсационная мода, которая соответствует ветви/субветви, начинающейся с выделенного сегмента, $\tau_m^{\ br}$. Также имеется небольшой вклад, соответствующий времени $\tau_{m+1}^{\ br}$ для g > 1. В случае g = 1 ветвь с 102 (m+1) = G отсутствует, так как максимальный размер ветви в дендримере соответствует m = G-1. Вследствие этого вклад моды с τ_{G-1}^{br} увеличивается. В то же время, вклад внутреннего спектра слабо зависит от размеров и положения выделенного сегмента. Это вызвано тем, что, как уже говорилось, внутренний спектр слабо зависит от числа генераций в дендримере. Отметим, что наибольшие значения вкладов мод внутреннего спектра находятся вблизи минимального времени релаксации $\approx 0.2\tau_0$ (см. Ур. 2.57).

Таким образом, фактически, функция $M_1(t,m)$ определяется двумя вкладами: (i) вкладом, зависящим от времени релаксации пульсирующей ветви/субветви τ_m^{br} , и (ii) вкладом внутреннего спектра, который слабо зависит от размеров дендримера и положения выделенного сегмента и остается практически постоянным. Вклад τ_{m+1}^{br} влияет на функцию $M_1(t,m)$ и приводит к незначительному расщеплению при его отсутствии при m = G-1(см. штриховые линии на Рис. 3.1б).

Полученные результаты позволяют с хорошей степенью точности аппроксимировать функцию M_1 с помощью двух нормальных мод, соответствующих характерным временам релаксации τ_m^{br} и τ_{av}

$$M_1(t,m) = A \exp(-t/\tau_{av}) + B \exp(-t/\tau_m^{br}), \qquad (3.15)$$

где τ_{av} - среднее время внутреннего спектра, которое можно задать выражением

$$\frac{1}{\tau_{av}} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\min}^{\text{int}}} + \frac{1}{\tau_{\max}^{\text{int}}} \right) \approx \frac{3}{\tau_0} \quad , \tag{3.16}$$



Рисунок 3.1. Временная зависимость функции M_1 (а) для дендримера пятой генерации при g = 1-5 и (б) для дендримеров с G = 2-7 при различных значениях m = G-g. Штриховыми линиями выделены функции для g = 1



Рисунок 3.2. Значения вкладов нормальных мод в функцию M_1 для *дендримера с G = 5 при различных номерах генерации выделенного сегмента в дендримере (g =1,...,5).* τ_{av} - среднее время внутреннего спектра (см. Ур. (3.16)), $\tau_m^{\ br}$ - время релаксации пульсационной моды, соответствующей ветви с m = G-g. Максимальный вклад для каждого g выделен кругом. Представлены вклады большие, чем 10⁻⁴.



Рисунок 3.3. Отношение вкладов (В/А) характерных времен в функцию M_1 для выделенного сегмента дендримера при различном числе генераций в выделенной субветви.

А и В – вклады соответствующих времен, отвечающие условию нормировки

$$A + B = 1 \tag{3.17}$$

Соотношение между величинами *A* и *B* в выражении (3.15) зависит от положения выделенного сегмента в дендримере (рис. 3.3). При увеличении числа поколений в выделенной субветви отношение вкладов (*B*:*A*) уменьшается.

Отметим, что соотношения (3.14)-(3.15) представляют интерес в качестве репера для обработки результатов компьютерного моделирования.

3.1.2.2 Жесткоцепной дендример

Для расчетов функции M_1 использовался параметр жесткости на изгиб q = 0.45, что соответствует среднему углу между сегментами $\varphi = 117^0$ (см. Ур. 2.11).

На рисунке 3.4 представлены функции M_1 для различных генераций дендримеров и положений выделенного сегмента в макромолекуле. По сравнению с гибкоцепной моделью дендримера наблюдается значительное замедление спада функций M_1 . Важно отметить, что соотношение (3.14), в целом, сохраняется. Функции M_1 для сегментов одинаково удаленных от периферии (т.е. при одинаковых *m*) практически совпадают. Однако отличие функций M_1 для g = 1 от остальных при том же значении *m*, которое наблюдается и для гибкоцепного дендримера, становится существенно больше. Более того, небольшое расщепление кривых M_1 наблюдается уже и при g = 2.



Рисунок 3.4. Временная зависимость функции M_1 для жесткоцепных дендримеров (G = 2-7) при различной удаленности выделенного сегмента от периферии (m = 1-5). Штриховыми линиями обозначены функции при g = 1, а пунктирными - при g = 2.



Рисунок 3.5. Значения вкладов нормальных мод в функцию M_1 для жесткоцепного дендримера с G = 5 при различном номере генерации выделенного сегмента в дендримере (g = 1,...,5), τ_m^{br} - время релаксации пульсационной моды, соответствующей ветви m = G-g. Максимальный вклад для каждого g выделен кругом. Представлены вклады большие, чем 10^{-4} .

Все описанные изменения связаны с перераспределением вкладов нормальных мод в M_1 (рис. 3.5). При учете жесткости на изгиб в дендримере происходит уменьшение вкладов нормальных мод, соответствующих временам внутреннего спектра (т.е. происходит подавление мелкомасштабных движений). Вследствие условия нормировки ($M_1(t=0) = 1$) относительные вклады крупномасштабных движений, соответствующих пульсационным временам релаксации, увеличиваются. Это приводит и к замедлению спада M_1 для жесткоцепного дендримера. Так же как для стандартного дендримера, наибольший вклад в M₁ соответствует моде, отвечающей пульсации ветви/субветви, начинающейся с выделенного сегмента (τ_m^{br}). В то же время нормальная мода с τ_{m+1}^{br} имеет существенный вклад (более 15% для используемого параметра жесткости q = 0.45 из Ур. (2.11)). Более того, существенным оказывается вклад моды с τ_{m+2}^{br} . Именно эти вклады в зависимости $M_1(t,m=G-g)$ приводят к значительному различию при g = 1 и небольшому отличию при g = 2. Проявление пульсационных времен, соответствующих ветвям/субветвям, размер которых превосходит выделенную субветвь, не позволяет аппроксимировать функцию M_1 с помощью простого выражения типа Ур. (3.15).

В целом, проявление двух основных процессов в диэлектрической релаксации подтверждается экспериментальными данными. Например, в случае ПАМАМ дендримера в расплаве авторы работ [226, 227] утверждают, что релаксация концевой аминной группы определяется двумя процессами: (i) поворотом ветви, содержащей данную группу, и (ii) локальной мелкомасштабной подвижностью данной группы.

Детальное сравнение развитой теории с экспериментальными данными по диэлектрической релаксации затруднено тем, что в ней проявляется сигнал, являющийся суперпозицией от всех групп, находящихся в различных генерациях. Это позволяет видеть только усредненную картину.
3.1.3 Проявление ориентационной подвижности в спинрешеточной ЯМР релаксации. Результаты вязкоупругой теории

Одним из самых эффективных способов исследования локальной макромолекулах является изучение спин-решеточной подвижности в релаксации. Однако в случае дендримерных макромолекул стандартные методы интерпретации экспериментальных данных, используемые для полимерных систем, могут давать неправильную интерпретацию [246]. Это особенностями релаксационного вызвано спектра дендримеров И ЯМР ориентационных суперпозицией процессов, проявляющихся В релаксации. В данном разделе устанавливается связь между нормальными модами, проявляющимися в функции M_1 , и частотной зависимостью времени спин-решеточной ЯМР релаксации *T*₁ в рамках вязкоупругой модели.

3.1.3.1 Методика расчета

В случае диполь-дипольного взаимодействия частотная зависимость T_1 для ядер ¹Н и ¹³С описывается выражениями (например, см. [332])

$$1/T_{1H}(\omega_{H}) = A_{0}(H) [J(\omega_{H}) + 4J(2\omega_{H})]$$
(3.18)

$$1/T_{1C}(\omega_C) = A_0(C) \left[6J(4.97\omega_C) + J(2.97\omega_C) + 3J(\omega_C) \right]$$
(3.19)

где ω_H и ω_C - циклические частоты резонанса (2 $\pi \upsilon_0$) для ¹Н и ¹³С ядер, соответственно, $A_0(H)$ и $A_0(C)$ – константы, не зависящие от температуры или частоты и, например, для CH₂ группы, задаваемые выражениями:

$$A_0(H) = \frac{3\gamma_H^4 \hbar^2}{10l_{HH}^6}$$
(3.20)

$$A_0(C) = \frac{3\gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2}{10l_{CH}^6}$$
(3.21)

109

где \hbar - редуцированная постоянная Планка, $l_{\rm HH}$ - расстояние между взаимодействующими атомами водорода, $l_{\rm CH}$ - длина связи С-Н, γ_H и γ_C - гиромагнитные отношения для ядер ¹Н и ¹³С, $J(\omega)$ - спектральная плотность, которая является вещественной частью от Фурье-преобразования автокорреляционной функции P_2

$$J(\omega) = 2\int_{0}^{\infty} P_{2}(t)\cos(\omega t)dt$$
(3.22)

Автокорреляционная функция среднего квадрата косинуса угла поворота выделенного сегмента определяется выражением (например, см. [332])

$$P_{2}(t) = \frac{3}{2} \left\langle \frac{\left(u_{a}(t)u_{a}(0)\right)^{2}}{\left|u_{a}(t)\right|^{2}\left|u_{a}(0)\right|^{2}} \right\rangle - \frac{1}{2} , \qquad (3.23)$$

где *u*_{*a*} - вектор, направленный вдоль *а*-го сегмента.

В случае вязкоупругой модели полимера точное выражение, устанавливающее связь между функциями M_1 и P_2 , было получено в работе Perico и Guenza [331] и имеет вид

$$P_{2}(t) = 1 - 3\left\{ y^{2}(t) - \frac{\pi}{2} y^{3}(t) \left[1 - \frac{2}{\pi} \arctan(y(t)) \right] \right\}, \qquad (3.24)$$

где у является

$$y(t) = \frac{\sqrt{1 - M_1^2(t)}}{M_1(t)}$$
(3.25)

Выражение (3.24) имеет достаточно сложную форму и не позволяет аналитически установить прямую связь между спектром времен релаксации дендримера и характерными временами, проявляющимися в ЯМР релаксации. В то же время существует два простых приближения для связи этих функций

$$P_2(t) \approx M_1^2(t)$$
 (3.26)

$$P_2(t) \approx M_1^3(t) \tag{3.27}$$

Приближение (3.26) широко используется для исследования расплавов полимеров [333], а соотношение (3.27) достаточно точно приближает функции Р₂ в случае дендримеров в растворе [204-205]. Для сравнения приближений была использована процедура численного Фурьепреобразования для расчета спектральной плотности. В качестве иллюстрации на рис. 3.6 представлены результаты этих расчетов для для безразмерной спектральной плотности $\omega^* J(\omega)$ гибкоцепной И жесткоцепной моделей дендримера при G = 5. Для данной зависимости характеристикой, которая определяет подвижность наиболее важной сегментов, является положение максимума ω_{max} . В случае гибкой модели ω_{max} не зависит от топологического положения сегмента внутри дендримера, поэтому на Рис. 3.6 представлена функция только для g = 3. В случае жесткоцепного дендримера такая зависимость наблюдается и поэтому представлены зависимости для g = 1, 3 и 5. Тем не менее, как видно из рисунка, оба приближения достаточно хорошо качественно описывают зависимость положения максимума для функции $\omega^* J(\omega)$. Однако далее будет использоваться соотношение (3.27) как наиболее подходящее для описания Р₂ в области относительно небольших временных масштабов, что, в основном, наблюдается при ориентационной подвижности отдельного дендримера в растворе. Различия в поведении этих зависимостей для гибкоцепной и жесткоцепной моделей дендримеров будут подробно анализироваться ниже.





Рисунок 3.6. Частотная зависимость спектральной плотности для гибкоцепной (a) и жесткоцепной (б) модели, полученной из численного Фурье-преобразования от P_2 (сплошные черные линии), M_1^2 (красные штриховые линии) и M_1^3 (синие пунктирные линии).

Используя приближение (3.27) и общий вид функции M_1 дендримера (3.13), выражение (3.22) для спектральной плотности можно переписать в виде

$$J(\omega) = \sum_{l_1, l_2, l_3} C_{l_1} C_{l_2} C_{l_3} \frac{\left(\tau_{l_1}^{-1} + \tau_{l_2}^{-1} + \tau_{l_3}^{-1}\right)^{-1}}{\left(1 + \left[\omega / \left(\tau_{l_1}^{-1} + \tau_{l_2}^{-1} + \tau_{l_3}^{-1}\right)\right]^2\right)} = \sum_{l^*=1}^{l_{\omega,l}^*(G)} \widetilde{C}_{l^*} \frac{\widetilde{\tau}_{l^*}}{\left(1 + \left(\widetilde{\tau}_{l^*}\omega\right)^2\right)}$$
(3.28)

где \tilde{C}_{l^*} и $\tilde{\tau}_{l^*}$ - вклады нормальных мод и времена релаксации функции P_2 . Суммирование по l^* ведется только по различным временам, общее число которых равно $l_{tot}^*(G) = (l'_{tot}+2)(l'_{tot}+1)l'_{tot}/6$, где $l'_{tot} = (G+1)(G+2)-1$ - число различных времен релаксации в дендримере (см. таблицу 2.2).

Для удобства анализа далее будут рассматриваться редуцированные зависимости скорости спин-решеточной релаксации, которые являются безразмерными частотными зависимостями.

$$[1/T_{1H}(\omega_H)] = \frac{\omega_H}{A_0(H)} 1/T_{1H}(\omega_H)$$
(3.29)

$$[1/T_{1C}(\omega_{C})] = \frac{\omega_{C}}{A_{0}(C)} 1/T_{1C}(\omega_{C})$$
(3.30)

3.1.3.2 Частотные зависимости [1/T₁]

В случае *гибкоцепной* модели частотные зависимости функции [1/*T*₁] для выделенного сегмента в дендримере слабо зависят от размера дендримера и положения выделенного сегмента в дендримере (рис. 3.7). Частотные зависимости [1/*T*₁] для всех внутренних сегментов практически совпадают. Наблюдаются лишь небольшие различия в области низких частот. Положения максимумов для всех зависимостей [1/*T*₁] соответствуют ($\omega_{max}\tau_0$) \approx 3.6 для ¹Н и ($\omega_{max}\tau_0$) \approx 4.0 для ¹³С и отвечают практически одинаковым релаксационным процессам. В этом случае спектральную плотность (3.28) можно аппроксимировать функцией с единственным процессом и временем τ'

$$J(\omega) = \frac{\tau'}{\left(1 + \left(\tau'\omega\right)^2\right)},$$
(3.31)

тогда связь между ω_{max} и τ' задается простыми соотношениями для 1 Н

$$\tau'\omega_H \approx 0.616 \tag{3.32}$$

или для ¹³С

$$\tau'\omega_c \approx 0.791 \tag{3.33}$$

Другими словами, время τ' можно назвать характерным временем, отвечающим положению максимума. Если для расчета характерного времени использовать такую упрощенную схему, то его величина соответствует $0.17\tau_0$ для ¹Н и $0.2\tau_0$ для ¹³С, т.е. практически совпадает.

В ранее полученном виде функции M_1 для гибкоцепного дендримера (см. выражение (3.15)) только время τ_{av} не зависит от размеров макромолекулы и положения сегмента в дендримере. Следовательно, именно вклад этого времени определяет положение максимума. Так как используется приближение (3.27) для функции P_2 , можно утверждать, что в спектральной плотности могут проявляться времена $\tau_{av}=0.33\tau_0$, $\tau_{av}/2=0.17\tau_0$ или $\tau_{av}/3=0.11\tau_0$. Как было получено выше, максимум [$1/T_1$] отвечает времени $\approx 0.2\tau_0$, поэтому можно утверждать, что ω_{max} определяется половиной характерного времени внутреннего спектра ($\tau_{av}/2$).







Рисунок 3.7. Частотная зависимость скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ${}^{1}H(a)$ и ${}^{13}C(b)$ для гибкоцепной модели дендримера.

Частотная зависимость $[1/T_1]$ для концевых сегментов отличается от зависимостей для внутренних сегментов, в основном, только увеличением амплитуды максимума. Положение максимума незначительно смещается в область низких частот. Данный эффект обусловлен тем, что в этом случае время τ_m^{br} , которое задает функцию M_1 , является минимальным (т.е. $\tau_m^{br} = \tau_0$ при m = 0). Это приводит к увеличению вклада в частотную зависимость $[1/T_1]$, так как разница между временами τ_0 и τ_{av} становится малой, а амплитуда τ_0 наибольшей (см. рис. 3.2). Это приводит к тому, что и вклад моды с $\tau_0^{br}/3 = 0.33\tau_0$ также становится существенным в области максимума $[1/T_1]$ и добавляется к вкладу τ_{av} , вызывая небольшое смещение положения максимума и увеличение максимального значения $[1/T_1]$.

представлены частотные зависимости [1/T₁] Ha рис. 3.8 ДЛЯ выделенного сегмента жесткоцепного дендримера. Так же как и для функций M_1 (см. рис. 3.4) функции $[1/T_1](\omega,m)$ совпадают при одинаковом значении *m*. В отличие от гибкоцепного дендримера положение максимума $[1/T_1]$ для сегмента в жесткоцепном дендримере зависит от топологической удаленности сегмента от периферии. При увеличении размеров ветви, которая начинается с выделенного сегмента, положение максимума смещается в область низких частот. Данное различие связано с тем, что учет жесткости на изгиб приводит к подавлению мелкомасштабных движений, что увеличивает вклад пульсационных времен (см. рис. 3.2 и 3.5). На рис. 3.9 представлены вклады времен ($\tilde{\tau}_{l*}$), проявляющиеся в ЯМР релаксации для жесткоцепного дендримера. Наибольший вклад соответствует времени

$$\widetilde{\tau}_m^{br} = \tau_m^{br} / 3 , \qquad (3.34)$$

Также имеются значимые вклады времен в области от $\tau_m^{br}/3$ до $\tau_m^{br}/2$. В то же время, как видно из рис. 3.10, характерное время, соответствующее максимуму частотной зависимости [1/*T*₁] (см. Ур. (3.32) для ¹Н и Ур. (3.33) для ¹³С), практически совпадает с временем релаксации (3.34). Таким

образом, можно утверждать, что именно время (3.34) определяет положение максимума частотных зависимостей $[1/T_1]$.

Также стоит отметить, что особенности поведения функций M_1 при g = 1 для жесткоцепного дендримера (см. штриховые линии на рис. 3.4) слабо проявляются в частотных зависимостях $[1/T_1]$ (см. штриховые линии на рис. 3.8), а различия в положении максимума ω_{max} для g = 1 и g > 1 скорее всего не будут различимы экспериментально.

На практике химическая структура дендримеров часто позволяет различить сигналы только двух типов: один, соответствующий ЯМР активным группам из внутренних сегментов, и другой, отвечающий концевым сегментам. Поэтому, представляет интерес рассмотреть функции $[1/T_1]$, усредненные по всем внутренним сегментам.

$$[1/T_1^{inn}] = \sum_{g=1}^{G-1} n_g [1/T_1] / \sum_{g=1}^{G-1} n_g$$
(3.35)

Рассчитанные зависимости представлены на рис. 3.11. Также для сравнения добавлены функции $[1/T_1^{ter}] = [1/T_1](m = 0)$ для концевых сегментов, так как они тоже наблюдаются в эксперименте. При увеличении числа генераций в дендримере положение максимума $[1/T_1^{inn}]$ смещается в область низких частот. Одновременно наблюдается уменьшение высоты максимума и его уширение. Это вызвано тем, что при увеличении числа генераций в зависимость $[1/T_1^{inn}]$ добавляется ленлримере в вклад наибольшего пульсационного времени для данного дендримера. Например, для G = 2максимум $[1/T_1^{inn}]$ соответствует вкладу $\tilde{\tau}_1^{br}$, для G = 3 максимум отвечает вкладам $\tilde{\tau}_1^{br}$ и $\tilde{\tau}_2^{br}$, для G = 5 - вкладам $\tilde{\tau}_1^{br}$,..., $\tilde{\tau}_m^{br}$ и т.д. Отметим, что данная частотная зависимость для концевых сегментов достигает максимума при $[1/T_1^{ter}].$ более с низких частотах по сравнению



(б)



Рисунок 3.8. Частотная зависимость скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ${}^{1}H(a)$ и ${}^{13}C(b)$ для жесткоцепной модели дендримера.



Рисунок 3.9. Вклады нормальных мод в спектральную плотность \tilde{C}_{l^*} соответствующие временам релаксации $\tilde{\tau}_{l^*}$, для дендримера пятой генерации (G = 5) при различных положениях сегмента внутри дендримера Максимальный вклад для каждого g выделен кругом. Представлены вклады большие, чем 0.05. Результаты для жесткоцепного дендримера.



Рисунок 3.10. Время релаксации, соответствующее максимуму [1/T₁], и время пульсационного спектра, проявляющегося в спектральной плотности для жесткоцепного дендримера.



(б)



Рисунок 3.11. Частотная зависимость скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ${}^{1}H(a)$ и ${}^{13}C$ (б) для внутренних ([$1/T_{1}^{inn}$]) и концевых сегментов ([$1/T_{1}^{ter}$]). Результаты для жесткоцепной модели дендримера.

Также важно отметить, что в случае гибкой модели дендримера таких эффектов в частотной зависимости $[1/T_1]$ для внутренних сегментов не наблюдается, так как при всех положениях сегмента внутри дендримера максимум не смещается.

Резюмируя результаты Раздела 3.1, полученные для вязкоупругой модели дендримера, можно заключить, что ориентационная подвижность выделенного сегмента зависит от топологической удаленности данного периферии. сегмента OT Причем В случае гибкоцепной модели автокорреляционная функция среднего косинуса угла поворота хорошо аппроксимируется ДВУМЯ процессами. Первый процесс соответствует мелкомасштабной подвижности описывается И средним временем релаксации внутреннего сегмента. Поэтому этот процесс слабо зависит от числа генераций в дендримере и положения сегмента внутри макромолекулы. Второй процесс является пульсационным движением ветви, которая начинается с выделенного сегмента. Этот процесс зависит от размеров пульсирующей ветви, т.е. от топологической удаленности выделенного сегмента от периферии. В случае жесткоцепного дендримера наблюдается аналогичная картина, но вклад внутреннего спектра заметно уменьшается, за счет чего возрастает вклад пульсационных движений, в которых проявляются несколько времен пульсационного спектра. Данные различия результатов, полученных на разных моделях дендримера, приводят к принципиальной разнице в эффектах, наблюдаемых в ЯМР релаксации. В случае гибкоцепной модели дендримера максимум частотной зависимости скорости спинрешеточной релаксации соответствует среднему времени внутреннего спектра и не меняет своего положения для всех рассмотренных функций. В случае жесткоцепной модели дендримера положение данного максимума определяется пульсационным временем. Поэтому он смещается в область низких частот при удалении выделенного сегмента от периферии.

121

Полученные выводы будут использоваться для анализа данных компьютерного моделирования. Соотношения (3.14)-(3.15), полученные для гибкоцепного дендримера, будут использоваться для количественного анализа функций P_1 , рассчитанных для свободно-сочлененной модели дендримера. В случае жесткоцепного дендримера будет проведен только качественный анализ временных зависимостей P_1 . С другой стороны, численный расчет частотных зависимостей $1/T_1$ позволит провести прямое сопоставление результатов вязкоупругой теории и компьютерного моделирования для обеих моделей.

3.2 Исследование сегментальной ориентационной подвижности в дендримере на основе данных компьютерного моделирования

В данном разделе будет исследоваться ориентационная подвижность сегментов в дендримере на основе данных компьютерного моделирования, полученных для двух принципиально различных моделей макромолекулы.

Сначала будет проведен детальный анализ данных, полученных с помощью моделирования гибкой модели дендримера. Для этого анализа будут использоваться выводы, полученные с помощью гибкоцепной вязкоупругой модели дендримера. Это позволит провести количественное сопоставление времен релаксации, проявляющихся в этих процессах.

Далее будет исследована ориентационная подвижность сегментов в дендримере, полученная при молекулярно-динамическом моделировании с использованием полно-атомной модели лизинового дендримера. Детальное описание атомистической модели учитывает жесткости на изгиб в макромолекуле. Также будет показано, что параметр жесткости на изгиб (*q*) близок к тому значению, которое использовалось для жесткоцепного дендримера в вязкоупругой теории.

3.2.1 Гибкоцепной дендример. Результаты моделирования крупнозернистой модели дендримера методом броуновской динамики

В этом разделе будет проведен анализ ориентационной автокорреляционной функции P_1 (см. ур. (3.2)), полученной методом компьютерного моделирования, на основе выводов аналитической теории. Изначально функции P_1 и данные компьютерного моделирования были получены ранее в работах [204, 205].

3.2.1.1 Описание модели

При моделировании методом броуновской динамики использовалась модель дендримера, состоящего из одинаковых "бусинок" с коэффициентом трения ζ . Сегмент между узлами ветвления моделировался жесткой палочкой с длиной *l*. Были рассмотрены макромолекулы дендримера с различным числом генераций G = 2-5. Объемные взаимодействия между сегментами задавали отталкивающим потенциалом Леннарда–Джонса, соответствующим атермическому растворителю [283]. Использовались данные моделирования, в которых электростатические взаимодействия не учитывались. Расчеты были проведены как для протекаемой модели дендримера, в которой отсутствуют гидродинамические взаимодействия, так и для непротекаемой модели дендримера, включающей гидродинамические взаимодействия. Для учета этих взаимодействий был использован тензор Rotne–Prager–Yamakawa [334].

3.2.1.2 Анализ ориентационной подвижности сегментов дендримера

На рис. 3.12 представлены временные зависимости ориентационных автокорреляционных функций $P_1(t)$ для различных значений числа генераций (G = 2, ..., 5) и номера генераций выделенного сегмента g. Так же как и для вязкоупругой модели, в качестве единицы времени используется характерное время релаксации отдельного сегмента,

$$\tau_0 = \zeta l^2 / k_B \mathbf{T} , \qquad (3.36)$$

Отметим, что гидродинамические взаимодействия сегментов сильно влияют на динамические свойства дендримера. Как было показано в работах [204, 205], при учете гидродинамических взаимодействий сегментов с растворителем макромолекула дендримера становилась непротекаемой, тогда как в отсутствие этих взаимодействий дендример является протекаемой макромолекулой. Поэтому отсутствие гидродинамических взаимодействий приводит к замедлению спада в функции *P*₁.

Из приведенных данных следует, что при одинаковых значениях числа поколений в выделенной субветви m = G - g соотношение (3.14) не выполняется. Как и в случае полимерной цепочки [335] естественно предположить, что различие в поведении $P_1(t)$ для одинаковых *m* может быть связано с влиянием вращения дендримера как целого, характерные времена релаксации которого $\tau_{rot}(G)$ зависят от числа генераций.

Вращательная подвижность дендримера как целого может быть охарактеризована с помощью корреляционной функции

$$P_1^{rot} = \langle r_{rot}(t) r_{rot}(0) \rangle , \qquad (3.37)$$

где *r_{rot}* - единичный вектор, направленный от центрального узла до концевого узла. Для улучшения статистики усреднение также проводится по всем концевым узлам. Из наклона функции $\ln(P_1^{rot})$ при больших временах может быть определено характерное время вращения как целого τ_{rot} . Значения этого

времени для дендримеров с различным числом поколений приведены в таблице 3.1 для непротекаемой и протекаемой моделей.

Таблица 3.1. Характерные времена релаксации вращения гибкого дендримера как целого τ_{rob} , полученные с помощью моделированием методом броуновской динамики при различном числе генераций G.

G	(au_{rot}/ au_0)			
	Протекаемая модель	Непротекаемая модель		
2	4.0	2.9		
3	10.0	7.5		
4	22.5	17.0		
5	48.6	34.0		

При увеличении числа генераций *G* время релаксации $\tau_{rot}(G)$ возрастает, причем рост $\tau_{rot}(G)$ для протекаемой модели более быстрый, чем для непротекаемой модели. Это связано с тем, что непротекаемая макромолекула дендримера вращается как жесткая сфера, и увеличение τ_{rot} как функции *G* связано с ростом размера макромолекулы. В то же время для протекаемой модели τ_{rot} растет с увеличением числа центров вязкого трения, которое возрастает быстрее с *G*, чем размеры дендримера.



Рисунок 3.12. Автокорреляционная функция выделенного сегмента дендримера P_1 при различной длине выделенной субветви m = G-g. m = 0 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4). G = 2-5 (1, 2), 3-5 (3), 4-5 (4). Результаты моделирования методом броуновской динамики: a – протекаемая модель, б – непротекаемая модель.

В рассматриваемом приближении вязкоупругой модели (см. Раздел 3.1) вклад времени вращения как целого в явной форме не учитывается. Оценка для более реалистичной модели дендримера с гидродинамическими и объемными взаимодействиями, показывает, что вклад вращения как целого может быть существенным и проявляться В автокорреляционной функции $P_{1}(t),$ полученной при компьютерном моделировании.

Можно сделать предположение, что для внутренних движений выполняются соотношения (3.14) и (3.15) (т.е. сохраняется зависимость характерного времени и соотношений вкладов для этих движений). Как и в случае полимерной цепочки [335] вклад вращения как целого можно учесть в виде отдельной нормальной моды $R_m \exp(-t/\tau_{rot})$. При этом автокорреляционная функция $P_1(t)$ представляется в виде

$$P_{1}(t) = A_{m} \exp\left[-t/\tau_{av}\right] + B_{m} \exp\left[-t/\tau_{m}^{br}\right] + R_{m} \exp\left[-t/\tau_{rot}(G)\right], \qquad (3.38)$$

где R_m – вклад времени $\tau_{rot}(G)$. Вклад характерных времен релаксации отвечает новому условию нормировки

$$A_m + B_m + R_m = 1 \tag{3.39}$$

Из формулы (3.39) следует, что вклад R_m , как и A_m и B_m , должен зависеть от числа поколений в выделенной субветви m = G-g. Тогда из выражения (3.39) для одинакового числа поколений в выделенной субветви $m = G^*-g^*=G^{**}-g^{**}$ с учетом вращения дендримера как целого следует соотношение

$$P_1(t, G^*, g^*) - P_1(t, G^{**}, g^{**}) = R_m(\exp[-t/\tau_{rot}(G^*)] - \exp[-t/\tau_{rot}(G^{**})])$$
(3.40)

Критерием справедливости соотношения (3.40) при обработке данных по компьютерному моделированию могут служить одинаковые значения вклада R_m при различных значениях G и g, но при одинаковой их разнице m = G - g.

Используя временные зависимости P_1 и времена вращения дендримера как целого (табл. 3.1), полученные методом компьютерного моделирования, можно определить величины вклада R_m при разных значениях G и g из соотношения (3.40). В табл. 3.2 приведены значения вкладов R_m при m = 0, 1, 2 для протекаемой и непротекаемой моделей макромолекулы. При увеличении числа поколений в выделенной субветви m величина вклада R_m возрастает.

Как для протекаемой, так и для непротекаемой моделей оказалось, что при одинаковой величине m = 0, 1 или 2 вклад R_m одинаков. Следовательно, этот результат подтверждает справедливость соотношения (3.40) и показывает, что различия в поведении P_1 при одинаковом числе генераций в выделенной субветви m = G-g определяются отличием времен вращения дендримеров как целого $\tau_{rot}(G)$.

Отметим, что, когда выделенный сегмент находится в последнем поколении g = G (т.е. m = 0 при любом значении G), величина вклада вращения дендримера как целого R_m мала. Этот эффект согласуется с результатами работы [201], в которой дендримерная макромолекула моделировалась методом молекулярной динамики в растворителе, и с данными исследования ориентационной подвижности краевых сегментов карбосилановых дендримеров при G = 2–4, проведенного в работе [221] методом нейтронного рассеяния.

Если из временной зависимости автокорреляционной функции $P_1(t,G,m)$ вычесть вклад, соответствующий вращению дендримера как целого, $P_1^{rot}(t,G,g) = R_{G-g} \exp\left[-t/\tau_{rot}(G)\right]$, то полученная функция

$$\widetilde{P}_{1}(t,m) = P_{1}(t,G^{*},g^{**}) - R_{G^{*}-g^{*}}\exp\left[-t/\tau_{rot}(G^{*})\right] = P_{1}(t,G^{**},g^{**}) - R_{G^{**}-g^{**}}\exp\left[-t/\tau_{rot}(G^{''})\right]$$
(3.41)

будет определяться только внутренней ориентационной подвижностью дендримера и зависеть, как и в случае вязкоупругой модели, только от числа поколений в выделенной субветви $m = G^* - g^* = G^{**} - g^{**}$.

Таблица 3.2. Характерные времена и их вклад в автокорреляционную функцию *P*₁(*t*), полученные моделированием методом броуновской динамики, для протекаемой (*a*) и непротекаемой (б) моделей при разном числе генераций в выделенной субветви т

т	R_m	B_m	$ au_m^{\ \ br}/ au_0$	A_m	$ au_{av}/ au_0$
0	0.06	0.50	1.27	0.44	0.17
1	0.26	0.47	3.90	0.27	0.17
2	0.36	0.38	26.0	0.26	0.20

(a)

т	R_m	B_m	$\tau_m^{\ \ br}/\tau_0$	A_m	$ au_{av}/ au_0$
0	0.06	0.59	1.09	0.35	0.20
1	0.24	0.47	3.64	0.29	0.19
2	0.41	0.33	11.90	0.26	0.21

(б)

Примечание. R_m – вклад времени вращения как целого τ_{rot} , B_m – вклад характерного пульсационного времени $\tau_m^{\ br}$, A_m – вклад характерного времени релаксации, соответствующего движению внутреннего спектра τ_{av}

Как было описано выше, результаты, полученные для вязкоупругой модели дендримера, предсказывают, что функции $\tilde{P}_1(t)$ соответствуют двум экспоненциальным вкладам, зависящим только от m = G - g.

$$\widetilde{P}_{1}(t,m) = A_{m} \exp\left[-t/\tau_{av}\right] + B_{m} \exp\left[-t/\tau_{m}^{br}(m)\right]$$
(3.42)

На рис. 3.13 представлены функции $\tilde{P}_1(t)$, полученные из данных компьютерного моделирования, при различных значениях числа поколений в выделенной субветви m = 0, 1, 2. Для каждого значения временные зависимости хорошо аппроксимируются выражением (3.42). Найденные величины A_m , B_m , τ_{av} и τ_m^{br} для протекаемой и непротекаемой моделей приведены в табл. 3.2.

Видно, что для обеих моделей дендримера характерное время релаксации τ_{av} практически не зависит от числа генераций *G* и положения выделенного сегмента *g* и равно примерно $0.2\tau_0$. Этот результат согласуется с описанным выше для вязкоупругой модели выводом, так как данное время отвечает вкладу внутреннего спектра и слабо зависит от числа генераций и положения сегмента в дендримере.

Время релаксации τ_m^{br} увеличивается с ростом числа генераций в выделенной субветви *m* (рис. 3.14). Такое поведение τ_m^{br} также хорошо согласуется с предсказаниями теории для вязкоупругой модели дендримера, поскольку τ_m^{br} соответствует нормальной моде, отвечающей поворотам выделенной субветви, и увеличивается с размером данной субветви. Как и ожидалось, для протекаемой модели τ_m^{br} растет быстрее с увеличением *m*, чем для непротекаемой. Более быстрый рост τ_m^{br} для первой модели обусловлен тем, что подвижность выделенной субветви определяется суммарным трением ее сегментов.



Рисунок 3.13. Функция $\tilde{P}_1(t,m)$ выделенного сегмента дендримера при различной длине выделенной субветви m = G-g. a – протекаемая модель, б – непротекаемая модель.

Стоит отметить, что максимальное пульсационное время τ_{G-1}^{br} соответствует повороту ветви, начинающейся с центра ветвления дендримера, когда выделенный сегмент находится в первом поколении. В настоящей работе время τ_{G-1}^{br} удалось получить лишь для дендримеров с G = 2, 3



Рисунок 3.14 Сопоставление характерных времен релаксации, проявляющихся в автокорреляционной функции выделенного сегмента P_1 . в вязкоупругой модели (аналитическая теория), протекаемой модели (броуновская динамика), непротекаемой модели (броуновская динамика).

Важно отметить, что выводы развитой теории хорошо согласуются с результатами молекулярной динамики дендримеров, которые были получены в работе [201]. В данной работе также использовалась свободно-сочлененная дендримера. Исследовалась сегментальная ориентационная модель подвижность в дендримерах с числом генераций G = 4-7 в разбавленном молекул растворителя. Для растворе при явном учете изучения

релаксационных процессов, которые определяют ориентационную подвижность выделенного сегмента, было рассмотрено распределение времен релаксации $F(\ln(\tau))$, которое связано с $P_1(t)$ следующим соотношением

$$P_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\ln(\tau)) e^{-t/\tau} d\ln(\tau) \,. \tag{3.43}$$

Максимумы функции $F(\ln(\tau))$ можно ассоциировать с вкладами характерных времен в функцию P₁. Было установлено, что для небольших субветвей (m = 0 и 1) функция $F(\ln(\tau))$ характеризуется одним широким максимумом. Это связано с малым вкладом времени вращения как целого. Данный максимум соответствует вкладам среднего времени внутреннего спектра и пульсационного времени, так как в этом случае разница τ_{av} и τ_m^{br} небольшая. При увеличении *т* эти процессы расщепляются на два максимума. Положение максимума с наименьшим временем релаксации практически не зависит дендримера И положения OT размеров сегмента внутри макромолекулы, так как соответствует τ_{av} . Второй максимум функции $F(\ln(\tau))$ смещается в область больших времен с ростом *m* вплоть до времени τ_{rot} . По всей видимости, этот максимум соответствует суперпозиции вкладов пульсации ветви и вращения дендримера как целого, так как разница между соответствующими временами релаксации τ_m^{br} и τ_{rot} недостаточна, чтобы разделить эти процессы. Это подтверждается зависимостью $F(\ln(\tau))$ для дендримера с G = 7, в которой при m = 2-4 четко видны три максимума, соответствующих характерных временам τ_{av} , τ_m^{br} и τ_{rot} .

Итак, можно сделать вывод о том, что временные зависимости автокорреляционных функций P_1 , полученные с помощью компьютерного моделирования, хорошо описываются выражением (3.38) и определяются тремя процессами с характерными временами релаксации. Этими процессами являются вращение дендримера как целого, поворот выделенной субветви как целой с максимальным пульсационным временем субветви τ_m^{br} и локальная мелкомасштабная подвижность выделенного сегмента с

характерным временем релаксации внутреннего спектра τ_{av} (рис. 3.14). Вклады указанных процессов в автокорреляционную функцию P_1 зависят только от числа поколений в выделенной субветви *m* (табл. 3.2). Вклад времени вращения дендримера как целого R_m увеличивается с *m*, а вклады среднего времени внутреннего спектра и пульсационного времени убывают.

3.2.1.3 Проявление ориентационной подвижности в спинрешеточной ЯМР релаксации

Проведенный анализ функции P_1 позволяет провести точный расчет частотной зависимости [1/ T_1], так как функция P_1 описывается выражением (3.38) и табл. (3.1)-(3.2). Как было показано в работе [204], функция P_2 хорошо описывается выражением (3.27), поэтому для расчетов [1/ T_1] были использованы Ур. (3.18)-(3.19), (3.27)-(3.30), (3.38) и данные таблиц (3.1)-(3.2). Расчеты проводились только для более реалистичной ситуации - для непротекаемой модели дендримера. Результаты расчетов приведены на рис. 3.15 для частотных зависимостей [1/ T_1] для ядер ¹Н и ¹³С.

В отличие от гибкоцепной вязкоупругой модели дендримера (см. рис. 3.7) для частотной зависимости $[1/T_1]$ при m > 0 наблюдается два максимума (или искривление основного максимума со стороны низких частот, когда максимумы сливаются). Основной максимум в области высоких частот определяется характерным временем релаксации внутреннего спектра τ_{av} . Поэтому его положение фактически не зависит числа генераций в дендримере и положения выделенного сегмента в макромолекуле.

134





Рисунок 3.15. Частотная зависимость скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ¹H(a) и ¹³C (б). Результаты компьютерного моделирования для непротекаемой модели гибкоцепного дендримера.

Наличие дополнительного максимума $[1/T_1]$ В вызвано перераспределением вкладов из-за проявления вращательной подвижности дендримера как целого. Это приводит к тому, что вклад в [1/T₁] пульсационного времени увеличивается. Положение второго максимума, в основном, соответствует τ_m^{br} и при увеличении *m* положение максимума смещается в область низких частот, так как τ' , рассчитанное по формулам (3.32)-(3.33), значительно меньше величин $(\tau_{rot}/3)$ и попадает в пределы от $(\tau_2^{br}/2)$ до $(\tau_2^{br}/3)$. Единственным существенным исключением является случай G = 3 при m = 2, в котором положение максимума заметно смещается в область низких частот. Этот эффект связан с тем, что время вращения дендримера как целого ($\tau_{rot} = 7.5 \tau_0$) становится меньше, чем $\tau_2^{br} = 12 \tau_0$ (см. табл. 3.1-3.2), и поэтому в этом случае $\tau_{rot}/3 = \tau'$.

Важно отметить, что в целом функции $[1/T_1]$ для сегментов одинаково удаленных от периферии (т.е. для одинаковых *m*) имеют близкие зависимости, а области низких частот в точности совпадают. Положение основного максимума функции $[1/T_1]$ не зависит от *G* или *m*. Таким образом, данные компьютерного моделирования для свободно-сочлененной модели дендримера подтверждают основные выводы, полученные с помощью гибкоцепной вязкоупругой модели, несмотря на то, что в вязкоупругой модели фактически не учитывается вращение дендримера как целого.

Как уже упоминалось, химическая структура дендримеров, как правило, позволяет экспериментально исследовать подвижность внутренних и концевых (терминальных) сегментов. Из формулы (3.35) были рассчитаны частотные зависимости $[1/T_1^{inn}]$ для внутренних сегментов. Имеющиеся данные (таблица 3.2) позволяют рассчитать эту функцию только для $G \ge 3$. На рис. 3.16 представлены функции $[1/T_1^{inn}]$ для дендримера с G = 3. Однако можно предположить, что функции $[1/T_1^{inn}]$ будут иметь аналогичный вид и при G > 3, так как суммарное число сегментов в генерациях m = 1 и 2

превышает 75% от всех внутренних сегментов при любом значении G>3.

Для сравнения на рис. 3.16 приведены функции для концевых сегментов $[1/T_1^{ter}] = [1/T_1](m=0)$. Как видно в представленных данных, максимальное значение функции $[1/T_1^{inn}]$ достигается при той же частоте, что и для концевых сегментов $[1/T_1^{ter}]$. Этот результат согласуется с выводами, сделанными для гибкоцепной вязкоупругой модели дендримера (рис. 3.7). С другой стороны, так же, как и для $[1/T_1](m)$, в отличие от аналитической теории для внутренних сегментов, наблюдается искривление формы максимума со стороны низких частот, что связанно с перераспределением вкладов, вызванным учетом вращательной подвижности дендримера как целого.

3.2.2 Жесткоцепная модель дендримера. Результаты молекулярно-динамического моделирования лизинового дендримера

В предыдущем разделе была рассмотрена крупно-зернистая модель гибкоцепного дендримера. В противоположность этому в данном разделе рассматриваются результаты моделирования полноатомной модели лизинового дендримера. В такой модели учитываются различные типы взаимодействий. Будет показано, что для данной модели дендримера значение параметра жесткости на изгиб аналогично использованному для вязкоупругой модели жесткоцепного дендримера, рассмотренной в разделе 3.1.3.2. Этот факт позволяет проводить прямое сравнение результатов, полученных для разных моделей жесткоцепного дендримера

137



(б)



Рисунок 3.16. Частотная зависимость скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ${}^{1}H(a)$ и ${}^{13}C$ (б) для внутренних ([$1/T_{1}^{inn}$]) и концевых сегментов ([$1/T_{1}^{ter}$]). Результаты компьютерного моделирования для непротекаемой модели гибкоцепного дендримера третьей генерации.

3.2.2.1 Описание модели дендримера и методика моделирования

Рассматривались лизиновые дендримеры с G = 2-6 в водном растворе. Структура дендримера второй генерации (G = 2) приведена на рис. 3.16. Такие структуры были синтезированы и описаны в работе Власова и др. [317]. ядра (центра), Дендример состоит ИЗ лизиновых сегментов, соединяющих соседние точки ветвления, И концевых групп. Ядро моделируемого дендримера состоит из аминокислотного остатка - аланина, в начале основной цепи которого атом кислорода заменен на NH₂ группу. К αуглеродам (точкам ветвления) центрального лизина присоединены -З И следующие лизиновые остатки, принадлежащие первому поколению дендримера. На концах этих остатков находятся терминальные группы, которые заканчиваются положительно заряженными (протонированными) NH₃⁺ концевыми группами. Дендример второй (и каждой следующей G-ой генерации) генерации в дивергентном методе синтеза [65, 113] получают из дендримера (G-1)-го поколения заменой этих концевых групп на лизиновые остатки следующего G-го поколения и присоединением к их концам вдвое большего числа концевых групп по сравнению с дендримером (G-1)-го поколения.



Рисунок 3.16. Химическая структура лизинового дендримера второй генерации (а), мгновенные конфигурации лизиновых дендримеров третьей (б) и пятой генерации (в). Короткий и длинный сегменты отмечены зелеными и синими стрелками, соответственно

Отметим, что в отличие от большинства других синтетических дендримеров у пептидных дендримеров сегменты (спейсеры), выходящие из одной точки ветвления, имеют разное количество валентных связей (три и семь, соответственно).

Моделирование проводилось методом молекулярной динамики для систем, состоящих из одной макромолекулы дендримера, молекул воды и противоионов хлора в ячейке с периодическими граничными условиями. Некоторые характеристики моделируемых дендримеров показаны в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Основные параметры исследованных дендримеров: G – число генераций в дендримере, M – его молекулярная масса, Q – заряд в единицах заряда электрона e, N_b - число точек ветвления, N_t - число терминальных групп дендримера и R_g - радиус инерции дендримера.

G	М,г/моль	<i>Q</i> , <i>e</i>	N_b	N_t	R _g , нм
2	958	8	7	8	0.9
3	2028	16	15	16	1.2
4	4095	32	31	32	1.5
5	8229	64	63	64	1.9
6	16496	128	127	128	2.3

Макромолекула дендримера строилась с помощью программного пакета *HyperChem5* конвергентным методом [64, 113]. В нашем случае дендример генерации *G* строился путем ковалентного связывания центров двух дендримеров *G*-1 предыдущей генерации с отбрасыванием дублирующейся части ядра. Таким образом, дендример второй генерации получался объединением двух дендримеров первой генерации, а дендример четвертого поколения объединением двух дендримеров третьей генерации.

Полученные структуры (до и после объединения) оптимизировались в вакууме с помощью полноатомной модели с силовым полем *Amber* методом молекулярной динамики. Версия силового поля *Amber* выбирается, при этом, пакетом *HyperChem5* автоматически.

Дальнейшее моделирование проводилось с помощью пакета GROMACS 4.5.5 [336] с использованием одного из наиболее современных силовых полей AMBER-99SB-ildn [337]. Потенциальная энергия в этом силовом поле состоит из энергий деформации валентных связей и углов, углов внутреннего вращения, Ван-дер-Ваальсовых и электростатических взаимодействий. Водородные связи В этой версии АМВЕЯ задаются неявно через электростатические взаимодействия полярных атомов. Параметры силового поля для атомов лизина и аланина в дендримере выбирались такими же, как аналогичных атомов в линейных цепях для полипептидов. Однако лизиновые остатки (спейсеры) внутренние В дендримере содержат незаряженные *NH*-группы вместо заряженных *NH*₃⁺-групп в боковых цепях лизиновых остатков линейных полилизинов. (см. Рис. 3.16). Поскольку в современных силовых полях положительный заряд (+e) не локализован на атомах заряженных групп (*NH*3⁺ для полилизина), он частично распределен между парциальными зарядами ближайших соседних атомов. Поэтому при переходе от линейного полилизина к лизиновому дендримеру необходимо переопределить заряды атомов соседних с амино-группой (С., Н. и, возможно, еще нескольких более далеких соседних атомов). В данной работе было предположено, что замена NH_3^+ -групп NH-группами влияет на заряды только ближайших соседних атомов C_{ε} и H_{ε} . Соответственно, C_{ε} и H_{ε} атомам в спейсерах дендримера были приписаны такие парциальные заряды, чтобы соответствующие лизиновые остатки были электронейтральными. Полученные в результате такой процедуры заряды на этих атомах в дендримере отличаются всего лишь на 0.05е от зарядов на аналогичных атомах в линейном полилизине, что подтверждает разумность использованной аппроксимации.

Уравновешивание систем, состоящих из одного дендримера в водных растворах, и последующие расчеты траекторий в равновесных условиях проводились с помощью пакета Gromacs-4.5.5. Процесс уравновешивания проходил в три этапа, так как в начальной структуре системы обычно имеется много сильно перекрывающихся групп, и, соответственно, сильных невалентных взаимодействий между ними. Это приводит к возможности перехода пептидных групп из транс-конформации в энергетически менее выгодную цис-конформацию. Поскольку энергетический барьер между этими конформациями очень высок, обратный переход занимает большое время и времени численного эксперимента может не хватить ДЛЯ уравновешивания изомерного состава пептидных групп. Чтобы избежать попадания пептидных связей в эти метастабильные цис-состояния, на первых двух этапах уравновешивания пептидные группы «замораживались» в трансконформации путем введения дополнительного упругого потенциала (с константой упругости 10⁶ ккал/моль) между атомами кислорода и водорода в этой группе.

На первом этапе макромолекула дендримера уравновешивалась в вакууме. На втором этапе добавлялись молекулы воды и противоионы хлора. В качестве модели молекулы воды была выбрана жесткая трехцентровая модель *TIP3P* [336], используемая обычно вместе с силовым полем *AMBER*. Моделирование проводилось в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Третий этап оптимизации, как и второй, проводился в воде с противоионами, но уже без замораживания конформаций пептидных групп. Каждый этап оптимизации включал четыре подэтапа: минимизацию энергии в течение 500 шагов по методу наискорейшего спуска и три коротких расчета по 100 шагов методом молекулярной динамики в *NVT* ансамбле с шагом интегрирования 0.02, 0.2 и 2 фс, соответственно. Во время оптимизации невалентные взаимодействия «обрезались» на расстояниях 0.9 нм. Заданная температура поддерживалась с помощью термостата Берендсена с временной константой $\tau_{\rm T} = 0.4$ пс.

После оптимизации проводилась дополнительная релаксация системы в течение 50 нс при тех же параметрах, что и в последующем основном расчете в течение 150 нс для вычисления равновесных характеристик (средних значений и функций распределения) и динамических свойств (временных ориентационных корреляционных функций для различных групп дендримера) системы. На этих двух заключительных этапах расчеты проводились в *NPT* ансамбле, а учет электростатических взаимодействий осуществлялся с помощью метода *PME* [336] со стандартными параметрами, использующимися в пакете *GROMACS*.

Для дополнительной проверки того, что была получена равновесная конформация лизинового дендримера, было проведено сравнение радиуса инерции, полученного из данных моделирования, и гидродинамического радиуса, полученного из эксперимента [317], с использованием соотношения $R_h = \sqrt{5/3}R_a$ при комнатной температуре. Было получено хорошее количественное согласие между экспериментальными данными И результатами моделирования. Также величина R_g для G = 4 согласуется с данными компьютерного моделирования, опубликованными в работе [338].

Для того чтобы сравнивать результаты компьютерного моделировани с результами, полученныеми для вязкоупругой модели жесткоцепного дендримера, необходимо убедиться, что в рассматриваемом дендримере параметр жесткости на изгиб не меньше, чем использованный в теории, т.е. $q \ge 0.45$. Напомним, что этот параметр связан со средним углом φ между соседними сегментами, принадлежащими К различным генерациям, $q = \cos(\varphi)$. Значения φ для дендримеров различных генераций и температур приведены в таблице 3.4. Как видно из таблицы данный угол принимает значения около 119°, что соответствует параметру q = 0.48. Следовательно,

144
данный дендример обладает достаточной жесткостью на изгиб для того, чтобы в нем наблюдались эффекты, аналогичные случаю жесткоцепного вязкоупругого дендримера.

Таблица 3.4. Средний угол между соседними сегментами, принадлежащими к различным генерациям в лизиновом дендримере с G = 3-5 при различных температурах.

Температура,	<i>φ, градус</i>			
K	<i>G</i> = 3	<i>G</i> = 4	<i>G</i> = 5	<i>G</i> = 6
283	118 ± 4	-	122 ± 3	-
300	118 ± 4	120 ± 2	120 ± 2	120 ± 2
323	119 ±2	-	121 ± 1	-
343	118 ± 4	-	120 ± 1	-
363	118 ± 5	-	120 ± 1	-

3.2.2.2 Анализ ориентационной подвижности в лизиновом дендримере

Как упоминалось ранее, в случае жесткоцепного дендримера даже для вязкоупругой модели не удается описать функцию M_1 с помощью простого выражения, как в случае гибкой модели. В связи с этим будет проведено качественное сравнение данных компьютерного моделирования с выводами аналитической теории для жесткоцепного дендримера и результатами, полученными для гибкоцепного дендримера. Более детальный анализ будет сделан для частотных зависимостей $[1/T_1]$, которые будут получены с помощью численной процедуры расчета спектральной плотности с использованием выражения (3.22).

Данный подраздел имеет следующую структуру. Вначале будут рассматриваться крупномасштабные ориентационные процессы (вращение дендримера как целого), затем функции P_1 для выделенного сегмента в дендримере. Далее будут рассмотрены функции P_2 как для сегментов дендримера, так и непосредственно для ЯМР активных групп, которые наблюдаются в спин-решеточной релаксации.

Как и в предыдущем **разделе 3.2.1** время вращения дендримера как целого вычисляется по конечному наклону автокорреляционной функции P_1^{rot} (3.37). Функции $P_1^{rot}(t)$ и интервалы, по которым рассчитывались характерные времена вращения дендримера как целого τ_{rot} , приведены на рис. 3.17а, а значения времен приведены в таблице 3.5. Так как для жесткоцепного дендримера функция P_2 , проявляющаяся в спин-решеточной ЯМР релаксации, не представляется в аналитическом виде (в отличие от гибкоцепной модели дендримера), то необходимо установить связь между τ_{rot} и вращательной подвижностью дендримера, проявляющейся в P_2 . По аналогии с P_1^{rot} (см. Ур. (3.37)) охарактеризовать вращательную подвижность можно с помощью функции

$$P_2^{rot}(t) = \frac{3}{2} \left(< (r_{rot}(t)r_{rot}(0))^2 > -\frac{1}{3} \right)$$
(3.44)

Также по аналогии с соотношением (3.27) функцию P_2^{rot} можно приблизить с помощью куба функции P_1^{rot} . Как видно из рисунка 3.17(б) приближение подтверждается. Таким образом, для связи характерных вращательных времен можно использовать соотношение (3.45)

$$\tau_{rot}(P_2) = \tau_{rot}(P_1)/3 \tag{3.45}$$

Отметим, что приближение (3.27) также достаточно хорошо работает для автокорреляционных функций отдельного сегмента (рис. 3.18) **Таблица 3.5.** Характерные времена релаксации вращения лизинового дендримера как целого τ_{rot} , максимальное время релаксации, проявляющееся в функции P_1 для концевых сегментов.

G	$ au_{rot}$, HC	$ au_{max}$ для
		<i>P</i> ₁ (<i>t</i> , <i>m</i> =0), нс
2	0.9±0.1	1.1
3	2.4±0.1	1.9
4	5.2±0.3	4.5
5	12.5±0.5	4.7
6	21.6±0.5	10.8

Особенностью лизинового дендримера является наличие короткого и длинного спейсеров в каждой точке ветвления, см. рис. 3.16. Учитывая это, естественно предположить, что ориентационная подвижность короткого и длинного спейсеров, принадлежащих к одной генерации, будет различной. Однако временные зависимости функции P_1 для этих спейсеров различаются слабо (например, см. 3.19). По всей видимости, это вызвано наличием жесткого валентного угла между α - и ε -спейсерами, что позволяет сегментам вращаться только одновременно.



Рисунок 3.17. (а) Временные зависимости P_1^{rot} (сплошные линии), линейные аппроксимации для расчета τ_{rot} (пунктирные линии); (б) Функции $(P_1^{rot})^3$ (сплошные линии) и P_2^{rot} (пунктирные линии). Результаты компьютерного моделирования лизинового дендримера.



Рисунок 3.18. Временные зависимости функций P_1^3 (пунктирные линии) и P_2 (сплошные линии) для сегментов, находящихся в различных генерациях G = 5 дендримера.



Рисунок 3.19. Ориентационная автокорреляционная функция P_1 лизинового дендримера (G = 5) для сегментов в различных генерациях g = 1,...,5. Пунктирные линии — короткий сегмент (α -ветвь), штриховые линии длинный сегмент (ε -ветвь), штрихпунктирная линия — усредненная по длинным и коротким сегментам.

Функции P_1 сегментов дендримера были получены с помощью выражения (3.2). По сравнению с функциями P_1 для гибкоцепной модели дендримеров, в которой для всех генераций и положений сегмента наблюдается значительный спад в коротко-временной области (см. рис. 3.1 для вязкоупругой модели и рис. 3.12 для компьютерного моделирования), в случае лизинового дендримера такой области практически не наблюдается, как и для жесткоцепного "вязкоупругого" дендримера (см. рис. 3.4 и 3.19).



Рисунок 3.20. Временная зависимость функции P_1 для концевых сегментов при различном числе генераций G = 2,...,6.

В то же время ориентационные подвижности одинаково удаленных от периферии сегментов при различном числе генераций в дендримере сильно различаются для лизинового дендримера. Даже для концевых сегментов, для которых функции P_1 практически совпадали для гибкоцепных дендримеров, в случае лизинового дендримера они различаются кардинально (рис. 3.20).

В случае гибкоцепной модели дендримера разница между функциями P_1 при одинаковых *m* и разных *G* соответствовала вкладу вращения дендримера как целого в P_1 . Для лизинового дендримера данные изменения не объясняются влиянием только τ_{rot} на P_1 , так как если полагать, что τ_{rot} явно

проявляется в функции P_1 и является максимальным временем релаксации, то конечный наклон функции $\ln(P_1)$ соответствовал бы $1/\tau_{rot}$. Однако расчет данного времени показывает, что только для малых генераций (G = 2-4) данное время близко к τ_{rot} (табл. 3.5). Для больших генераций G = 5-6 в $P_1(t,m=0)$ проявляется время существенно меньшее, чем τ_{rot} .

Возможным фактором, определяющим замедление подвижности $P_1(t,m=0)$, может быть среднее увеличение плотности сегментов дендримера внутри макромолекулы. В отличие от других типов дендримеров, у которых средняя плотность практически не меняется уже при G > 2 [207, 283], в случае лизинового дендримера она возрастает с номером генерации даже для G = 6. [339].

Стоит отметить, что для жесткоцепной вязкоупругой модели наблюдается небольшое расщепление функций P_1 для одинаковых *m* при g = 1 от остальных *g* (рис. 3.4). Возможно, данный эффект усиливается в случае рассмотрения конкретной структуры лизинового дендримера.

3.2.2.3 Проявление ориентационной подвижности в спинрешеточной ЯМР релаксации

Так как в случае лизинового дендримера получить аналитический вид ориентационных автокорреляционных функций не удалось, то для расчета частотных зависимостей функций $[1/T_1]$ использовалась процедура численного расчета с использованием выражения (3.22). Для этого расчета использовалась сборная функция P_2^{full} , которая задается выражением (3.46)

$$P_2^{full}(t) = \begin{cases} P_2(t); & (t \le t_{cut}) \\ P_2(t = t_{cut}) \exp(-t/\tau_{tail}); & (t > t_{cut}) \end{cases},$$
(3.46)

Данная функция равна функции P_2 из полученных данных компьютерного моделирования до времени t_{cut} (рис. 3.21). При $t_{cut} > t$ функция задается одноэкспоненциальным приближением с временем τ_{tail} , соответствующим конечному линейному наклону функции $\ln(P_2)$. Также была получена функция P_2^{inn} , являющаяся усредненной по всем внутренним сегментам функцией для расчета $[1/T_1^{inn}]$:

$$P_2^{inn}(t) = \frac{\sum_{g=1}^{G-1} n_g P_2(t,g)}{\sum_{g=1}^{G-1} n_g} , \qquad (3.47)$$

Полученные частотные зависимости $[1/T_1]$ представлены на рис. 3.22 для ¹Н и на рис. 3.23 для ¹³С. Со смещением выделенного сегмента к центру дендримера положение максимума смещается в область низких частот (рис 3.22 и 3.23). Также изменяется форма частотных зависимостей $[1/T_1]$. С ростом m = G-g максимум $[1/T_1]$ сужается, а высота максимума возрастает.

Как и в аналитической теории, в случае концевых сегментов (m = 0) положение максимума практически не зависит от размера дендримера (рис. 3.22д и 3.23д). Поэтому частоту, при которой наблюдается максимум, удобно использовать как репер для сравнения результатов теории и компьютерного моделирования, т.е. $\omega_{max}(m = 0) = \omega_0$. На рис. 3.24 для [$1/T_{1H}$] приведены значения ω_{max}/ω_0 для различных m и G, полученных как из аналитической теории для жесткоцепного дендримера, так и с помощью моделирования для лизинового дендримера. Видно, что общая тенденция та же: ω_{max}/ω_0 уменьшается с ростом m. Тем не менее, существуют различия между теорией и моделированием. Во-первых, моделирование показывает, что ω_{max} для одинаковых m зависит от числа генераций в дендримере, в отличие от предсказаний теории о нечувствительности ω_{max} (m = const) к G. Во-вторых, теория предсказывает более быстрое уменьшение ω_{max} с m по сравнению с зависимостью, полученной в моделировании.



Рисунок 3.21. Автокорреляционные функции P₂ для сегментов из g-ой генерации лизинового дендримера с числом генераций G = 2-6.



Рисунок 3.22. Частотная зависимость функции [1/T_{1H}] для сегментов лизинового дендримера.



Рисунок 3.23. Частотная зависимость функции [1/T_{1C}] для сегментов лизинового дендримера.

Эти различия связаны с упрощениями, которые используются в вязкоупругой модели. Во-первых, недостатком вязкоупругой модели является невозможность с её помощью правильно описать вклад вращения дендримера как целого. Даже в случае гибкоцепного дендримера вклад вращения как целого приводит к появлению дополнительно максимума или "плеча" у основного максимума (см. рис. 3.15), форма которого начинает зависеть от G при $m \ge 2$. Для оценки влияния вращения дендримера как целого на $[1/T_{1H}]$ можно оценить частоту (ω_{rot}), при которой наблюдался бы максимум, если этот процесс был бы единственным. Значения ω_{rot} для $[1/T_{1H}]$ находятся с помощью Ур. (3.32), (3.45) и данных таблицы 3.35. На рисунке 3.24 значения $\omega_{rot}(G)$ обозначены с помощью горизонтальных пунктирных линий (цвет линий соответствует номеру генерации дендримера). Видно, что значения ω_{max} для сегментов с m = G равны $\omega_{rot}(G)$, что означает, что переориентация сегментов, расположенных близко к ядру, определяется вращением дендримера как целого. При уменьшении *m*, $\omega_{max}(m,G) > \omega_{rot}(G)$. Это означает, что внутренние режимы начинают способствовать переориентации сегмента. Тем не менее, наблюдаемое расщепление ω_{max} для разных G и одном и том же m показывает, что вклад вращения существенно влияет на значение ω_{max} .

Итак, влияние вращательной подвижности дендримера приводит к замедлению спада зависимости $\omega_{max}(m)$. Этот эффект также должен приводить к расщеплению значений ω_{max} для различных G и одинаковых m, так как вклад вращения как целого будет больше для наименьшего дендримера и минимален для дендримера с наибольшим G. Различие в значении ω_{max} при G = 6 и m = 1, которое должно быть самым близким к теоретическим предсказаниям, может быть связано с разницей в параметре жесткости, который использовался для теоретических расчетов (q = 0.45), и существующего для лизинового дендримера (q = 0.48). Как было установлено в **Главе 2**, увеличение параметра жесткости на изгиб будет приводить к росту пульсационных времен и, как следствие, к уменьшению ω_{max} .

Во-вторых, вязкоупругая модель не учитывает исключенный объем и гидродинамические взаимодействия. Поэтому сегменты в этой модели не "чувствуют" локальной концентрации окружающих сегментов в дендримере. Тем не менее, эта концентрация может зависеть от G для сегментов с той же т и влиять на их ориентационную подвижность. Как было установлено в работе [339], средняя плотность лизинового дендримера растет с ростом Gдля рассматриваемых макромолекул. Таким образом, локальная концентрация дендримерных сегментов BO внутренних генерациях увеличится, что может привести к увеличению τ_{br} за счет дополнительного трения между ветвью и другими сегментами дендримера и, соответственно, к уменьшению ω_{max} .

В частотной зависимости функции $[1/T_1^{inn}]$, усредненной по всем внутренним сегментам, наблюдается смещение максимума в область низких частот с ростом *G*. Также высота максимума уменьшается вследствие его уширения. Этот результат качественно согласуется с выводами теории, однако смещение максимума для лизинового дендримера происходит существенно сильнее и не замедляется с увеличением числа генераций.

В целом, данные результаты согласуются с выводами, полученными для вязкоупругой жесткоцепной модели дендримера:

(i) Происходит смещение положения максимума $[1/T_1]$ с увеличением $m = G \cdot g$. Это вызвано увеличением вклада пульсационного времени ветви τ_m^{br} в ориентационную подвижность при учете жесткости на изгиб и ростом величины этого времени с *m* (см. рис. 3.9).

(ii) Положение максимума $[1/T_1^{inn}]$ для внутренних сегментов сильно отличается от функции $[1/T_1^{ter}]$ (т.е. $1/T_1(t,m=0)$ для концевых сегментов). Более того, положение максимума смещается в область низких частот с ростом *G*.

157



Рисунок 3.24. Положение максимума в частотной зависимости $[1/T_{1H}]$ для лизинового дендримера при различных значениях т и G. Пунктирные горизонтальные линии обозначают частоты ω_{rot} , соответствующие вращению дендримера как целого $\omega_0 = \omega_{max}$ (m = 0). Результаты молекулярно-динамического моделирования и аналитической теории для жесткоцепного дендримера.

3.3 Экспериментальные исследования спин-решеточной ЯМР релаксации в дендримерах

В данном разделе проводятся экспериментальные исследования спинрешеточной ЯМР релаксации на ядрах водорода $1/T_{1H}$. Вначале описываются результаты исследований для лизиновых дендримеров (G = 3 и 5), и проводится детальное сопоставление с результатами компьютерного моделирования. Далее проводится исследование карбосилановых дендримеров, которые считаются гибкоцепными дендримерами.

3.3.1 Лизиновые дендримеры

3.3.1.1 Описание метода и используемые образцы

Для экспериментального исследования были использованы образцы лизинового дендримера генерации G = 3 и 5. Химическая структура образцов совпадала со структурой, использованной в моделировании, описанном в разделе 3.2.2. Синтез данных образцов подробно описан в работе [317]. Исследуемые системы представляли собой сильно разбавленный раствор лизинового дендримера в дейтерированной воде (D_2O). Концентрация дендримера не превышала 1 мас. % и практически не меняла ионную силу раствора (pH < 8). Такие условия проведения эксперимента были близки к условиям, использованным в компьютерном моделировании.

Измерения $T_{1\rm H}$ проводились на спектрометре AVANCE 400 фирмы "Bruker" при частоте 400 МГц. Время спин-решёточной релаксации ($T_{1\rm H}$) измерялось с помощью стандартной импульсной последовательности «инверсия—восстановление» ($\pi - t_d - \pi/2$) с 6 мкс длительностью $\pi/2$ импульса. Для каждой экспериментальной точки проводилось 14 измерений при различных временных интервалах между импульсами t_d . Промежуток времени измерения составлял 9 с, что является больше $5T_{1\rm H}$ для любой группы. Величина $T_{1\rm H}$ находилась из выражения

$$\frac{M(t_d)}{M_0} = [1 - k \exp(t_d / T_{1H})], \qquad (3.47)$$

где M_0 и $M(t_d)$ - равновесная намагниченность и намагниченность в момент времени t_d , соответственно. M_0 , k, и T_{1H} используются как подгоночные параметры для аппроксимации экспериментальной кривой методом наименьших квадратов.

Современные коммерческие ЯМР-спектрометры высокого разрешения не позволяют получить подробную частотную зависимость времени релаксации. Тем не менее, как видно из (3.18) и (3.28), переменной в функции (ω/T_1) может являться величина $x = \omega \tau$. Предполагая Аррениускую зависимость для времен релаксации от температуры (3.48), можно менять величину $x = \omega \tau$, причем низкие температуры соответствуют высоким частотам.

$$\tau(\mathbf{T}) = \tau_0 * \exp(E_a / k_B \mathbf{T}) \qquad \ln(\tau(\mathbf{T})) = f(1/\mathbf{T})$$
(3.48)

где τ_0^* - время релаксации при бесконечно высокой температуре, E_a - энергия активации. Этот факт позволяет изучать температурную зависимость $1/T_1$ вместо частотной. Для измерений был использован максимально возможный температурный диапазон (278К-360К), ограниченный температурами кипения и замерзания растворителя (D_2O). Перед измерением каждой температурной точки система выдерживалась не менее 30 минут для термостабилизации.

Для лизиновых дендримеров в ¹Н ЯМР спектре линии CH₂ *ε*-группы для внутренних (рис. 3.25а) и концевых "длинных" сегментов (рис. 3.25б) разделяются. Это обстоятельство позволяет исследовать ориентационную подвижность этих групп отдельно.

3.3.1.2 Результаты ЯМР эксперимента

Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации $(1/T_{1H})$ для атомов водорода изображена на рис. 3.26. Как видно из графика, температурные зависимости $1/T_{1H}$ для концевых и внутренних групп заметно различаются. Для внутренних групп на зависимости $1/T_{1H}$ от обратной температуры наблюдается максимум. В то же время для концевых групп $1/T_{1H}$ не достигает максимума. Это свидетельствует о проявлении в ориентационной подвижности концевых сегментов существенно более коротких времен, чем для внутренних.

Температурная зависимость $1/T_{1H}$ для CH₂ групп из концевых или из внутренних сегментов слабо меняется с числом генерации дендримера (G = 3и 5). Для внутренних сегментов при G = 3 наблюдается небольшое смещение максимума в область высоких температур по сравнению с G = 5. Для концевых сегментов $1/T_{1H}$ для обоих дендримеров наблюдается экспоненциальный рост. Данные результаты качественно согласуются с данными компьютерного моделирования (напомним, что увеличение обратной температуры T^{-1} соответствует увеличению ω).

3.3.1.3 Сопоставление экспериментальных данных с результатами компьютерного моделирования

Используемая полноатомная модель позволяет сравнить не только ориентационную подвижность сегментов, но и непосредственно переориентацию векторов $r_{\rm HH}$ CH₂, проявляющуюся в ЯМР релаксации, при различных температурах.

Для прямого сравнения данных компьютерного моделирования и ЯМР эксперимента было проведено моделирование лизиновых дендримеров с G = 3 и 5 при пяти различных температурах **T** = 283, 300, 323, 343, 363**K**. Параметры моделирования подробно описаны в разделе 3.2.2.

Полученные из данных моделирования функции P_2 для единичных векторов $r_{\rm HH}$ (см. r_{HH} вектор на рис. 3.25) для внутренних и концевых сегментов приведены на рис. 3.27. Далее, по аналогии с предыдущими функциями P_2 был проведен численный расчет для получения частотных зависимостей $[1/T_{1\rm H}]$ с использованием формул (3.18), (3.22) и (3.30). Рассчитанные частотные зависимости $[1/T_{1\rm H}]$ при различных температурах приведены на рис. 3.28. Частота, на которой проводились экспериментальные измерения ($\omega_0 = 8\pi * 10^8$ рад/с), отмечена вертикальной пунктирной линией. Значение в точках пересечения данной линии и кривых соответствует измеряемой величие $[1/T_{1\rm H}]$ при данной температуре.



Рисунок 3.25. Химическая структура внутренних (а) и концевых сегментов (б) лизинового дендримера. Зелеными кругами отмечены точки ветвления. Черные стрелки соответствуют направлению единичных векторов r_{HH} и r_{CH} для CH_2 , группы, для которой получены температурные зависимости ЯМР релаксации; красные стрелки указывают направления единичных векторов r_{CC} и r_{CN} , направленным вдоль связей C-C и C-N; синими стрелками обозначен единичный вектор r_s , соответствующий длинному спейсеру



Рисунок 3.26. Температурная зависимость 1/T_{1H} для концевых и внутренних *CH*₂ групп. Результаты ЯМР эксперимента и компьютерного моделирования.

Для прямого сравнения данных эксперимента и компьютерного необходимо A_0 (см. моделирования знать величину Уp. (3.20)).Использование значения A_{0} рассчитанного по формуле (3.20), приводит к значительной разнице результатами моделирования между И экспериментальными данными. Это типичная ситуация для дендримеров (см., например, [212, 340, 341]), так как в уравнении (3.20) используются квантово-химические параметры, такие как расстояние между атомами водорода (l_{HH}) или длина С-Н связи (l_{CH}) , которые в конкретном эксперименте могут отличаться от табличных значений. По этой причине значение A_0 использовалось в качестве подгоночного параметра и калибровалось в точке 300 К, т.е. в этой точке предполагалось совпадение рассчитанных экспериментальных значений $1/T_{1H}$. Значения И и $A_0 = 0,51 * 10^{10} \text{ c}^{-2}$ $A_0 = 0.36 \times 10^{10} \text{ c}^{-2}$ получены ДЛЯ CH_2 групп, принадлежащих к внутренним и концевым сегментам.

Как видно из рисунка 3.26 значения $1/T_{1H}$, рассчитанные из данных компьютерного моделирования, достаточно хорошо количественно согласуются с данными эксперимента. Как и в экспериментальных данных, для концевых сегментов наблюдается экспоненциальный рост с понижением внутренних сегментов наблюдается область температуры. В случае дисперсии (т.е. области максимума $1/T_{1H}$). Максимум $1/T_{1H}$ для внутренних групп дендримера с G = 5 наблюдается при более высоких температурах по сравнению с G = 3.



Рисунок 3.27. Временные зависимости функции P_2 векторов r_{HH} (сплошные линии), r_{CH} (штриховые линии) и r_{tr} (пунктирные линии) для концевых (a, b) и внутренних (б, c) CH_2 групп лизинового дендримера при различных температурах. Маркировку векторов см. на рис. 3.26. Результаты компьютерного моделирования при различных температурах.

3.3.1.4 Сопоставление частотных зависимостей [1/T_{1H}], полученных для сегментов лизинового дендримера и для СН₂ групп

Следует отметить, что наблюдается качественное согласие между частотными зависимостями $[1/T_{1H}]$ для выделенного сегмента и для ЯМР активных CH₂ групп. Однако положения максимумов для CH₂ групп находятся в области более низких частот, чем для сегмента (см. рисунки 3.22 и 3.28). Поэтому важно ответить на вопрос, как соотносятся теоретические предсказания, сделанные на основе ориентационной подвижности сегмента дендримера, с экспериментальными данными для конкретной CH₂ группы.



Рисунок 3.28. Частотная зависимость $1/T_{1H}$ для CH_2 групп из внутренних и концевых групп лизинового дендримеров с G = 3 и 5. Результаты компьютерного моделирования.

Для этого была рассмотрена ориентационная подвижность при различных масштабах в лизиновом дендримере. При рассмотрении функции P_2 для векторов r_{HH} и r_{CH} из наблюдаемой CH₂ выяснилось, что эти функции совпадают (рис. 3.27) и соответствуют векторному произведению векторов r_{CC} и r_{CN} , которые направлены вдоль сегмента (маркировку векторов см. рисунке 3.25). Следовательно, ориентационная подвижность как r_{HH} вектора, наблюдаемого в $[1/T_{1H}]$, так и r_{CH} вектора, наблюдаемого в $[1/T_{1C}]$, вектора, соответствует переориентации ортогонального продольному направлению сегмента. Для иллюстрации данного факта на рис. 3.29 приведены частотные зависимости функций $[1/T_{1H}]$ для векторов r_s , r_{CC} и r_{HH} при 300 К (маркировку векторов см. на рис. 3.25). Из рис. 3.29 видно, что как для внутренних, так и для концевых сегментов функция $[1/T_{1H}]$ для С-С связи (r_{CC}) аналогична зависимости $[1/T_{1H}]$ для вектора, направленного вдоль сегмента (r_s). В то же время частотные зависимости [$1/T_{1H}$] для r_{HH} смещены в область высоких частот, что свидетельствует 0 более быстрой переориентации данного вектора. Тот факт, что в полимерных системах поперечная релаксация значительно быстрее, чем продольная, был открыт довольно давно (см., например, [342]). Однако важно, что разница в подвижности сегмента лизинового дендримера и ЯМР активной группы связана только с этим результатом, а не с другими возможными механизмами. Также важно отметить, что ЯМР релаксация на ¹Н и на ¹³С в наблюдаемой CH₂ группе будет определяться одними и теми же процессами (т.е. одной функцией спектральной плотности $J(\omega)$) как это и предполагается в теории (см. Ур. (3.18)-(3.19)).

3.3.1.5 Значения 1/*T*_{1H} при 300К и фиксированной частоте для различных частей дендримера

Последний важный вопрос, который следует обсудить, - это применимость традиционного подхода для оценки подвижности в разных частях дендримера (или одних и тех же сегментов, но в различных дендримерах) с помощью измерения одной точки $1/T_1$ (т.е. при ω = const и **T** = const). Как правило, измерения проводят при комнатной температуре **T** = 300 К. В этом подходе меньшее значение $1/T_1$ соответствует большей подвижности группы (смотри, например, работы [139, 144, 210, 237]). Такая интерпретация базируется на том, что измеряемые точки для всех групп

находятся по левую сторону максимума зависимости $1/T_1$ от обратной температуры. Для линейных цепочек и многих полимерных соединений в растворе данное условие всегда выполняется. Однако, как это было показано в работе [246] на примере полиарилэфирных дендримеров, использование традиционного подхода может давать неправильную интерпретацию. Этот вывод подтверждается нашими исследованиями. Например, точки $1/T_{1H}$ при **T** = 300 K для внутренних групп находятся уже по левую сторону максимума (см. рис. 3.26). Поэтому важно установить, при каких частотах традиционное соотношение будет давать правильные результаты. Данные компьютерного моделирования и значения A_0 , калиброванные по экспериментальным данным, позволяют рассчитать значения $1/T_{1H}$ для других частот ЯМР спектрометра. Для примера на рис. 3.30 приведены температурные зависимости $1/T_{1H}$ при $\omega_H/2\pi = 100$, 1000 и 1600 МГц.



Рисунок 3.29. Частотная зависимость функции $[1/T_{1H}]$ P_2 для различных векторов из внутренних и концевых сегментов для лизинового дендримера с $G = 3 \ u \ 5 \ npu \ 300 \ K.$

В принципе, качественное сравнение подвижности внутренних и концевых групп в одном и том же лизиновом дендримере с помощью $1/T_{1H}$

можно проводить на частотах до 1000 МГц. На рис. 3.31 представлено соотношение $(1/T_{1H}^{ter})/(1/T_{1H}^{inn})$ для различных частот, рассчитанных при **T** = 300 К. Видно, что это отношение превышает единицу на низких частотах и меньше единицы при частотах выше 1000 МГц. Этот результат обусловлен тем, что наблюдается большая разница в ориентационной подвижности внутренних и концевых групп из-за большого параметра жесткости на изгиб для внутренних сегментов в лизиновом дендримере. Однако частота, при которой традиционный подход дает правильную интрепритацию, будет меньше, чем 400 МГц, если появится возможность рассматривать значения $1/T_{1H}$ для групп из различных внутренних генераций. Этот результат можно ожидать в связи с характером поведения частотных зависимостей [$1/T_{1H}$] для сегментов данного дендримера (см. рис. 3.22).

Итак, чтобы использовать традиционное соотношение для оценки подвижности в дендримере, необходимо использовать ЯМР спектрометр с частотой. пониженной Однако понижение частоты ω_H приводит К ухудшению разрешения спектрометра, что может сказаться на возможности (следовательно, различать линии И измерять характеристики), ИХ относящиеся к различным генерациям дендримера. Эту трудность можно обойти с помощью измерения ЯМР релаксации для ¹³С, так как частота для ядер углерода в четыре раза ниже, т.е. $\omega_H/\omega_C \approx 4$.



Рисунок 3.30. Зависимость $1/T_{1H}$ от обратной температуры для внутренних и концевых CH_2 групп лизинового дендримера при различных частотах $\omega_H / 2\pi = 100$, 1000 и 1600 Мгц. Результаты компьютерного моделирования.



Рисунок 3.31. Отношение $(1/T_{1H}^{ter})/(1/T_{1H}^{inn})$ при T = 300 K при различных частотах спектрометра.

В то же время расстояние между линиями в спектре ¹³С существенно больше, что позволяет распознавать линии для различных групп дендримера при пониженном разрешение прибора. Напомним, что, как было установлено ранее, ЯМР релаксация на ядрах ¹Н и 13С определяется одними и теми же процессами (см. рис. 3.27), следовательно, и все выводы, сделанные для лизинового дендримера относительно $1/T_{1H}$, справедливы для $1/T_{1C}$.

3.3.2 Карбосилановые дендримеры

Были проведены экспериментальные измерения спин-решеточной релаксации карбосилановых дендримеров с концевыми мезогенными группами. Для исследования использовались карбосилановые дендримеры G = 2-4 с этил-(s)-лактат-содержащими бифенилбензонатными концевыми группами, присоединенными с помощью -(CH₂)₁₁- спейсера, и дендример 5ой генерации с цианбифенильными концевыми группами (рис. 3.32.б-в), соединенными с дендримером укороченным спейсером -(CH₂)₅- (рис. 3.32.а-б и г). Исследование именно этих дендримеров обусловлено тем, что данные принимать конформацию макромолекулы могут с пониженной концентрацией сегментов дендримера во внутренней части макромолекулы (т.е. конформация с "полым" ядром). Результаты этих исследований будут подробно изложены в Главе 4.

Синтез исследуемых образцов описан в работах [343-344]. Исследуемые образцы представляли собой раствор дейтерированного хлороформа (CDCl₃) с 2-3 масс. % дендримера. Температурный диапазон исследования (320 К – 225 К) был ограничен температурами кипения и замерзания растворителя. Методика ЯМР эксперимента для лизиновых дендримеров была аналогична, описанной в разделе 3.3.1.

Температурные зависимости $1/T_{1H}$ были получены для Si-CH₂ группы, которая в основном соответствует внутренним сегментам (~80%). На рис. 3.32 данная группа отмечена красным цветом. В качестве CH₂ группы, принадлежащей к внутренним сегментам, удобнее всего было использовать γ -группу спейсера, соединяющего дендример и мезогенную группу (см. рис. 3.32, на котором данная группа отмечена синим цветом).

На рис. 3.33 приведены результаты измерений для внутренних и концевых групп. Температурная зависимость $1/T_{1H}$ для CH₂ из концевых сегментов имеет схожее поведение для всех исследованных образцов. Более того, амплитуда и положение максимумов $1/T_{1H}$ практически совпадают.

В случае CH_2 групп из внутренних сегментов дендримера наблюдается смещение максимума $1/T_{1H}$ в область высоких температур (что соответствует низким частотам) с ростом числа генераций в дендримере. При этом амплитуда максимума уменьшается. Также наблюдается разница между положениями максимумов для групп из внутренних и концевых сегментов.

Такая зависимость от *G* наиболее близка к результатам, полученным для вязкоупругой модели жесткоцепного дендримера, так как в случае гибкоцепного дендримера положения максимумов для внутренних и концевых сегментов совпадают (как в аналитической теории, так и в результатах, полученных из компьютерного моделирования). Результаты, полученные для жесткоцепной вязкоупругой модели дендримера, полностью согласуются с экспериментальными данными для карбосилановых дендримеров.

Как известно, карбосилановый дендример является более "гибкой" структурой, чем ПАМАМ дендример или лизиновый дендример. Это вызвано тем, что в качестве узлового атома используется Si, который позволяет сегментам вращаться с преодолением более низкого барьера внутреннего вращения по сравнению с атомами N или C. Однако даже в этом случае экспериментальные данные для данного дендримера описываются жесткоцепной моделью дендримера. Аналогичные экспериментальные подтверждения, что древовидная структура ведет себя как жесткоцепной получены и для других типов ППИ полимер, были дендримеров: дендримеров с G = 2,4,5 [212] и полиарилэфирных дендримеров [246, 345]. По всей видимости, все существующие дендримеры являются жесткоцепными макромолекулами благодаря своей древовидной структуре. Следовательно, изучения свойств для динамических дендримеров необходимо всегда учитывать наличие жесткости на изгиб.

Важно отметить, что выводы теории были напрямую подтверждены экспериментальными данными для полиарилэфирных дендримеров [246], химическая структура которых позволяет исследовать температурные зависимости $1/T_{1H}$ для групп из различных генераций. Более того, вывод о том, что ориентационная подвижность групп уменьшается от периферии к ядру дендримера, был использован для разработки метода поэтапной фильтрации линий, соотвествующих группам из разных генераций, в ЯМР спектре [345]. Этот метод позволяет поэтапно удалять линии в ЯМР спектре, начиная с линий групп из ядра дендримера и заканчивая линиями для концевых сегментов. Данный результат, несомненно, упростит процесс линий ЯМР идентификации В спектре дендримеров позволит И дополнительно подтверждать их химическую структуру.

172



(B)



(г)



Рисунок 3.32. Структура карбосилановых дендримеров (а)-(б) и присоединенных концевых групп (в)-(г).



Рисунок 3.33. *Температурная зависимость* 1/*T*_{1H} для концевых (*a*) и внутренних (б) групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе была построена теория ориентационной подвижности дендримера С использованием результатов аналитической теории, ЯМР компьютерного моделирования u эксперимента. Исследования проводились для двух типов дендримеров: гибкоцепного и жесткоцепного. Построение теории базировалось на развитии аналитической теории с вязкоупругой модели. Выводы аналитической теории использованием использовались для обработки данных компьютерного моделирования. Далее результаты развитой теории сравнивались с экспериментальными данными по ЯМР релаксации.

Результаты Главы 2, в которой были найдены нормальные моды и релаксационный спектр дендримера, в данной главе позволили получить временные зависимости автокорреляционных функций P₁ для выделенного сегмента макромолекулы. Для обоих типов дендримеров было установлено, что ориентационная подвижность в рамках используемой вязкоупругой модели определяется структурной удаленностью выделенного сегмента от периферии и не зависит от числа генераций в дендримере. В случае гибкоцепного дендримера удается аппроксимировать временные зависимости функции P₁ с помощью простого аналитического выражения, которое определяется вкладами только двух процессов: (1) локальной мелкомасштабной подвижностью внутри макромолекулы (которая соответствует временам релаксации внутреннего спектра и слабо зависит от числа генераций в дендримере и положения выделенного сегмента) и (2) пульсационным процессом ветви/субветви дендримера, которая начинается с выделенного сегмента. В случае жесткоцепного дендримера наибольшими вкладами обладают аналогичные процессы, однако простое выражение, описывающее функции P_1 , получить не удается.

Результаты аналитической теории позволили обработать временные зависимости функций P₁, полученных из данных компьютерного моделирования для гибкоцепного дендримера. Было установлено, что выводы аналитической теории справедливы для описания подвижности выделенного сегмента внутри дендримера. Однако для полного описания необходимо отдельно учитывать вклад третьего процесса: (3) вращения дендримера как целого, который минимален для концевых сегментов и максимален для сегментов в ядре макромолекулы.

Важным практическим является проявление аспектом ориентационной подвижности сегментов макромолекулы в ЯМР эксперименте. Анализ теоретических данных (аналитической теории и компьютерного моделирования) показал, что наблюдается два принципиально различных типа частотной зависимости скорости спин- $(1/T_{1H})$ решеточной ЯМР релаксации от структурных параметров дендримера для гибкоцепной и жесткоцепной моделей дендримера. В случае гибкоцепной модели положение максимума 1/T_{1H} не зависит от размера *дендримера (G) или локализации сегмента в макромолекуле (m). Это вызвано* тем, что основной вклад в 1/T_{1H} дает первый процесс, соответствующий мелкомасштабным движениям. В жесткоцепном дендримере положение максимума 1/T_{1H} смещается в область низких частот (или высоких температур) с удалением выделенного сегмента от периферии (т.е. с увеличением т). Это связано с тем, что наличие жесткости на изгиб приводит к увеличению вклада пульсационного времени для ветви/субветви, которая начинается с выделенного сегмента. Пульсационный процесс с временем релаксации фактически соответствующим контролирует положение максимума 1/T_{1H}.

Сопоставление выводов теории с экспериментальными данными показало, что для описания ориентационной подвижности в дендримере подходит жесткоцепная модель. Как для карбосилановых дендримеров, так и для лизиновых дендримеров, наблюдалось различное положение максимума для ЯМР активных групп из внутренних и концевых сегментов. Также этот вывод согласуется с данными экспериментов, проведенных другими исследовательскими группами для различных типов дендримеров.

Таким образом, можно констатировать, что благодаря своей древовидной структуре, дендримеры являются жесткоцепными полимерами, и для корректного описания их динамических свойств необходимо учитывать жесткость на изгиб. С другой стороны, использование гибкоцепной модели дендримера позволяет установить процессы, проявляющиеся в ориентационной подвижности сегментов дендримера. Учет жесткости на изгиб приводит к перераспределению вкладов между процессами, но не меняет их физическую природу.

Также важным выводом данной главы является установление того факта, что ориентационные свойства, проявляющиеся в ЯМР релаксации, кардинально меняются при изменении положения ЯМР активной группы в дендримере. Для групп, находящихся в концевой генерации, значения $1/T_1$ практически не зависят от молекулярной массы макромолекулы, что характерно для высокомолекулярных линейных цепочек. В случае групп близких к ядру дендримера $1/T_1$ сильно зависит от молекулярной массы, что соединений. Таким характерно для низкомолекулярных образом, опровергается гипотеза о том, что значение скорости спин-решеточной релаксации для ЯМР активных групп в различных генерациях позволяет судить о наличии или отсутствии полой сердцевины в дендримерной макромолекуле.

Полученные выводы о различиях ориентационной подвижности групп во внутренних и концевых сегментах дендримера, проявляющихся в ЯМР релаксации, будут использоваться в **Главе 4** для анализа экспериментальных данных.

177

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛОЙ СЕРЦЕВИНЫ В МАКРОМОЛЕКУЛЕ ДЛЯ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ: ДЕНДРИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ

В данной главе рассматриваются дендримерные макромолекулы с модифицированными концевыми группами, которые способны образовывать пониженную концентрацию сегментов внутри дендримера (полую сердцевину). Исследования проводятся с помощью численных расчетов методом самосогласованного поля, атомистического компьютерного моделирования и ЯМР эксперимента.

Как уже упоминалось в подразделе 1.3.3, идея использования внутреннего пространства дендримеров впервые была предложена De Gennes Hervet [291]. Согласно теории, разработанной В этой И работе. внутримолекулярная концентрация сегментов в дендримере, растворенном в растворителе, возрастает от центра к периферии. Данная хорошем зависимость приводит к пониженной концентрации сегментов в центре дендримера, что приводит к формированию в дендримере системы полостей. Такую структуру принято называть дендримером с полой сердцевиной или ядром (hollow core). Для простоты пониженная концентрация сегментов внутри дендримеров будет называться полостью.

Однако дальнейшее компьютерное моделирование и теоретические исследования показали, что предсказание "полой сердцевины" для классического дендримера некорректно [207, 247, 268, 271, 284, 293-298]. Было обнаружено, что радиальное распределение плотности сегментов в дендримере состоит из трех частей. В узкой области близкой к центру макромолекулы плотность резко падает при удалении от центра. Далее следует широкая область квази-плато, где плотность практически постоянна, и на периферии дендримера плотность падает до нуля. Одним из наиболее важных факторов, отвечающим такой структуре дендримеров, является

178

широкое распространение концевых сегментов, которые расположены во всем объеме дендримера, в отличие от одного из основных модельных предположений работы [291], состоящем в локализации концевых сегментов на внешней границе дендримера. Важно отметить, что Zook и Pickett показали [297], что без этого ограничения оригинальная теория де De Gennes и Hervet приводит к правильным результатам, в которых профиль плотности сегментов уменьшается от центра к периферии.

Существуют две альтернативных интерпретаций широкого распространения концевых групп в дендримере (эффекта бэк-фолдинга). В соответствии с первым это происходит за счет того, что концевые сегменты "загибаются" внутрь дендримера [268, 284]. Вторая точка зрения состоит в том, что широкое распределение концевых групп вызвано различной степенью растяжения отдельных ветвей дендримера [297, 299].

В итоге, было установлено, что в классическом дендримере полое ядро не образуется. Подробно этот вопрос был рассмотрен в **Главе 1** (см. раздел 1.3.3). Путь к получению структуры с системой полостей в сердцевине состоит в использовании дендримеров с химически модифицированными концевыми сегментами. Идея химической модификации концевых сегментов является естественной для дендримеров из-за большого числа доступных концевых групп, которые могут быть модифицированы на последней стадии синтеза. В данной главе будет показано, что модификация дендримера с помощью олигомерного спейсера, который отличается по своим лиофобным свойствам от внутренних сегментов, позволяет дендримерной макромолекуле находиться в конформации с полым ядром.

Целью данной главы является демонстрация возможности образования структуры с полым ядром, которая была предложена De Gennes и Hervet, но до настоящего времени не наблюдалась теоретически или в данных компьютерного моделирования. Для этого в разделе 4.1 был рассмотрен звездообразный дендример пятой генерации, у которого модифицированы концевые сегменты с помощью олигомерных спейсеров, обладающих другими физико-химическими свойствами по отношению к внутренним В 4.2 сегментам. разделе представлены результаты молекулярнодинамического моделирования карбосиланового дендримера пятой генерации с концевыми мезогенными группами. Данный дендример аналогичен структуре, рассмотренной в разделе 4.1. В разделе 4.3 описаны результаты ЯМР эксперимента карбосиланового дендримера, который был рассмотрен в разделе 4.2.

4.1 Теория на основе метода самосогласованного поля

4.1.1. Описание модели

Для равновесных свойств изучения дендримера используется численный метод самосогласованного поля, разработанный Scheutjens и Fleer (SF-SCF). Метод SF-SCF использует решетку, тип которой определяется симметрией рассматриваемой задачи. В случае сферически-симметричного дендримера, естественным выбором является вариант одномерной (или одноградиентной) сферической решетки, где узлы решетки расположены в сферических слоях, каждый слой связан с радиальной координатой r. В пределах слоя, т.е. вдоль угловых координат φ и θ , применяется приближение среднего поля. Это означает, что объемные доли мономерных компонент и самосогласованного потенциала постоянны в пределах слоя и колебания этих величин в φ и θ игнорируются. Детальное описание метода SF-SCF опубликовано в работе [346]. Также детали вычислений SF-SCF в конкретном случае (полимеров с разветвленной топологией) описаны, например, в работах [347-349]. Расчеты методом самосогласованного поля были выполнены с помощью программы SFBox, разработанной в Wageningen Uviversity.

Используется гибкоцепная модель дендримера, в которой мономерные звенья дендримера свободно сочленены между собой. Рассматривается дендример пятой генерации (G = 5), состоящий из $F_c = 4$ регулярно

¹⁸⁰
разветвленных одинаковых ветвей (поколения считаются, так что G = 1 соответствует полимерной звезде с F_c лучами), присоединенных через корневой спейсер к центральному узлу. Количество сегментов, исходящих из каждого узла ветвления (за исключением центрального узла) равно F = 3, т.е. функциональность узлов равна трем.

Предполагалось, что сегменты между узлами ветвлениями одинаковые и состоят из $l_s = 4$ мономерных звеньев. Исключением являлись только концевые сегменты, которые содержат дополнительный линейный привесок, состоящий из 20 концевых мономерных звеньев, $l_{end} = 20$. Таким образом, в результате, каждый концевой спейсер содержит (l_s+l_{end}) звеньев. Структура дендримера схематически показана на рис. 4.1. Кроме того, были рассмотрены дендримеры с $l_{end} = 5$ и 10 для G = 5 и с G = 4 и 6 для $l_{end} = 20$.

С помощью данного метода было теоретически исследовано влияние качества растворителя И взаимной несовместимости компонентов дендримера на формирование полости внутри макромолекулы. Дендример растворен в селективном растворителе, который, как предполагается, в большинстве случаев, атермический для внутренних мономеров (это соответствует параметру взаимодействия Flory-Huggins [350] $\chi_{inn} = 0$), если не указано иное. В то время как для концевых сегментов его качество является переменной величиной и характеризуется параметром взаимодействия γ_{end} . Несовместимость концевых и внутренних сегментов выражается через соответствующие параметры взаимодействия для этих сегментов χ_{seg} . Параметры рассмотренных дендримеров представлены в табл. 4.1



Рисунок 4.1. Схематический рисунок модифицированного дендримера, рассмотренного в данном разделе. Внутренние и концевые звенья маркированы черным и красным цветом, соответственно.

Таблица 4.1. Параметры рассматриваемых дендримерных структур и соответствующий номер рисунка.

Номер	G	l_s	l _{end}	Число	Число
рисунка				внутренних	концевых
				мономерных	мономерных
				звеньев	звеньев
4.2 - 4.7	5	4	20	496	1280
4.8 a,b	5	4	15	496	960
4.8 c,d	5	4	10	496	640
4.9 a,b	4	4	20	240	640
4.9 c,d	6	4	20	1008	2560

4.1.2. Результаты и обсуждение

4.1.2.1. Влияние селективности растворителя на конформацию дендримера

Учитывая, что форма дендримерной макромолекулы близка к сферической, для исследования конформации дендримера в целом принято использовать радиальную функцию распределения плотности дендримера $\rho(r)$ в соответствии с формулой (4.1)

$$\rho(r) = \frac{\langle m(r) \rangle}{V(r)} , \qquad (4.1)$$

где $\rho(r)$ – средняя плотность в сферическом слое на расстоянии r от центра масс, $\langle m(r) \rangle$ – средняя суммарная масса звеньев в слое объемом V(r).

Для рассмотрения был выбран дендример, который описывается с помощью следующего набора топологических параметров: G = 5, $l_s = 4$ и $l_{end} = 20$ (см. схематическое изображение дендримера на рис. 4.1).

В начале рассмотрен простейший случай, когда особые взаимодействия между концевыми и внутренними частями отсутствуют ($\chi_{seg} = 0$) и дендример погружен в неселективный растворитель ($\chi_{inn} = \chi_{end}$). В этом случае радиальная плотность профиля дендримера (рис. 4.2а) и концевых сегментов (рис. 4.2б) показывает, что одновременное ухудшение качества растворителя для внутренних и концевых мономеров приводит к коллапсу дендримера в целом, со значительным уменьшением размера дендримера. В результате радиус инерции, R_g , для дендримера уменьшается с увеличением χ_{end} (рис. 3а). При $\chi_{end} \ge 1.5$ плотность дендримера близка к 1 (см. рис. 4.2б и 4.2в) и внутренняя область дендримера занята сегментами, а максимальная концентрация концевых звеньев достигается на периферии.



Рисунок 4.2. Профиль радиальной плотности всех (а), концевых (б) и внутренних (в) сегментов в дендримере, погруженных в неселективный растворитель ($\chi_{inn} = \chi_{end}$), при различной величине качества растворителя для всех сегментов дендримера. G = 5, $l_{sp} = 4$, $l_{end} = 20$, $\chi_{seg} = 0$.



Рисунок 4.3. *Радиус инерции дендримера в неселективном (черный квадрат)* и селективном (красный полый круг) растворителе как функция χ_{end} (a) и χ_{seg} (b).

Несколько иная картина наблюдается в селективном растворителе, который является термодинамически плохим для концевых сегментов, но хорошим для внутренних блоков ($\chi_{inn} = 0$ и сохраняется фиксированной), см. рис. 4. В этом случае увеличение χ_{end} также приводит к коллапсу дендримера в целом со значительным уменьшением размера дендримера (см рис. 4.3а и Однако наблюдается существенное различие 4.4a). В распределении селективном растворителе концевых сегментов В ПО сравнению С неселективным растворителем. В неселективном растворителе концевые преимущественно расположены на периферии сегменты дендримера (рис 4.26). В то время как в селективном растворителе они более или менее равномерно распределены в объеме дендримера (рис. 4.46). Это согласуется с изменениями в распределении внутренних мономеров: в неселективном растворителе - это убывающая функция от r с максимальным значением в центре дендримера, в то время как в селективном растворителе, распределение становится бимодальным. В дополнение к максимуму в ядре дендримера появляется новый максимум на периферии макромолекулы.



Рисунок 4.4. Радиальный профиль плотности всех (а), концевых (б) и внутренних (в) сегментов дендримера погруженных в селективный растворитель ($\chi_{inn} \neq \chi_{end}$) при различном качестве растворителя для концевых сегментов χ_{end} . G = 5, $l_{sp} = 4$, $l_{end} = 20$, $\chi_{seg} = 0$.

Первый максимум обусловлен связанностью внутренних сегментов с центральным узлом, который находится в центре масс системы (и в этом смысле этот максимум является неизбежным). Второй максимум связан с "желанием" системы сформировать защитную оболочку из солвофильных мономерных звеньев (напомним, что $\chi_{inn} = 0$) внутренних OT ядра макромолекулы, наполненного сольвофобными концевыми сегментами. Таким образом, концевые сегменты становятся экранированными от контакта с растворителем. Следовательно, селективность растворителя приводит к усилению эффекта бэк-фолдинга для дендримера. Интересно отметить, что при большом значении $\chi_{end} = 3$ и для концевых, и для внутренних сегментов профили радиальной плотности очень разные для неселективного и селективного растворителей, тогда как профили плотности для всего дендримера практически совпадают (рис. 4.5).



Рисунок 4.5. Профиль радиальной плотности для всех, концевых и внутренних сегментов дендримера, погруженного в неселективный (a) и селективный (b) растворители. G = 5, $l_{sp} = 4$, $l_{end} = 20$, $\chi_{seg} = 0$.

4.1.2.2. Роль несовместимости между внутренними и концевыми сегментами (сегрегационный эффект)

В приведенном выше подразделе было исследовано, как разница во взаимодействии с растворителем внутренних и концевых звеньев влияет на пространственную структуру дендримера. Предполагалось, что параметр Flory-Huggins для взаимодействия между внутренними и концевыми мономерными звеньями (χ_{seg}) равен нулю, что означает, что энергия "гетеро"-контакта ($\varepsilon_{inn,end}$) равна средней энергии двух "гомо" -контактов (*inn-inn* и *end-end*):

$$\varepsilon_{end,inn} = \left(\frac{\varepsilon_{end,end} + \varepsilon_{inn,inn}}{2}\right)$$
(4.2)

Поскольку теперь внутренние и концевые звенья химически отличаются, принимается во внимание их несовместимость и изучается ее влияние на конформацию дендримера.

Сначала рассматривается система для неселективного атермического растворителя, где χ_{inn} и χ_{end} фиксированы и равны 0, а χ_{seg} меняется. При увеличении χ_{seg} до $\chi_{seg} \approx 3$ в радиальном профиле плотности происходит уменьшение средней плотности и расширении области плато во внутренней части дендримера (рис. 4.6а). Также увеличивается размер дендримера (рис. 4.3б). Дальнейшее увеличение несовместимости приводит к появлению минимума в профиле радиальной плотности дендримера, соответствующего образованию полости во внутренней части дендримера (рис. 4.6а). С ростом плотность мономерных звеньев увеличивается, что приводит к Xseg увеличению и расширению полости. Данный эффект напрямую связан с распределением концевых сегментов (рис. 4.6б). При $\chi_{seg} = 0$ концевые группы распределены квази-равномерно по всему объему макромолекулы, тогда как при $\chi_{seg} = 3$ распределение имеет бимодальную форму: один максимум находится во внутренней области дендримера, второй максимум на периферии. При больших значениях χ_{seg} ($\chi_{seg} \ge 6$) положение этих максимумов не меняется, тогда как высота и интегральная интенсивность

максимумов, наоборот, существенно зависят от χ_{seg} . С увеличением χ_{seg} максимум на периферии макромолекулы становится доминирующим, т.е. концевые сегменты в основном концентрируются на периферии. Это приводит к формированию области с низкой плотностью сегментов в дендримерном центре, которое происходит при достаточно больших значениях Важно отметить, что, несмотря глобальную на Xseg. конформационную перестройку дендримера, размер макромолекулы не меняется. Радиус инерции (R_g) остается практически постоянным при $\chi_{seg} \ge 3$ (рис. 4.3б).



Рисунок 4.6. Профиль радиальной плотности дендримера (а, в) и концевых сегментов (б, г) при различных значениях $\chi_{end} = 0$ (а,б); 0.9 (в,г). G = 5, $l_{end} = 20$, $\chi_{inn} = 0$.

В случае селективного растворителя, когда растворитель является плохим для концевых сегментов, значение χ_{seg} , при котором происходит конформационная перестройка дендримера, значительно уменьшается (см. рис. 4.6в и 4.6г). Эффект увеличения χ_{seg} на профили плотности такой же, как для неселективного растворителя: рост значений χ_{seg} приводит к бимодальной функции распределения для концевых мономерных звеньев. Из рис. 4.6г видно, что в селективном растворителе бимодальное распределение наблюдается уже при $\chi_{seg} = 2$.

Для чтобы получить правильный того ответ вопрос на 0 преимущественной локализации концевых сегментов В дендримере, необходимо принимать во внимание, что размер сферического слоя в "одноградиентной" сферической решетке увеличивается пропорционально квадрату расстояния от центра дендримера и задается выражением (отметим, что ширина сферического слоя полагается равной 1)

$$V(r) = 4\left(r^2 - r + \frac{1}{3}\right)$$
(4.3)

Число мономерных звеньев в сферическом слое будет равно произведению ϕ ункций $V(r)\rho_{end}(r)$. Тогда вероятность нахождения концевого мономерного звена в слое *r* задается выражением:

$$P_{End}(r) = \frac{V(r)\rho_{End}(r)}{\int\limits_{0}^{+\infty} V(r)\rho_{End}(r)dr}$$
(4.4)

Функция P_{End} показана на рис. 4.7, из которого видно, что даже для $\chi_{seg} = 2$ только небольшое количество концевых звеньев проникает внутрь дендримера. Большинство концевых звеньев локализовано на периферии.



Рисунок 4.7. Функция распределения концевых звеньев для дендримера с G = 5, $l_{end} = 20$, $\chi_{inn} = 0$.

Отметим, что зависимость радиуса инерции R_g от χ_{seg} имеет одинаковую форму как для селективного, так и для неселективного растворителя (рис. 4.3б): R_g растет с увеличением χ_{seg} при небольших значениях $\chi_{seg} \leq 3$, но затем практически не меняется при $\chi_{seg} > 3$. Разница в значении χ_{end} задает смещение кривой в область меньших значений R_g при больших χ_{end} .

Итак, было установлено, что в дендримере с модифицированными концевыми сегментами, отличающимися по своим физико-химическим свойствам, может образовываться полая сердцевина в случае наличия несовместимости между внутренними и концевыми сегментами. Также эффект можно улучшить при использовании селективного растворителя, качество которого хуже для концевых сегментов по сравнению с внутренними сегментами.

191

Далее будет рассмотрено влияние топологических параметров (l_{end} и G) на образование полости внутри дендримера. Для этого за основу будут приниматься параметры, при которых полое ядро образуется с меньшим значением χ_{seg} .

4.1.2.3. Влияние топологических параметров на образование полости в дендримере

Представляет интерес исследование влияния топологических факторов (l_{end} и G) на образование конформации дендримера с полым ядром. Отправной точкой для изучения была система, в которой конформационный переход от плотного к полому ядру происходил при минимальных значениях χ_{seg} : $\chi_{inn} = 0$, $\chi_{end} = 0.9$, G = 5 и $l_{end} = 20$

На рис. 4.8 представлены профили радиальной плотности дендримера и концевых сегментов при различной длине концевых сегментов. Неудивительно, что с уменьшением l_{end} , формирование полости происходит при большем значении χ_{seg} , т.е. в случае короткого сегмента необходима более высокая степень несовместимости для того, чтобы "вытеснить" их к периферии. Этот результат согласуется с общей теорией макроскопической сегрегации в смесях полимеров и микрофазной сегрегации в расплавах блок-сополимеров, например, см. [351-354].

Влияние числа генераций дендримера на исследуемый эффект можно оценить сравнивая рис. 4.9 где представлены профили радиальной плотности для дендримеров с $l_{end} = 20$ и G = 4 и 6 и рис. 4.6г-д, где показаны ρ_D и ρ_{End} для $l_{end} = 20$ и G = 5.



Рисунок 4.8. Профили радиальной плотности дендримера (а,в) и концевых сегментов (б,г) при G = 5 при различных длинах концевой цепочки: $l_{end} = 15$ (а,б) и 10 (в,г)

Как можно видеть из рисунков, в случае G = 4 формирование полости происходит при меньших значениях χ_{seg} чем для G = 5. Однако это приводит к заметному уменьшению размера полости и слабому уменьшению разницы в значениях плотности между плотной и полой сердцевиной дендримера. Также уменьшение размера дендримера приводит к отсутствию бимодального распределения концевых групп.

В случае большего числа генераций (G=6) размер полости

193

увеличивается. В то же время значение χ_{seg} , при котором начинается конформационный переход, возрастает.



Рисунок 4.9. Профили радиальной плотности дендримера (а,в) и концевых сегментов (б,г) при $l_{end} = 20$ при различном числе генераций в дендримере: G = 4 (a,б) и 6 (в,г)

Таким образом, можно констатировать, что наиболее перспективной структурой, в которой можно наблюдать конформационный переход от плотного к полому ядру, является дендример с G = 5 и с соотношением длин концевого и внутреннего сегментов не менее $(l_{end}/l_s) = 5$. Также необходима достаточная несовместимость концевых и внутренних сегментов. Таким

параметрам соответствует карбосилановый дендример пятой генерации с цианбифенильными концевыми группами, присоединенными к дендримеру коротким алифатическим спейсером. Во-первых, концевой сегмент является полярным (5.2 Дб) в отличие от неполярного внутреннего сегмента, что позволяет ожидать несовместимость этих сегментов. Наличие жесткой концевой группы должно приводить к улучшению параметров системы для наблюдения данного эффекта В компьютерном моделировании ИЛИ экспериментально. Хорошо известно, что увеличение жесткости цепи имеет два основных эффекта, влияющих на фазовое поведение полимерных систем: (i) эффективного увеличения несовместимости (гибкоцепных И жесткоцепных) компонентов полимерных систем (смеси гомополимера, блоксополимер расплава) [355-356] и (ii) сужения области фазовых переходов (как для адсорбции полимера [357], так и для перехода клубок-глобула [358]). Более того, эффективно χ_{seg} может увеличиться в данной системе за счет массивности концевых групп. Как было экспериментально установлено для карбосилановых дендримеров с различными концевыми мезогенными группами [233-234], массивные концевые группы не проникают внутрь дендримера, по крайней мере, при комнатной температуре. Также было показано в этих работах, что в сильноразбавленном растворе в хлороформе эти дендримеры не образуют жидкокристаллической фазы, и, следовательно, не влияют на систему специфическим образом. Поэтому такая система подходит для изучения эффекта образования полости в дендримере и далее будет исследоваться с помощью компьютерного моделирования (раздел 4.2) и ЯМР эксперимента (раздел 4.3). Для варьирования степени несовместимости концевых и внутренних сегментов будет использоваться изменение температуры, так как $\chi \sim (1/k_B T)$.

4.2 Молекулярно-динамическое моделирование карбосиланового дендримера с цианбифенильными концевыми группами

4.2.1. Модель дендримера и методика моделирования

Расчеты проводились для карбосиланового дендримера пятой генерации цианбифенильными 64 с концевыми группами (всего группы), прикрепленными к дендримеру с помощью коротких алифатических спейсеров (-CH₂-)₅. Структурная формула исследуемого дендримера изображена на рис. 4.10. Данный дендример рассматривался в ячейке с 6849 молекулами CHCl₃ при постоянном давлении (P = 1 атм). Такие условия соответствуют сильноразбавленному раствору карбосиланового дендримера в хлороформе.

Для моделирования использовалось силовое поле GAFF [359] и модели "объединенных атомов" для групп CH, CH₂ и CH₃. Потенциальная энергия U определяется как сумма энергий всех валентных связей Ubond, валентных Uangl И ротационных $U_{\rm rot}$ углов, a также Ван-дер-Ваальсовых $U_{\rm VW}$ И электростатических U_O взаимодействий. Параметры этих взаимодействий были уточнены в соответствии с работами [360-361] и приведены в таблицах 4.2-4.4, а соответствующие обозначения атомов и атомных групп приведены на рис. 4.10в. Атомы хлороформа также моделировались "объединенными атомами" СН и Сl3, которые соответствовали группам С-Н и Cl₃. Заряды на молекулах растворителя и на атомах цианбифенильных групп были выбраны таким образом, чтобы их суммарный заряд был равен нулю, а дипольные моменты – 1.2 Дб и 5.2 Дб, соответственно.

Моделирование проводилось в интервале температур 213 К – 323 К с интервалом 10 К для каждой температуры в отдельности. Выбор интервала температур был обусловлен тем, что температура кристаллизации хлороформа равна 209.5 К, а кипения – 334.2 К.

Для моделирования ансамбля с постоянным числом частиц *N*, давлением *P* и температурой *T* (NPT ансамбль) использовался метод Берендсена [362-

363], при этом были приняты специальные меры, чтобы предотвратить возникновение поступательного и вращательного моментов в системе. При моделировании использовались переодические граничные условия. Вычисления проводились с помощью модифицированной программы ПУМА [364]. Шаг схемы интегрирования был равен 1 фс, протяженность численного эксперимента после установления равновесия не менее 4.5 нс для каждой температуры. Для иллюстрации на рис. 4.12 приведены мгновенные конфигурации исследуемого дендримера при температурах 213К и 323 К.

Таблица 4.2. Используемые при моделировании массы и кулоновские заряды атомов, а также параметры Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, которое рассчитывалось по формуле $U_{VW}(r_{ij}) = \varepsilon_{ij} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \cdot \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right], \ 2 \partial e \ r_{ij} - 2 \cdot \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6}$

рисстояние	межоу	итомами	l	и	J,	O _{ij} –	- 0.5 (0	J_i	O_j ,	u	e _{ij} -	$-(\varepsilon_i,\varepsilon_j)$	i
Расшифровк	а использ	зуемых обоз	зна	чен	ŧий	атол	мов пр	иведе	ена н	a pi	ıc. 4	2.10.	

	<i>m</i> , a.e.	q_i , e	<i>є</i> і, ккал/мол	σ_i , HM
C2	14.0	-0.177	0.120	0.3804
C3	15.0	-0.177	0.150	0.4000
С	12.0	0.702	0.120	0.3700
CA	12.0	0.000	0.200	0.3700
Cn	12.0	0.279	0.148	0.4060
Ср	12.0	0.000	0.148	0.4060
Cz	12.0	-0.012	0.148	0.4060
Si	28.0	0.708	0.040	0.4270
Ο	16.0	-0.531	0.228	0.3210
OS	16.0	-0.450	0.200	0.3600
NT	14.0	-0.660	0.167	0.3930
C13	106.0	-0.678	0.300	0.5600
СН	13.0	0.678	0.090	0.3700

Таблица 4.3. Параметры потенциалов валентных связей и углов. Расшифровка используемых обозначений атомов приведена на рис. 4.10, "X" – любой атом.

	$U_{bond} = K_b \cdot (l - l_o)^2$	
	К _b , ккал/(моль·нм ²)	<i>l</i> ₀ , нм
C – O	540.0	0.1260
C - Os	400.0	0.1370
C - C2	283.0	0.1520
C2 - C2	260.0	0.1526
CA – CA	480.0	0.1390
CA – Cp	480.0	0.1390
CA – Cn	480.0	0.1390
Cp – Cp	323.0	0.1470
Cn - Cz	322.0	0.1470
Cz-NT	880.0	0.1158
Cn – Os	298.0	0.1330
C3 - C2	260.0	0.1526
Si - C2	238.0	0.1809
Si - C3	238.0	0.1809
Si – Os	393.0	0.1665
Cl3 - CH	350.0	0.1700
	$U_{\text{bend}} = K_{\theta} \cdot (\theta - \theta_{\text{o}})^2$	
	$K_{ heta}$, ккал/(моль·рад ²)	θ₀, град
X—C2—X	60.00	109.50
X - CA - X	33.00	120.00
CA - Cp - CA	33.00	120.00
CA - Cp - Cp	37.00	120.00
Cn - Cz - NT	27.60	180.00
CA - Cn - Os	60.00	109.50
CA - Cn - Cz	52.16	120.00
0s-C-0	145.00	123.00
X = C = X	65.00	120.00
C3 = Si = C3	36.21	112.44
$C_3 - S_i - O_s$	23.02	109.82
$X _ Si _ X$	44 40	113 50
$\Lambda DI = \Lambda$	11.10	115.50
	47 10	113.07
C = Os = Cn X = Os = V	47.10	113.07
C = Os = Cn X = Os = X	47.10 10.30	113.07 137.63

Таблица 4.4. Параметры потенциалов ротационных углов $U_{rot}(\varphi) = K_{\varphi} [1 + \gamma \cos(n\varphi)]$. Расшифровка используемых обозначений атомов приведена на рис. 4.10.

	$K_{ m \phi}$, ккал/моль	n	γ
-C2-C2-	1.422	3	1
—C2—Si—	0.333	3	1
— Si — Os —	0.333	3	1
—C—Os—	2.250	4	-1
— Cn — Os —	1.800	4	-1
—CA—CA—	3.000	4	-1
—CA—Cp—	3.000	4	-1
—CA—Cn—	3.000	2	-1
—C—C2—	0.300	3	1
—Cn—Cz—	0.000	3	1
— Cp — Cp —	0.180	2	-1
1 1	0.384	4	1



Рисунок 4.10. Схематическая (a) u структурная формула (б) карбосиланового дендримера с концевыми цианбифенильными группами, и обозначения атомов концевой группы (в), которые использовались в таблицах 4.2-4 для описания параметров моделирования. Нумерация групп дендримера (1-7) на рис. 4.10б соответствует номерам линий в ¹Н ЯМР спектре, представленном на рис. 4.13.

ċз

ċз



Рисунок 4.11. *Мгновенные конфигурации рассматриваемого карбосиланового дендримера при температурах 323 К (а) и 213 К (б).*

4.2.2. Результаты и обсуждение

Расчет радиальной функции распределения плотности дендримера $\rho_D(r)$ проводился в соответствии с формулой (4.1). При этом предполагалось, что вся масса атома равномерно распределена внутри его Ван-дер-Ваальсового радиуса [295].

Расчеты показали, что при высоких температурах плотность сегментов внутри дендримера остается практически постоянной (рис. 4.12а). Такая структура соответствует плотной упаковке макромолекулы, при этом распределен равномерно по всему объему растворитель дендримера (рис. 4.12б). При понижении дендримере образуется температуры В свободный объем, который заполняется молекулами растворителя (рис. 4.12б). Плотность сегментов дендримера в дендримерной матрице снижается вплоть до 50% от плотной упаковки, наблюдаемой при высоких температурах (см. рис. 4.10а-б). Расчет среднего числа молекул растворителя, которые находятся внутри сферы радиусом 2 нм, отсчитываемой от центра масс дендримера, показал, что увеличение числа молекул растворителя внутри дендримерной матрицы при максимальной разнице температур составляет примерно 45 %.



Рисунок 4.12. Профиль радиальной функции распределения плотности атомов карбосиланового дендримера ρ_D (а) и молекул растворителя ρ_S (б) при различных значениях температуры T = 323 K (1), 293 K (2), 253 K (3), 213 K (4).

Также, как и в случае выводов теории, описанной в разделе 4.1, данный эффект напрямую связан c расположением концевых сегментов В макромолекуле (Рис. 4.13). При высоких температурах часть концевых сегментов проникает внутрь дендримерной матрицы (рис. 4.13а). Отметим, что внутри дендримера находятся не массивные мезогенные группы, а только алифатические спейсеры, которыми они соединены с дендримером. Однако чтобы ЭТОГО оказывается достаточно, приводить К стандартному равномерному распределению сегментов в макромолекуле. При понижении температуры все концевые сегменты концентрируются на периферии, что и приводит к образованию полости внутри дендримерной матрицы (рис. 4.13б). Причем, так же как в результатах, полученных методом SF-SCF, профили радиальной плотности концевых сегментом являются бимодальными. При понижении температуры, мода, находящаяся внутри дендримерной матрицы, исчезает. Важно отметить, что концентрация всех концевых сегментов на поверхности дендримера не приводит существенному изменению размера дендримера, так как R_g дендримера увеличивается с 2.2 нм до 2.3 нм.



Рисунок. 4.13. Профиль радиальной плотности атомов карбосиланового *дендримера для сегментов, принадлежащих к различным генерациям g, при* $T = 323 K (a) \ u \ 213 K (b); \ g = 0 (1), \ 1 (2), \ 2 (3), \ 3 (4), \ 4 (5). \ 6 - концевых$ сегментов (т.е. алифатических спейсеры и концевых группы, см.рис. 4.10а-6). 7 – распределение общей плотности макромолекулы.

4.2.3. Сопоставление результатов численных расчетов методом SF-SCF и молекулярно-динамического моделирования

Итак, результаты, полученные двумя рассмотренными методами, находятся в хорошем качественном согласии, а именно: при высокой температуре дендример имеет достаточно типичный профиль радиальной плотности (т.е. ρ_D имеет плато во внутренней части и уменьшается на периферии). Концевые сегменты распределены по всему объему Понижение макромолекулы. температуры приводит усилению К несовместимости концевых и внутренних сегментов. При самой низкой температуре (близкой к точке замерзания растворителя) все концевые сегменты концентрируются во внешнем слое. Это приводит к образованию полости внутри дендримера, которая заполняется молекулами растворителя.

Также результаты компьютерного моделирования показывают, что радиус инерции дендримера практически не изменяется с температурой и бимодальное распределение концевых групп наблюдается даже при самой высокой температуре. Для детального сравнения необходимо определить границы структурной перестройки для χ_{seg} . Нижняя граница ($\chi^{(1)}_{seg}$) будет определена посредством трех факторов ИЗ данных компьютерного моделирования: (i) полость внутри дендримера начинает формироваться, (ii) радиус инерции R_g практически перестает меняться и (iii) распределение концевых групп имеет бимодальную форму. Далее с ростом χ_{seg} выше $\chi^{(1)}_{seg}$, полость внутри дендримера увеличивается в размерах. Верхняя граница $\chi^{(2)}_{seg}$ соответствует прекращению этого роста. Значения верхней и нижней границ представлены в таблице 4.5 для различного качества растворителя для концевых групп $\chi_{end} = 0, 0.5, 0.8, 0.9$. Из табл. 4.5 видно, что с ухудшением качества растворителя для концевых групп (увеличение χ_{end}) диапазон конформационного перехода сужается (разница между верхней и нижней границами χ_{seg} уменьшается). Другими словами, в плохом растворителе (для концевых групп) низкой степени несовместимости внутренних и концевых блоков достаточно для эффекта образования полости. Тем не менее, очевидно, что "цена" за данное уменьшение несовместимости - это агрегирование отдельных дендримеров в растворе. Поэтому значения χ_{end} больше, чем 0,9 не рассматривались.

Стоит также отметить, что изменение температуры может вызывать одновременное изменение параметров взаимодействия (χ_{inn} , χ_{end} , и χ_{seg}). Так как $\chi \sim 1/k_BT$, то соотношения между этими параметрами должны оставаться постоянным. На рис. 4.14 показано как одновременное изменение параметров взаимодействия влияет на структуру дендримера. Для простоты, растворитель выбран таким, чтобы быть атермическим для внутренних

204

сегментов, $\chi_{inn} = 0$, а отношение χ_{end}/χ_{seg} фиксируется. Одновременное увеличение χ_{end} и χ_{seg} при $\chi_{end}/\chi_{seg} = 0,3$ приводит к монотонному увеличению полости в дендримере (рис. 4.14б, в). В то же время при таком изменении радиус инерции дендримера не меняется (рис 11а), и, следовательно, находится в полном согласии с результатами моделирования.

Таблица 4.5. Область χ_{seg} , которая отвечает формированию полости внутри дендримера при различных χ_{end} .

Xend	Область _{Х seg}
0	3 - 12
0.5	3 - 9
0.8	2-5
0.9	2-4

Далее описываются результаты экспериментальных исследований методом ЯМР релаксации и спектроскопии для рассматриваемой дендримерной системы (рис. 4.10).



Рисунок 4.14. Радиус инерции (а), профили радиальной плотности дендримера (б) и концевых групп (в) при различных значениях χ_{seg} при $\chi_{end} = 0.3\chi_{seg}$, $\chi_{inn} = 0$. G = 5, $l_{end} = 20$.

4.3 Экспериментальные ЯМР исследования карбосиланового дендримера с цианбифенильными концевыми группами

4.3.1. Описание образцов и методика эксперимента

Исследовался карбосилановый дендример с цианбифениельными группами в сильноразбавленном растворе дейтерированного хлороформа (CDCl₃) с массовой концентрацией дендримера 2-3%. Синтез данных образцов описан в работе [343]. Структура дендримера была представлена Исследуемая ранее на рис. 4.10. система является аналогичной. рассмотренной в разделе 4.2. Эксперимент проводился на спектрометре BRUKER AVANCE 400. В качестве эталонной линии использовался остаточный протонный сигнал CHCl₃, табличное значение химического сдвига (δ) которого равно 7,25 м.д. Данное значение δ использовалось в качестве внутреннего стандарта для расчета химического сдвига других спектральных линий. Изменение положения линии CHCl₃ с температурой не учитывалось. Измерения ЯМР спектров и спин-решеточной релаксации аналогичном проводились В диапазоне температур, диапазону (225 K-320 K). компьютерного моделирования Для температурной стабилизации образца перед измерением каждой для температуры выдерживался временной интервал не менее 20 минут. Дополнительные детали измерения скорости спин-решеточной релаксации $(1/T_1)$ описаны в разделах 3.3.1 и 3.3.2

4.3.2. Результаты эксперимента

4.3.2.1. *ЯМР спектры*

На рис. 4.15 представлен ¹Н ЯМР спектр исследуемого образца карбосиланового дендримера. По аналогии с работой [343] было проведено соотнесение линий ЯМР спектра с группами дендримера, содержащими ¹Н ядра. Также были использованы значения интегралов линий, которые пропорциональны числу ¹Н в дендримере (см. табл. 4.6).

Идентифицированные линии ЯМР спектра отмечены номерами на рис. 4.10, которые соответствуют номерам на рис. 4.15 и табл. 4.6. Линии № 1 и 2 соответствуют внутренним и внешним CH_3 -группам, соответственно. Здесь и далее ЯМР активные группы из дендримерной матрицы будут называться внутренними группами, а те, которые принадлежат концевым сегментам, - внешними (см. рис 4.10). Линия № 3 отвечает сигналу протонов из группы - CH_2 -Si, которые, в основном, соответствуют сигналу внутренних групп (79%).



Рисунок 4.15. ¹*Н ЯМР спектр карбосиланового дендримера пятой генерации с концевыми цианбифенильными группами при температуре 320 К. Спектр откалиброван по линии хлороформа при 7.25 м.д. (*). Нумерация линий (1-7) соответствует номерам групп дендримера на рис. 4.10 и табл. 4.6.*

Пики № 4-7 соответствуют оставшимся CH₂ группам дендримерной матрицы и алифатического спейсера. Линии 7, 6 и 5 отвечают сигналу CH₂ ближайших к COO группе, которая дает максимальный химический сдвиг к ближайшей группе № 7 и минимальный для группы № 5. Пик 4 включает в себя сигналы, соответствующие метиленовым группам как алифатического спейсера (34%),

так и дендримерной матрицы (66%). Форма данной линии зависит от температуры и фактически представляет суперпозицию двух сигналов: 4a и 4б (см. рис. 4.16). При высоких температурах наблюдается только один пик 4a. При понижении появляется пик 4б, интегральная интенсивность которого увеличивается. При этом интеграл под пиком № 4a уменьшается, а суммарный интеграл линии № 4 не меняется. Отношения интегралов линий № 4a и № 4б приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.6. Идентификация пиков ¹Н ЯМР спектра с ЯМР активными группами карбосиланового дендримера. Нумерация линий (1-7) соответствует номерам групп дендримера на рис. 4.10 и 4.15. Расчет интегралов был сделан при температуре T = 320 К

Тип группы	C	CH ₃		CH ₂					
Номер пика в	1	2	3	4	5	6	7		
ЯМР спектре									
δ (ppm)	-0.08	0.02	0.55	1.37	1.48	1.79	3.98		
Интеграл линии	1.41	6.01	4.68	3.06	1.13	1.03	1.00		
*									
Число групп в	0.937	4	4.875	2.94	1	1	1		
образце *									
Соседние	Si	Si	Si	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂		
атомы группы	-	-	CH_2	CH_2	CH2	CH ₂	COO		

* Значение интегралов линий и число групп были нормированы на соответствующие значения линии № 7. Пик интегралы и количество групп были нормализованы с помощью параметров пика 7

Линии, имеющие больший химический сдвиг, чем пик № 7, соответствуют сигналам мезогенных групп и рассматриваться не будут.

Для дальнейшего рассмотрения важно отметить, что интегралы от 209

пиков № 3, 4, и 5 находятся в правильном соотношении с интегралами пиков 6 и 7 (табл. 4.6), и что все наблюдаемые пики в спектре, практически не меняют свои позиции с понижением температуры.

Таблица 4.7. Отношение интегральных интенсивности пиков № 4а и № 4б (I_{46}/I_{4a}) и соответствующая ей доля CH_2 групп от всех групп пика № 4.

T(K)	I_{46}/I_{4a}	P_{46}
320	0	0
260	1	0.5
225	1.5	0.6



Рисунок 4.16. Изменения формы пика № 4 в 1Н ЯМР спектре карбосиланового дендримера при понижении температуры. Нумерация линий соответствует номерам групп дендримера на рис. 4.10 и табл. 4.6.

4.3.2.2. Спин-решеточная ЯМР релаксация

Перед рассмотрением релаксационных зависимостей (рис. 4.17) необходимо отметить, что температурный диапазон позволил достигнуть максимума $1/T_{1H}$ (так называемой "области дисперсии") практически для всех спектральных линий. Это позволяет использовать результаты, полученные в Главе 3.

Метильные группы за счет быстрого обмена атомов водорода внутри CH_3 группы имеют очень большую подвижность. Поэтому, как правило, температурная зависимость $1/T_{1H}$ для этих групп характеризуется плотностью среды, в которой находятся CH_3 группы.

Температурная зависимость скорости релаксации для внутренних метильных групп сильно отличается от всех других линий, включая линии внешних CH₃-групп (рис. 4.17а), а именно: скорость релаксации практически не зависит от температуры. Согласно уравнениям (3.18), (3.28) и (3.38) отсутствие температурной зависимости соответствует близкому к нулевому значению энергии активации (E_a). Это может означать, что внутренние метильные группы имеют практически свободное вращение.

Кардинально отличное поведение наблюдается для температурной зависимости 1/T_{1H} для внешних метильных групп (рис. 4.17а). Данная зависимость в области высоких температур экспоненциально растет с понижением температуры. При дальнейшем понижении температуры достигается дисперсионная область $1/T_{1H}$ и рост замедляется. Однако максимум 1/T_{1H} не достигается. Значения в высокотемпературной области позволяют произвести расчет *E_a* для внешних CH₃ групп используя линейный наклон функции $\ln(1/T_{1H})$. Полагая, что этот участок соответствует области "экстремального сужения" (т.е. для любого τ_i выполнится условие $\omega_0 \tau_i \ll 1$), из уравнений (3.18), (3.28) и (3.38) по наклону линейной зависимости E_a . функции $\ln(1/T_{1H})$ можно определить Полученное значение $E_a \approx 10$ кДж/моль существенно больше, чем энергия активации у линейного

211

аналога полидиметилсилоксана, у которого она меньше чем 8 кДж/моль [365]. Скорее всего, это вызвано большей плотностью в слое дендримера, в котором находятся концевые CH₃ группы, по сравнению с плотностью в линейной цепочке. Но в любом случае, качественное сопоставление результатов зависимости $1/T_{1H}$ для внутренних и внешних CH₃ групп косвенно подтверждает наличие полости внутри дендримера.

Температурные зависимости 1/T_{1H} для метиленовых концевых сегментов (линии № 5 и 7) показывают почти аналогичное поведение и имеют практически одинаковые температуры, при которых наблюдается максимум (рис. 4.17б). В отличие от линий № 5 и 7, температурная зависимость 1/*T*_{1H} пика № 3 достигает максимума при более высоких температурах (рис. 4.17в). Как было показано ранее в Главе 3, разница в положении максимума 1/*T*_{1H} для линии № 3 и линий № 5 и 7 обусловлена различиями в ориентационной подвижности групп из концевых и внутренних сегментов и связанна с жесткоцепной природой дендримерных соединений. Напомним, что линия № 3 в основном соответствует внутренним группам (79%), в то время как линии № 5 и 7 отвечают сигналу только концевых CH₂ групп (см. рис. 4.10б).

Поскольку пики 4a и 4b были достаточно разрешены в ЯМР спектре для большей части температурной зависимости, удается измерить их скорости ЯМР релаксации по отдельности. Для пика № 4a температурная зависимость $1/T_{1H}$ практически совпадает с релаксацией внешних CH₂-групп (рис. 4.17б). В то же время, скорость релаксации линии № 4б имеет совершенно другую зависимость. Несмотря на то, что полученные данные не позволили достигнуть максимума $1/T_{1H}$, можно утверждать, что температурная зависимость $1/T_{1H}$ аналогична поведению линии № 3, т.е. линии отвечающей внутренним CH₂-группам (рис. 4. 17в).



Рисунок 4.17. Температурная зависимость *IH ЯМР* релаксации для различных линий карбосиланового дендримера.

Таким образом, экспериментальные данные по ЯМР релаксации и результаты Главы 3 позволяют заключить, что пик № 4а соответствует, в основном, метиленовым группам алифатического спейсера, а пик № 4б - внутренним группам дендримерной матрицы (см. рис 4.10). Следовательно, расщепление линии № 4 связанно со структурными изменениями внутри дендримера. Далее, сопоставление данных моделирования и ЯМР позволит нам заключить, что данная перестройка связана именно с формированием полого ядра внутри дендримера.

4.3.3. Сопоставление результатов развитой теории и эксперимента

Итак, температурное поведение линии № 4 в 1Н ЯМР спектре можно описать следующим образом:

(i) при высоких температурах наблюдается один пик № 4а;

 (ii) при понижении температуры появляется пик № 4б интегральная интенсивность пика № 4б увеличивается с понижением T, а пика № 4а уменьшается (при этом суммарный интеграл этих линий не меняется);

(iii) данные по ЯМР релаксации и выводы Главы 3 позволили установить, что после расщепления пик 4а, в основном, соответствует вкладу внешних групп, а пик 4б - внутренним группам.

Интегральная интенсивность линии пропорциональна числу ядер, дающих вклад в эту линию (например, см. [366]). Поэтому, соотношение интегралов под пиками № 4а и 4б (табл. 4.7) позволяет оценить долю CH₂ групп, соответствующую пику № 4б по отношению общему числу групп в пика № 4,

$$P_{4\delta} = \frac{1}{1 + (I_{4\delta} / I_{4a})^{-1}} , \qquad (4.5)$$

где *I*_{4*a* и} *I*₄₆ - интегральные интенсивности пиков № 4а и 46, соответственно. Как видно из табл. 4.7 при наименьшей температуре 60 % CH₂ групп, входящих в пик № 4, дают вклад в пик № 46. Это означает, что практически все внутренние группы линии № 4 (т.е. 60% из 66 %) дают вклад в пик № 46. Таким образом, расщепление пика № 4 в ¹Н ЯМР спектре дендримера напрямую связанно с изменением химического сдвига CH₂ групп из внутренних сегментов. Положение пика в ЯМР спектре или химический сдвиг пика δ определяется двумя основными факторами δ_m и δ_s [366]

$$\delta = \delta_m + \delta_s, \tag{4.6}$$

где δ_m – химический сдвиг, обусловленный химической и локальной конформационной структурой макромолекулы, δ_s – химический сдвиг, соответствующий влиянию молекул растворителя. Нами были рассмотрены возможные причины, которые приводят к изменению химического сдвига и, следовательно, к расщеплению пика № 4. Вначале рассматривается возможное изменение δ_m , а затем δ_s .

Химическая структура макромолекулы не меняется с изменением температуры и, следовательно, изменение δ_m может быть связано только с изменением статистики гош/транс конформеров в дендримерной матрице. Используя данные компьютерного моделирования, была рассмотрена статистика гош/транс конформации внутренних сегментов, при которых определяющим является положение трех С-С связей. Другие конформации с взаимным расположением большего числа связей не рассматривались, так как они будут давать еще меньший вклад, чем изменение гош/транс структуры.

Для того чтобы оценить среднее соотношение транс/гош конформеров использовалось следующее приближение: если среднее значение ротационного угла попадало в интервал от $-\pi/6$ до $\pi/6$, то данный сегмент был отнесен к транс-конформеру, иначе – к гош-конформации. В этом приближении была проведена оценка соотношения гош/транс конформаций при различных температурах (Рис. 4.18с). Как видно из рисунка, внутренние сегменты находятся, в основном, в транс конформации (80 % – 90 %) и соотношение населенностей конформаций в интервале исследуемых температур (213 – 323 К) меняется слабо и не может быть причиной расщепления пиков в ЯМР спектре. Фактическое нетипичное отсутствие

температурной зависимости населенности конформаций, скорее всего, обусловлено доминирующими стерическими взаимодействиями и сегрегационным эффектом. Это приводит к тому, что дендримеру необходимо максимально "вытянутся" для уменьшения средней плотности сегментов внутри макромолекулы.



Рисунок 4.18. Схема структуры мономерного звена карбосиланового *дендримера (a, б) и температурная зависимость (в) относительной доли транс конформаций N_{tr}/N_{tot}, соответствующей химическим связям, выделенным жирными линиями на рис. 4.18a (1) и 4.18б (2) соответственно. N_{tr} – среднее число внутренних сегментов, находящихся в транс конформации, N_{tot} – общее число внутренних сегментов в дендримере. Результаты компьютерного моделирования.*
Следовательно, расщепление в ЯМР спектре может быть связанно только с влиянием растворителя на CH₂ группы внутренних сегментов, т.е. с изменением δ_s . (см. ур. (4.6)). Учитывая результаты моделирования (см. раздел 3.32), можно утверждать, что именно увеличение концентрации растворителя в дендримерной матрице делает неэквивалентными химические сдвиги исследуемых CH₂ групп, отвечающих пикам 4а и 4б. При высокой температуре концентрация растворителя одинакова по всему объему дендримера и все CH₂ группы отвечают пику 4а. Понижение температуры приводит к увеличению концентрации молекул растворителя в дендримерной матрице по сравнению с короной макромолекулы, что приводит к появлению пика 46 и вызывает изменение δ_s для внутренних CH₂ групп. Причем Ван-дер-Ваальсового взаимодействия увеличение между молекулами растворителя и внутренними сегментами дендримера должно приводить к смещению линии в сторону сильного поля (т.е. к меньшим значениям химического сдвига) [366]. Смещение пика 46 именно в эту область и наблюдается в обсуждаемых экспериментальных данных.

Таким образом, можно считать доказанным тот факт, что расщепление пика 4 связанно с увеличением концентрации молекул растворителя внутри дендримерной матрицы, что экспериментально подтверждает факт образования полости внутри дендримера с понижением температуры.

4.4 Образование супрамолекулярных агрегатов в системе «карбосилановый дендример-октаноат натрия» в воде по экспериментальным данным ЯМР спектроскопии

В данном разделе методом спектроскопии ¹³С ЯМР проведено исследование тройных систем «карбосилановый дендример-ПАВ-вода» в широком интервале температур. Установлено, что посредством добавления амфифильных молекул в водные растворы гидрофобных дендримеров можно «растворять» дендримерные частицы, поверхность которых становится в

результате гидрофильной, вследствие образования надмолекулярных комплексов. Учитывая результаты данной главы, данный факт позволит расширить возможности использования структуры, например, в качестве наноконтейнера или нанореактора.

4.4.1. Материалы и методы

Для приготовления тройной системы «гидрофобный дендример-ПАВвода» были использованы октаноат натрия (CH₃(CH₂)₆COONa) (фирма Degussa) и карбосилановые дендримеры первой генерации с этил-(s)-лактатбифенильными концевыми группами четвертой генерации И С цианбифенильными концевыми группами. В качестве растворителя использовалась тяжелая вода (D_2O) .

Были приготовлены образцы с концентрациями октаноата натрия 5, 10 и 20 весовых процентов (%), что соответствует 0.25, 0.5 и 1.0 моль/л. Величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для октаноата равна 0.39 моль/л. [367]. Следовательно, проводилось исследование при концентрации, близкой ККМ, а также ниже и выше этой области. Весовое соотношение октаноата натрия и дендримера составляло 1:10 по приготовлению. Погрешность весовых измерений не превышала 0.25 %.

После приготовления растворов ПАВ они выдерживались 48 часов при температуре 296 К для достижения термодинамического равновесия, после чего полученный раствор добавлялся в тубу с дендримером. Далее образцы опять выдерживались 24 часа при температуре 296 К.

Эксперименты проводились при варьировании температуры от 298 до 362К. Начальная температура измерений во всех случаях составляла 298К, затем образцы с шагом в 2 К в минуту постепенно доводились до требуемой температуры, при которой выдерживались в течение 20-30 минут до начала эксперимента.

Спектральные характеристики ядер ¹³С исследуемых образцов были также получены на спектрометре ЯМР фирмы BRUKER AVANCE-400 с применением импульсной развязки по протонам. Количество накоплений в зависимости от концентрации составляло от 500 до 2000. Стабилизация поля осуществлялась по сигналу ядер ²Н, поскольку в качестве растворителя использовалась тяжелая вода. Использование "лок"-сигнала ²Н при фиксированной температуре измерений (+20⁰С) позволило-при смене образца "привязывать" наблюдаемые спектры к опорной точке (частоте дейтерия) без применения эталона для дополнительной коррекции.

Нумерация атомов ¹³С производилась, начиная от углерода, входящего в состав полярной группы и имеющего, таким образом, первый номер. На концентрационных зависимостях положительные величины химических сдвигов δ соответствуют изменению в сторону слабого поля.

4.4.2. Результаты и обсуждение

В отличие от растворов ПАВ [368] в тройных системах «дендример-ПАВ-вода» увеличение температуры приводило к обратному эффекту – к сдвигу в слабое поле для всех углеродов гидрофобной части молекулы (т.е. к увеличению химического сдвига $\Delta \delta$). На рис. 4.19 представлен график зависимости разницы химических сдвигов $\Delta \delta_i = \delta_i^{10\%} - \delta_i^{5\%}$ от температуры для тройной системы «дендример четвертой генерации-октаноат натрия-вода», где $\delta_i^{10\%}$ и $\delta_i^{5\%}$ - химический сдвиг линии соответствующий *i*-м углероду октаноата натрия при 10% и 5% концентрации ПАВ в растворе. Видно, что увеличение температуры приводит к смещению химического сдвига в слабое поле всех атомов углерода октаноата натрия. На основании этого можно сделать предположение, что в тройных системах помимо обычных предмицеллярных и мицеллярных агрегатов существуют ассоциаты «дендример-ПАВ», между которыми имеет место межфазный обмен молекул ПАВ. С ростом температуры, помимо ускорения скорости обмена, происходит уменьшение чисел агрегации мицелл, находящихся в растворе и одновременное увеличение числа молекул ПАВ, связанных с дендримерными частицами, что отражается на величинах $\Delta \delta$.



Рисунок 4.19. Температурная зависимость разницы $\Delta \delta = \delta^{10\%} - \delta^{5\%}$ химических сдвигов ядер ¹³С между 10%-ной и 5%-ной концентрациями ПАВ в тройной системе «карбосилановый дендример-октаноат натрия-вода». Нумерация углеродов октаноата натрия проводится от полярной головы: 1 (СОО) – полый ромб, 2 – сплошной ромб, 3 – сплошной круг, 4 – полый круг, 5 – сплошной треугольник, 6 – полый треугольник, 7 – полый квадрат, 8 – сплошной квадрат.

Тот факт, что наименее чувствительным к изменению структуры самоассоциатов с температурой оказался углерод, принадлежащий к полярной группе, представляется закономерным. Так как внутренняя структура агрегатов в бинарном растворе и в тройных системах мало отличается, то химический сдвиг атомов, принадлежащих гидрофобной цепи одинаков (при прочих равных условиях). В то же время электронное экранирование первого атома углерода в большей мере, чем у остальных, зависит от окружения гидрофильной части молекулы. Поскольку при

переходе из мономерного в мицеллярное состояние гидратационная оболочка иона изменяется, по-видимому, мало, можно ожидать, что изменение величины $\Delta \delta_1$ с ростом концентрации для этого атома будет минимальным, что и наблюдается экспериментально [368].

Факт образования ассоциатов «дендример-ПАВ» напрямую подтверждается ¹Н ЯМР спектроскопией с помощью наблюдения линии, соответствующей CH₃-Si группе. Более того, как можно видеть из рис. 4.20, при изменении температуры от 329 К до 341 К происходит увеличение интегральной интенсивности линии, соответствующей СН₃-Si группе дендримерной макромолекулы, что, по всей видимости, связано С увеличением числа неассоциированных молекул ПАВ, которые позволяют дендримерам растворяться. Значительное увеличение доли свободных мономеров начиная с температуры 341 К подтверждается результатами, полученными авторами работ [369-370], которые свидетельствуют о том, что величина ККМ октаноата натрия в водном растворе практически не меняется вплоть до области температур 328-333 К, при дальнейшем повышении температуры происходит ее линейных рост, что, соответственно, приводит к увеличению свободных мономеров ПАВ. Это свидетельствует о том, что растворение дендримеров с помощью амфифильных молекул в сильной мере зависит от температуры и возрастает по мере ее роста.

Отметим, что относительно небольшое число молекул ПАВ образует ассоциаты с дендримерами даже при самых высоких температурах. Долю растворенных дендримеров можно оценить по интегральной интенсивности линии для CH₃-Si группы. Максимальная величина интегральной интенсивности пика дендримера, изображенного на рис. 4.20, соответствует 1 % от пика CH₃ группы, принадлежащей молекулам ПАВ. Учитывая количественное соотношение числа CH₃-Si в дендримере и CH₃ групп в ПАВ, а также размер образующихся агрегатов ПАВ-дендример, можно утверждать, что доля ПАВ, ассоциирующих с дендримером, составляет менее 1 % от общего числа мономеров ПАВ.



Рисунок 4.20. Пик CH₃-Si группы дендримера четвертой генерации с цианбифенильными концевыми группами $в^{1}H$ *ЯМР* спектре при различных температурах T = 329 K (a), 341 K (б), 362 K (в)

Итак, методы ЯМР спектроскопии как для молекул ПАВ, так и для карбосиланового дендримера, подтверждают факт "растворимости" гидрофобного дендримера в воде с помощью образования супрамолекулярных агрегатов "дендример-ПАВ". Также установлено, что число таких агрегатов увеличивается с ростом температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе впервые показана и доказана возможность образования полого ядра в древовидной макромолекуле в двойной системе: "дендримеррастворитель". Для этого использовались численные расчеты методом самосогласованного поля, атомистическое компьютерное моделирование и ЯМР эксперимент. Отметим, что для анализа экспериментальных данных по ЯМР релаксации были использованы результаты **Главы 3**, которые позволили доказать, что именно формирование полого ядра дендримера приводит к изменению ЯМР спектра данной макромолекулы.

С помощью численных расчетов методом самосогласованного поля Схойтенса-Флира было обнаружено, что несовместимость между концевыми и внутренними сегментами является основным фактором, определяющим возможность образования полости в дендримере. Во всех рассмотренных случаях увеличение сегрегационного эффекта приводит к структурной перестройке дендримера из плотного квазиоднородного глобулярного состояния к дендримеру с плотным внешним слоем и Было относительно полой сердцевиной. показано, что качество растворителя по отношению к концевым группам играет дополнительную важную роль.

Наличие данного эффекта подтверждается данными компьютерного моделирования для карбосиланового дендримера пятой генерации С иианбифенильными концевыми группами (64 кониевых группы) в сильноразбавленном растворе в хлороформе в интервале температур 213 К – 323 К. Уменьшение температуры использовалось в качестве параметра, эффект который усиливает сегрегационный между кониевыми U внутренними сегментами в данной системе. При понижении температуры в дендримере формировалась полая сердцевина, которая заполнялась молекулами растворителя. При этом число молекул растворителя во внутренней части макромолекулы может увеличиваться на 50%.

Экспериментально установлено, что в рассматриваемой системе при понижении температуры происходит расщепление линии в ЯМР спектре дендримера, которая соответствует группам, принадлежащим как к внутренним, так и к концевым группам. При высоких температурах наблюдается единый пик для этих групп. С понижением температуры появляется дополнительный пик, интегральная интенсивность которого растет с уменьшением температуры. Причем, выводы **Главы 3**, позволяют утверждать, что дополнительный пик соответствует сигналу внутренних

групп. Следовательно, фактически доказано, что увеличение концентрации молекул растворителя внутри дендримера (из-за образования полой сердцевины макромолекулы) приводит к данному расщеплению.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

по результатам работы можно сделать следующие выводы

- 1) Впервые была построена аналитическая теория релаксационных свойств дендримера на основе вязкоупругой модели макромолекулы. Были получены и исследованы релаксационные спектры и нормальные моды движения, как стандартного дендримера, так и дендримера с модифицированными концевыми группами. Отдельно были изучены особенности релаксационного спектра, связанные с наличием в дендримере жесткости на изгиб (жесткоцепной дендример). Установлено, что для всех рассмотренных типов дендримерных макромолекул релаксационный спектр состоит из трех частей: (1) внутреннего спектра, отвечающего мелкомасштабным движениям внутри дендримера; (2) пульсационного спектра, соответствующего субветвей пульсациям ветвей или дендримера относительно неподвижного центра; (3) времен релаксации концевых сегментов, которые практически не зависят от структуры дендримера.
- 2) Исследовано влияние структурных параметров И модификации концевых групп на динамический модуль дендримера. Показано, что низкочастотная область как модуля упругости, так и модуля потерь зависит от вклада пульсационного спектра и меняется с изменением этих времен при модификации концевых групп или при учете жесткости на изгиб. Высокочастотная область определяется вкладом внутреннего спектра и слабо зависит от структурных параметров дендримера или модификации концевых групп. В промежуточной области (области максимума модуля потерь) наибольший вклад дают нормальные моды с временами релаксации краевых сегментов и наибольшими временами из внутреннего спектра. Установлено, что наибольшие изменения в динамическом модуле по сравнению со стандартным дендримером вызывает учет жесткости на изгиб, который

может приводить к появлению двух максимумов в частотной зависимости модуля потерь.

- 3) Используя результаты п. 1-2 впервые построена аналитическая теория ориентационной подвижности в дендримере для двух типов моделей: стандартного дендримера (гибкоцепного дендримера) и дендримера с учетом жесткости на изгиб (жесткоцепного дендримера). Для обоих было установлено, типов дендримеров ЧТО ориентационная подвижность В рамках используемой вязкоупругой модели определяется структурной удаленностью выделенного сегмента от периферии и не зависит от числа генераций в дендримере.
 - а. В случае гибкоцепного дендримера удается аппроксимировать временные зависимости автокорреляционной функции среднего косинуса угла поворота выделенного сегмента с помощью простого аналитического выражения, которое определяется (1) вкладами только двух процессов: локальной мелкомасштабной внутри подвижностью макромолекулы (которая соответствует временам релаксации внутреннего спектра и слабо зависит от числа генераций в дендримере и выделенного сегмента) И (2) положения пульсационным ветви/субветви начинающейся процессом дендримера, с выделенного сегмента.
 - b. В случае жесткоцепного дендримера наибольшими вкладами Однако наблюдается обладают аналогичные процессы. перераспределение вкладов между данными процессами. А именно, учет жесткости на изгиб приводит к подавлению мелкомасштабных движений и, как следствие, вклад первого процесса существенно уменьшается. За счет этого увеличивается вклад второго процесса. Более того, наличие жесткости на изгиб ориентационной приводит К проявлению В подвижности 226

нескольких пульсационных времен (а не одного как в случае гибкоцепного дендримера). Данный факт не позволяет описать рассматриваемые автокорреляционные функции с помощью простого выражения, как в случае гибкоцепного дендримера.

- 4) Впервые с помощью развитой аналитической теории (см. п. 3), были детально описаны ориентационные автокорреляционные функции для выделенного сегмента в дендримере, полученные из данных компьютерного моделирования для гибкоцепного дендримера.
 - а. Для гибкоцепной модели дендримера было подтверждено, что внутренняя ориентационная подвижность сегмента дендримера описывается теми же процессами и зависит от структурной удаленности сегмента от периферии. Однако для полного описания необходимо отдельно учитывать вклад третьего процесса: (3) вращения дендримера как целого, который минимален для концевых сегментов и наибольший для сегментов в ядре макромолекулы.
 - b. Для были рассмотрения жесткоцепного дендримера использованы моделирования лизинового данные для дендримера. Как и в случае вязкоупругой модели (см. п. 3) наличие жесткости на изгиб приводит к подавлению вклада мелкомасштабных процессов, увеличению вклада пульсационных процессов и вклада вращения как целого.
- 5) Впервые была построена теория ориентационной подвижности в дендримере, проявляющейся в ЯМР релаксации.
 - а. Анализ теоретических данных (аналитической теории и компьютерного моделирования) показал, что наблюдается два принципиально различных типа частотной зависимости скорости спин-решеточной ЯМР релаксации (1/*T*₁) от структурных

дендримера для гибкоцепной и жесткоцепной параметров моделей дендримера. В случае гибкоцепной модели положение максимума $1/T_1$ не зависит от размера дендримера (G) или локализации сегмента в макромолекуле (m). Это вызвано тем, что основной вклад в $1/T_1$ дает первый процесс, соответствующий мелкомасштабным движениям. В жесткоцепном дендримере положение максимума $1/T_1$ смещается в область низких частот (или высоких температур) с удалением выделенного сегмента от периферии (т.е. с увеличением *m*). Это связано с тем, что наличие изгиб жесткости на приводит увеличению К вклада пульсационного времени для ветви/субветви, начинающейся с сегмента. Пульсационный выделенного процесс С релаксации фактически соответствующим временем контролирует положение максимума $1/T_1$.

- b. Сопоставление выводов теории с экспериментальными данными показывает, что для описания ориентационной подвижности в Как дендримере подходит жесткоцепная модель. ДЛЯ гибкоцепных карбосилановых дендримеров, так И ДЛЯ жесткоцепных лизиновых дендримеров наблюдается изменение положение максимума для ЯМР активных групп из внутренних и концевых сегментов. Также этот вывод согласуется с данными экспериментов, имеющимися в литературе для различных типов дендримеров. Таким образом, можно констатировать, ЧТО благодаря своей древовидной структуре дендримеры являются жесткоцепными полимерами и для корректного описания их динамических свойств необходимо учитывать жесткость на изгиб.
- с. Впервые проведен анализ ориентационной подвижности, проявляющейся в ЯМР эксперименте. Установлено, что

дендримера свойств зависимость ОТ размеров данных кардинально отличается от линейных макромолекул и меняется при изменении положения ЯМР активной группы в дендримере. Для групп, находящихся в концевой генерации, значения $1/T_1$ практически не зависят от молекулярной массы дендримера, что характерно для высокомолекулярных соединений. В случае групп, близких к ядру дендримера, $1/T_1$ сильно зависит от размеров дендримера, что характерно для низкомолекулярных соединений. Данный эффект обусловлен тем, что вклад в $1/T_1$ большими мод С временами (пульсационным временем релаксации и/или вращением дендримера как целого) растет при смещении наблюдаемой группы от периферии к центру. Это приводит замедлению ориентационной К подвижности, проявляющейся в ЯМР релаксации, и является особенностью структурой древовидной макромолекулы. Таким образом, опровергается гипотеза о том, что изменение ориентационной подвижности в различных генерациях дендримера определяется изменением окружения и связано с глобальной конформацией дендримера (т.е. с наличием или отсутствием полой сердцевины).

6) Впервые показана и доказана возможность образования полого ядра в древовидной макромолекуле В двойной системе: "дендримеррастворитель". Для этого использовался комплексный подход с использованием различных методов исследования: (i) численные (ii) методом самосогласованного поля; атомистическое расчеты компьютерное моделирование; (iii) данные ЯМР эксперимента (в том числе по ЯМР релаксации), для анализа которых использовалась теория, развитая в п. 6. Также показано для данной системы, что с понижением температуры меняется глобальная конформация дендримерной макромолекулы от плотного к полому ядру.

- а. С помощью численных расчетов методом самосогласованного поля Схойтенса-Флира было установлено, что несовместимость между концевыми и внутренними сегментами является основным фактором, определяющим возможность образования полости в дендримере. Bo всех рассмотренных случаях усиление сегрегационного эффекта приводит к структурной перестройке квази-однородного дендримера ИЗ плотного глобулярного дендримеру с ПЛОТНЫМ состояния К внешним слоем И относительно полой сердцевиной. Было показано, что качество растворителя по отношению к концевым группам играет важную дополнительную важную роль.
- b. Эффект образования полости подтверждается данными компьютерного моделирования и ЯМР экспериментом ДЛЯ карбосиланового дендримера пятой генерации С цианбифенильными концевыми группами (64 концевых группы) в сильноразбавленном растворе в хлороформе в интервале температур 213 К – 323 К. Уменьшение температуры использовалось в качестве параметра, который усиливает сегрегационный эффект между концевыми и внутренними сегментами в данной системе. При понижении температуры в дендримере формировалась полая сердцевина, которая заполнялась молекулами растворителя.
- с. Установлено, образование что именно полости внутри дендримера при понижении температуры приводит К расщеплению линии в ЯМР спектре дендримера, которая соответствует группам, принадлежащим как к внутренним, так и к концевым группам. При этом появляется дополнительная Показано. ЧТО линия. увеличение концентрации молекул растворителя внутри дендримера (из-за образования полой сердцевины макромолекулы) приводит К уменьшению

химического сдвига для групп внутренних сегментов, что приводит к расщеплению данной линии.

7) Экспериментально установлен факт растворимости гидрофобного карбосиланового дендримера с мезогенными группами в водном растворе с помощью образования супрамолекулярных агрегатов с молекулами поверхностно-активного вещества. Было показано, что данный эффект усиливается при увеличении температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Klajnert B., Bryszewska M. / Dendrimers: properties and applications // Acta Biochim. Pol. 2001. V. 48(1). P. 199–208.
- [2] Buhleier E., Wehner E., Vogtle F. / Cascade-chain-like and nonskid-chainlike syntheses of molecular cavity topologies // Synthesis. 1978. V. 78. P. 155–158.
- [3] Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. / A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules // Polym. J. 1985. V. 17. P. 117–132.
- [4] Newkome G. R., Yao Z., Baker G. R., Gupta V. K. / Micelles. Part 1.
 Cascade molecules: a new approach to micelles // J. Org. Chem. 1985. V.
 50. P. 2003–2004.
- [5] Tomalia D. A., Frechet J. M. J. / Discovery of dendrimers and dendritic polymers: a brief historical perspective // J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem. 2002. V. 40(16). P. 2719–2728.
- [6] Hawker C., Frechet J. M. J. / A new convergent approach to monodisperse dendritic macromolecules // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. V. 15. P. 1010-1012.
- [7] Игнатьева Г. М., Ребров Е. А., Мякушев В. Д., Ченекая Т. Б., Музафаров А.М. / Универсальная схема синтеза кремнийорганических дендримеров // Высокомол. соед. Сер. А. 1997. Т.39. С.1271—1280.
- [8] Morikawa A., Kakimoto M., Imai Y. / Convergent synthesis of siloxane starburst dendrons and dendrimers via hydrosilylation // Macromolecules. 1992. V. 25. №12. P. 3247—3253.
- [9] Tomalia D. A., Naylor A. M., Goddard III W. A. / Starburst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter // Angew. Chem. 1990. V. 29. №2. P. 138—175.

- [10] Nanjwade B. K., Bechra H. M., Derkar G. K., Manvi F. V., Nanjwade V. K.
 / Dendrimers: emerging polymers for drug-delivery systems // Eur. J.
 Pharma. Sci. 2009. V. 38. P. 185–196.
- [11] Gillies E. R., Frechet J. M. J. / Dendrimer and dendritic polymers in drug delivery // Drug Discovery Today. 2005. V. 10. P. 35–43.
- [12] Balzani V., Ceroni P., Maestri M., Saudan C., Vicinelli V. / Luminescent dendrimers. Recent advances // Top. Curr. Chem. 2003. V. 228. P. 159–191.
- [13] D'Ambruoso G. D., McGrath D. V. / Energy harvesting in synthetic dendrimer materials // Adv. Polym. Sci. 2008. V. 214. P. 87–147.
- [14] Helms B., Frechet J. M. J. / The dendrimer effect in homogeneous catalysis// Adv. Synth. Catal. 2006. V. 348. P. 1125–1148.
- [15] Frechet J. M. J. / Dendrimers and other dendritic macromolecules: from building blocks to functional assemblies in nanoscience and nanotechnology // J. Polym. Sci. Part A. 2003. V. 41. P. 3713–3725.
- [16] Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. / Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 1857–1959.
- [17] Hwang S.-H., Schreiner C. D., Moorefield C. N., Newkome G. R. / Recent progress and applications for metallodendrimers // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 1192–1217.
- [18] Dong R., Zhou Y., Zhu X. / Supramolecular dendritic polymers: from synthesis to applications // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 2006–2016.
- [19] Berry V. B., Hall M., Hedstrand D. M. / Starburst dendrimers .4. Covalently fixed unimolecular assemblages reminiscent of spheroidal micelles // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1164-1167.
- [20] Liu M., Kono K., Frechet J. M. J. / Water-soluble dendritic unimolecular micelles: their potential as drug delivery agents // Controlled Release. 2000.
 V. 65. P. 121-131.

- [21] Beezer A. E., King A. S. H., Martin I. K., Mitchel J. C., Twyman L. J., Wain C. F. / Dendrimers as potential drug carriers; encapsulation of acidic hydrophobes within water soluble PAMAM derivatives // Tetrahedron. 2003. V. 59. P. 3873-3880.
- [22] Morgan M. T., Carnahan M. A., Immoos C. E., Ribeiro A. A., Finkelstein S., Lee S. J., Grinstaff M. W. / Dendritic molecular capsules for hydrophobic compounds // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 15485-9.
- [23] Baars M. W. P. L., Kleppinger R., Koch M. H. J., Yeu S. L., Meijer E. W. / The localization of guests in water-soluble oligoethyleneoxy-modified poly(propylene imine) dendrimers // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 1285-1288.
- [24] Chapman T., Hillyer G. L., Mahan E. J., Shaffer K. A. J. / Hydraamphiphiles: novel linear dendritic block-copolymer surfactants // Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 11195-11196.
- [25] Hawker C. J., Wooley K. L., Frechet J. M. J. J. / Unimolecular micelles and globular amphiphiles: dendritic macromolecules as novel recyclable solubilization agents // Chem. Soc., Perkin Trans. 1993. V. 1. P. 1287-1297.
- [26] Yang H., Morris J. J., Lopina S. T. J. / Polyethylene glycolpolyamidoamine dendritic micelle as solubility enhancer and the effect of the length of polyethyleneglycol arms on the solubility of pyrene in water // Colloid Interface Sci. 2004. V. 273. P. 145-154.
- [27] Pistolis G., Malliaris A. / Study of poly(propylene imine) dendrimers in water, by exciplex formation // Langmuir. 2002. V. 18. P. 246-251.
- [28] Vutukuri D. R., Basu S., Thayumanavan S. J. / Dendrimers with both polar and apolar nanocontainer characteristics // Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 15636-15637.
- [29] Gupta U., Agashe H. B., Asthana A., Jain N. K. / Dendrimers: novel polymeric nanoarchitectures for solubility enhancement // Biomacromolecules. 2006 V. 7. P. 649-658.

- [30] Corbin P. S., Lawless L. J., Li Z., Ma Y., Witmer M. J., Zimmerman S.C. / Discrete and polymeric self-assembled dendrimers: hydrogen bond-mediated assembly with high stability and high fidelity // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2002. V. 8. P. 5099-5104.
- [31] Ma Y. M., Kolotuchin S. V., Zimmerman S. C. J. / Supramolecular polymer chemistry: self-assembling dendrimers using the DDA center dot AAD (GClike) hydrogen bonding motif // Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 13757-13769.
- [32] van de Coevering R., Bruijnincx P. C. A., van Walree C. A., Klein Gebbink R. J. M., van Koten G. / Dendritic host molecules with a polycationic core and an outer shell of dodecyl groups // Eur. J. Org. Chem. 2007. P. 2931-2939.
- [33] van de Coevering R., Bruijnincx P. C. A., Lutz M., Spek A. L., van Koten G., Klein Gebbink R. J. M. / Ionic core-shell dendrimers with a polycationic core: structural aspects and host-guest binding properties // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 1337-1348.
- [34] Balzani V., Ceroni P., Gestermann S., Gorka M., Kauffmann C., Vogtle F.
 / Fluorescent guests hosted in fluorescent dendrimers // Tetrahedron. 2002.
 V. 58. P. 629-637.
- [35] Marchioni F., Venturi M., Credi A., Balzani V., Belohadsky M., Elizarov A. M., Tseng H. R., Stoddart J. F. J. / Polyvalent scaffolds. Counting the number of seats available for eosin guest molecules in viologen-based host dendrimers // Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 568-573.
- [36] Jokiel M., Shcharbin D., Janiszewska J., Urbanczyk-Lopkowska Z., Bryszewska M. J. / The interaction between polycationic poly-lysine dendrimers and charged and neutral fluorescent probes // Fluoresc. 2007. V. 17. P. 73-79.
- [37] Mery D., Astruc D. / Dendritic catalysis: Major concepts and recent progress// Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 1965-1979.

- [38] Reek J. N. H., Arevalo S., van Heerbeeck R., Kamer P. C. J., van LeeuwenP. W. N. M. / Dendrimers in catalysis // Adv. Catal. 2006. V. 49. P. 71-151.
- [39] Hwang S. H., Shreiner C. D., Moorefield C. N., Newkome C. N. / Recent progress and applications for metallodendrimers // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 1192-1217.
- [40] Andres R., de Jesus E., Flores J. C. / Catalysts based on palladium dendrimers // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 1161-1191.
- [41] de Jesus E., Flores J. C. / Dendrimers: solutions for catalyst separation and recycling-A review // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 7968-7981.
- [42] Martinez-Olid F., Benito J. M., Flores J. C., de Jesus E. / Polymetallic carbosilane dendrimers containing N,N'-iminopyridine chelating ligands: applications in catalysis // Isr. J. Chem. 2009. V. 49. P. 99-108.
- [43] Zhao M., Sun L., Crooks R. M. / Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 4877-4878.
- [44] Balogh L., Tomalia D. A. / Poly(amidoamine) dendrimer-templated nanocomposites. 1. Synthesis of zerovalent copper nanoclusters // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 7355-7356.
- [45] Esumi K., Suzuki A., Aihara N., Usu K., Torigoe K. / Preparation of gold colloids with UV irradiation using dendrimers as stabilizer // Langmuir. 1998. V. 14. P. 3157-3159.
- [46] Crooks R. M., Zhao M., Sun L., Chechik V., Yeung L. K. / Dendrimerencapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. P. 181-190.
- [47] Niu Y., Crooks R. M. / Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis // C.R. Chimie. 2003. V. 6. P. 1049-1059.
- [48] Scott R. W. J., Wilson O. M., Crooks R. M. / Synthesis, characterization, and applications of dendrimer-encapsulated nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 692-704.
- [49] Gomez M. V., Guerra J., Velders A. H., Crooks R. M. / NMR characterization of fourth-generation PAMAM dendrimers in the presence

and absence of palladium dendrimer-encapsulated nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 341-350.

- [50] Camponovo J., Ruiz J., Cloutet E., Astruc D. / New polyalkynyl dendrons and dendrimers: "click" chemistry with azidomethylferrocene and specific anion and cation electrochemical sensing properties of the 1,2,3-triazolecontaining dendrimers // Chem. - Eur. J. 2009. V. 15. P. 2990-3002.
- [51] Ornelas C., Ruiz J., Cloutet E., Alves S., Astruc D. / Click assembly of 1,2,3-triazole-linked dendrimers, including ferrocenyl dendrimers, which sense both oxo anions and metal cations // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 872-877.
- [52] Badeche S., Daran J.-C., Ruiz J., Astruc D. / Synthesis and coordination chemistry of ferrocenyl-1,2,3-triazolyl ligands // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 4903-4908.
- [53] Boisselier E., Salmon L., Ruiz J., Astruc D. / How to very efficiently functionalize gold nanoparticles by "click" chemistry // Chem. Commun. 2008. P. 5788-5790.
- [54] Zimmermann S. C., Wendland M. S., Rakow N. A., Zharov I., Suslick K. S.
 / Synthetic hosts by monomolecular imprinting inside dendrimers // Nature.
 2002. V. 418. P. 399-403.
- [55] Wells M., Crooks R. M. / Interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules .10. Preparation and properties of chemically sensitive dendrimer surfaces // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 3988-3989.
- [56] Ornelas C., Mery D., Cloutet E., Ruiz J., Astruc D. / Cross olefin metathesis for the selective functionalization, ferrocenylation, and solubilization in water of olefin-terminated dendrimers, polymers, and gold nanoparticles and for a divergent dendrimer construction // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 1495-1506.
- [57] Astruc D. / The olefin metathesis reactions in dendrimers // Oil Gas Sci. Technol. 2007. V. 62. P. 787-797.

- [58] Elmer S. L., Lemcoff N. G., Zimmerman S. C. / Exploring the reversibility of the ring-closing metathesis mediated cross-linking of dendrimers // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 8114-8118.
- [59] Mertz E., Zimmerman S. C. / Cross-linked dendrimer hosts containing reporter groups for amine guests // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 3424-3425.
- [60] Zimmerman S. C., Lemcoff N. G. / Synthetic hosts via molecular imprinting

 are universal synthetic antibodies realistically possible? // Chem. Commun.
 2004. P. 5-14.
- [61] Denkewalter R. G., Kolc J. F., Lukasavage W. / J. U.S. Patent 4 410688 53.
 1983 // Chem. Abstr. 1984. 100. 103 907 P. 24.
- [62] Kreiter R., Kleij A. W., Klein Gebbink R. J. M., van Koten G. / Dendritic catalysts // Top. Curr. Chem. 2001. V. 217. P. 163-199.
- [63] van Heerbeek R., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M., Reek J. N. H. / Dendrimers as support for recoverable catalysts and reagents // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3717-3756.
- [64] Jansen J. F. G. A., de Brabander-van den Berg E. M. M., Meijer E. W. / Encapsulation of guest molecules into a dendritic box // Science. 1999. V. 266. P. 1226-1229.
- [65] Grayson S. M., Frechet J. M. / Convergent dendrons and dendrimers: from synthesis to applications // J. Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3819-3867.
- [66] Collman J. P., Fu L., Zing A., Diederich F. / Dioxygen and carbon monoxide binding in dendritic iron(II)porphyrins // Chem. Commun. 1997. V. 14. P. 193-194.
- [67] Devadoss C., Bharati P., Moore J. S. / Energy transfer in dendritic macromolecules: molecular size effects and the role of an energy gradient // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 9635-9644.
- [68] Cameron C. S., Gorman C. B. / Effects of site encapsulation on electrochemical behavior of redox-active core dendrimers // Adv. Funct. Mater. 2002. V. 12. P. 17-20.

- [69] Astruc D. / Dendrimers and Nanoscience // C.R. Chimie: Paris. 2003. V .6.P. 709-711.
- [70] Svenson S., Tomalia D. A. / Commentary dendrimers in biomedical applications - reflections on the field // Adv. Drug. Delivery Rev. 2005. V. 57. P. 2106-2129.
- [71] Tomalia D. A., Reyna L. A., Svenson S. / Dendrimers as multi-purpose nanodevices for oncology drug delivery and diagnostic imaging // Biochem. Soc. Trans. 2007. V. 35. P. 61-67.
- [72] Svenson S. / Dendrimers as versatile platform in drug delivery applications// Eur. J. Pharm. Biopharm. 2009. V. 71. P. 445-462.
- [73] Esfand R., Tomalia D. A. / Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers: from biomimicry to drug delivery and biomedical applications // Drug Discovery Today. 2001. V. 6. P. 427-436.
- [74] Liu M., Frechet J. M. J. / Designing dendrimers for drug delivery // Pharm.Sci. Technol. Today. 1999. V. 2. P. 393-401.
- [75] Stiriba S. E., Frey H., Haag R. / Dendritic polymers in biomedical applications: From potential to clinical use in diagnostics and therapy // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2002. V. 41. P. 1329-1334.
- [76] Boas U., Heegaard P. M. H. / Dendrimers in drug research // Chem. Soc. Rev. 2004. V. 33. P. 43-63.
- [77] Boas U., Christensen J. B. / Dendrimers in medicine and biotechnology; New Molecular Tools // Royal Chemical Society Publishing: Cambridge, U.K. 2006. P. 313;
- [78] Klajnert B., Bryszewska M. / Dendrimers in Medicine // Nova Science Publishers: New York. 2007.
- [79] Gillies E. R., Frechet J.M.J. / PH-responsive copolymer assemblies for controlled release of doxorubicin // Bioconjugate Chem. 2005. V. 16. P. 361-368.
- [80] Allen T. M., Cullis P. R. / Drug delivery systems: entering the mainstream // Science. 2004. V. 303. P. 1818-1822.

- [81] Lee C. C., MacKay J. A., Frechet J. M. J., Szoka F.C. / Designing dendrimers for biological applications // Nat. Biotechnol. 2005. V. 23. P. 1517-1526.
- [82] Svenson S., Chauhan A. S. / Dendrimers for enhanced drug solubilisation // Nanomedicine. 2008. V. 3. P. 679-702.
- [83] Jang W.-D., Selim K. M. K., Lee C.-H., Kang I. K. / Bioinspired application of dendrimers: From bio-mimicry to biomedical applications // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. P. 1-23.
- [84] Choi Y., Thomas T., Kotlyar A., Islam M. T., Baker J. R. / Synthesis and functional evaluation of DNA-assembled polyamidoamine dendrimer clusters for cancer cell-specific targeting // Chem. Biol 2005. V. 12. P. 35-43.
- [85] Majoros I. J., Baker J. R. Jr. / Dendrimer based nanomedicine // Pan Stanford Publishing: Stanford. 2008.
- [86] Duncan R., Izzo L. / Dendrimer biocompatibility and toxicity // Adv. Drug Delivery Rev. 2005. V. 57. P. 2215-223.
- [87] Singh I., Rehni A. K., Kalra R., Joshi G., Kumar M. / Dendrimers and their pharmaceutical applications - a review // Pharmazie. 2008. V. 63. P. 491-496.
- [88] Jang W.-D., Kamruzzaman S. K. M., Lee C.-H., Kang I.-K. / Bioinspired application of dendrimers: from bio-mimicry to biomedical applications // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. P. 1-23.
- [89] Grinstaff J. J., Mark W. / Dendritic macromers for hydrogel formation: tailored materials for ophthalmic, orthopedic, and biotech applications // Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 383-400.
- [90] Wolinsky J. B., Grinstaff M. W. / Therapeutic and diagnostic applications of dendrimers for cancer treatment // Adv. Drug Delivery Rev. 2008. V. 60. P. 037-1055.

- [91] Ely T. O., Sharma M., Lesniak W., Klippenstein D. L., Foster B. A., Balogh L.P. / Dendrimer nanocomposites as multifunctional X-ray contrast agents // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2008. V. 1064. P. 6.
- [92] Agarwahl A., Saraf S., Asthana A., Gupta U., Gajbhiye V., Jain N. K. / Ligand based dendritic systems for tumor targeting // Int. J. Pharm. 2008. V. 350. P. 3-313.
- [93] Tekade R., Kumar P. V., Jain N. K. / Dendrimers in oncology: an expanding horizon // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 49-87.
- [94] Khan M. K., Nigavekar S. S., Minc L. D., Kariapper M. S., Nair B. M., Lesniak W. G., Balogh L. P. / In vivo biodistribution of dendrimers and dendrimer nanocomposites - Implications for cancer imaging and therapy // Technol. Cancer Res. Treat. 2005. V. 4. P. 603-613.
- [95] Yellepeddi V., Kumar A., Palakurti S. / Surface modified poly(amidoamine) dendrimers as diverse nanomolecules for biomedical applications // Expert Opin. Drug Delivery. 2009. V. 6. P. 835-850.
- [96] Sosnik A., Carcaboso A. M., Chiapetta D. A. / Polymeric nanocarriers: new endeavors for the optimization of the technological aspects of drugs // Recent Pat. Biomed. Eng. 2008. V. 1. P. 43-59.
- [97] Tyshenko M. G. / Medical nanotechnology using genetic material and the need for precaution in design and risk assessments // Int. J. Nanotechnol. 2008. V. 5. P. 116-123.
- [98] Veldhoen S., Laufer S. D., Restle T. / Recent developments in peptide-based nucleic acid delivery // Int. J. Mol. Sci. 2008. V. 9. P. 1276-1320.
- [99] Cheng Y., Xu T. / The effect of dendrimers on the pharmacodynamic and pharmacokinetic behaviors of non-covalently or covalently attached drugs // Eur. J. Med. Chem. 2008. V. 43 P. 2291-2297.
- [100] Sadler K., Tam J. P. / Peptide dendrimers: applications and synthesis // Rev. Mol. Biotechnol. 2002. V. 90. P. 195-229.

- [101] Crespo L., Sanclimens G., Pons M., Giralt E., Royo M., Alberico F. / Peptide and amide bond-containing dendrimers // Chem. Rev. 2005. V. 105.
 P. 1663-1681.
- [102] Johansson E. M. V., Crusz S. A., Kolomiets E., Buts L., Lieven K., Rameshwar U., Carriarini M., Bartels K.-M., Diggle S. P., Camara M., Williams P., Loris R., Nativi C., Rosenau F., Jaeger K.-E., Darbre T., Reymond J.-L. / Inhibition and dispersion of pseudomonas aeruginosa biofilms by glycopeptide dendrimers targeting the fucose-specific lectin LecB // Chem. Biol. 2008. V. 15. P. 1249-1257.
- [103] Supattapone S., Nguyen H.-O. B., Cohen F. E., Prusiner S. B., Scott M. R. / Elimination of prions by branched polyamines and implications for therapeutics // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1999. V. 96. P. 14529-14534.
- [104] Supattapone S., Wille H., Uyechi L., Safar J., Tremblay P., Szoka F. C., Cohen F. E., Prusiner S. B., Scott M. R. / Branched polyamines cure prioninfected neuroblastoma cells // J. Virol. 2001. V. 75. P. 3453-3461.
- [105] Heegaard P. M. H., Boas U., Otzen D. E. / Dendrimer effects on peptide and protein fibrillation // Macromol. Biosci. 2007. V. 7. P. 1047-1059.
- [106] Martin H., Kinns H., Mitchell N., Astier Y., Madathil R., Howorka S. / Nanoscale protein pores modified with PAMAM dendrimers // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 9640-9649.
- [107] Kojima C., Tsumura S., Harada A., Kono K. / A collagen-mimic dendrimer capable of controlled release // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6052-6053.
- [108] Aguilar R. M., Talamantes F. J., Bustamante J. J., Munoz J., Trevino L. R., Martinez A. O., Haro L. S. / MAP dendrimer elicits antibodies for detecting rat and mouse GH-binding proteins // J. Pept. Sci. 2009. V. 15. P. 78-88.
- [109] Klajnert B., Cangiotti M., Calici S., Ionov M., Majoral J.-P., Caminade A.-M., Cladera J., Bryszewska M., Ottaviani M. F. / Interactions between dendrimers and heparin and their implications for the anti-prion activity of dendrimers // New J. Chem. 2009. V. 33. P. 1087-1093.

- [110] Lehninger A. L., Nelson D. L., Cox M. M. / Principles of Biochemistry (Worth) // New York. 1993. P. 114.
- [111] Lewis N. S., Crabtree G. W. / Basic research needs for solar energy utilization; report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization // U.S. Department of Energy Office of Basic Energy Sciences: Washington, DC. 2005. P. 261.
- [112] Newkome G. R., Moorefield C. N., Vogtle F. / Dendrimers and dendrons. Concepts, syntheses, applications // Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 2001.
- [113] Tomalia D. A., Frechet J. M. J. / Dendrimers and other dendritic polymers // Wiley: Amsterdam, The Netherlands. 2001.
- [114] Lehn J.-M. / Supramolecular chemistry: concepts and perspectives // VCH: Weinheim, Germany. 1995. P. 271.
- [115] Balzani V., Scandola F. / Supramolecular Photochemistry // Horwood: Chichester, U.K. 1991.
- [116] Balzani V., De Cola L. / Supramolecular Chemistry // Kluwer: Dordrecht, The Netherlands. 1992.
- [117] Ahn T. S., Thompson A. L., Bharati P., Muller A., Bardeen C. J. / Lightharvesting in carbonyl-terminated phenylacetylene dendrimers: the role of delocalized excited states and the scaling of light-harvesting efficiency with dendrimer size // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 19810-19819.
- [118] Goodson T. G. / Optical excitations in organic dendrimers investigated by time-resolved and nonlinear optical spectroscopy // III Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. P. 99-107.
- [119] Cho S., Li W.-S., Yoon M.-C., Ahn T.K., Jang D.-L., Kim J., Aida T., Kim D. / Relationship between incoherent excitation energy migration processes and molecular structures in zinc(II) porphyrin dendrimers // Chem.-Eur. J. 2006. V. 12. P. 7576-7584.
- [120] Cotlet M., Masuo S., Luo G., Hofkens J., Van der Auweraer M., Verhoeven J., Mullen K., Xie X., De Schryver F. / Probing conformational

dynamics in single donor-acceptor synthetic molecules by means of photoinduced reversible electron transfer // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2004. V. 101. P. 14343-14348.

- [121] Furuta P., Brooks J., Thompson M. E., Frechet J. M. J. / Simultaneous light emission from a mixture of dendrimer encapsulated chromophores: A model for single-layer multichromophoric organic light-emitting diodes // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 13165-13172.
- [122] Jansen J. F. G. A., de Brabander-van den Berg E. M. M., Meijer E. W. / Encapsulation of guest molecules into a dendritic box // Science. 1999. V. 266. P. 1226-1229.
- [123] Newkome G. R. / Advances in Dendritic Molecules // Greenwich. 1994
 (V.1). 1995(V.2). 1996(V.3). 1999(V.4). 2002(V.5).
- [124] Balzani V., Campagna S., Denti G., Juris A., Serroni S., Venturi M. / Designing dendrimers based on transition metal complexes. Light-harvesting properties and predetermined redox patterns // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. P. 26-34.
- [125] Ceroni P., Vicinelli V., Maestri M., Balzani V., Lee S.-K., van Heyst J., Gorka M., Vogtle F. J. / Luminescent dendrimers as ligands for metal ions // Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 4375-4383.
- [126] Balzani V., Ceroni P., Juris A., Venturi M., Campagna S., Puntoriero F., Serroni S. / Dendrimers based on photoactive metal complexes. Recent advances // Coord. Chem. ReV. 2001. V. 219. P. 545-572.
- [127] Tsukube H., Suzuki Y., Paul D., Kataoka Y., Shinoda S. / Dendrimer container for anion-responsive lanthanide complexation and "on-off" switchable near-infrared luminescence // Chem. Commun. 2007. P. 2533-2535.
- [128] Yang S.-P., Lin L., Yang L.-Z., Chen J.-M., Chen Q.-Q., Cao D., Yu X.-B. / The fluorescence of polyamidoamine dendrimers peripherally modified with 1,8-naphthalimide groups: effect of the rare earth ions and protons // J. Lumin. 2007. V. 126. P. 515-530.

- [129] Lee D. N., Soh B. K., Kim S. H., Jun Y. M., Sook Y., Lee W. Y., Kim B. H. / tar-shaped electrochemiluminescent metallodendrimers with central polypyridyl Ru(II) complexes: Synthesis and their photophysical and electrochemical properties // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. P. 655-666.
- [130] Balzani V., Ceroni P., Gestermann S., Kauffmann C., Gorka M., Vogtle F.
 / Dendrimers as fluorescent sensors with signal amplification // Chem. Commun. 2000. P. 853-854.
- [131] Vogtle F., Gestermann S., Kauffmann C., Ceroni P., Vicinelli V., De Cola L., Balzani V. / Poly(propylene amine) dendrimers with peripheral dansyl units: Protonation, absorption spectra, photophysical properties, intradendrimer quenching, and sensitization processes // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 12161-12166.
- [132] Vogtle F., Gestermann S., Kauffmann C., Ceroni P., Vicinelli V., Balzani V.
 / Coordination of Co²⁺ ions in the interior of poly(propylene amine) dendrimers containing fluorescent dansyl units in the periphery // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 10398-10404.
- [133] Prodi L., Bolletta F., Montalti M., Zaccheroni N. / Searching for new luminescent sensors: Synthesis and photophysical properties of a tripodal ligand incorporating the dansyl chromophore and of its metal complexes // Eur. J. Chem. 1999. V. 3. P. 455-460.
- [134] Aumanen J., Lehtovuori V., Werner N., Richardt G., van Heyst J., Vogtle F., Tommola-Korppi J. / Ultrafast energy transfer in dansylated POPAM-eosin complexes // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 433. P. 75-79.
- [135] Hahn U., Gorka M., Vogtle F., Vicinelli V., Cerooni P., Maestri M., Balzani V. / Light-harvesting dendrimers: efficient intra- and intermolecular energy-transfer processes in a species containing 65 chromophoric groups of four different types // Angew. Chem., Int. Ed. 2002. V. 41. P. 3595-3598.
- [136] Vicinelli V., Ceroni P., Maestri M., Balzani V., Gorka M., Vogtle F. / Luminescent lanthanide ions hosted in a fluorescent polylysin dendrimer.

Antenna-like sensitization of visible and near-infrared emission // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 6461-6468.

- [137] Branchi B., Ceroni P., Balzani V., Bergamii G., Klaerner F.G., Vogtle F. / Adducts between dansylated poly(propylene amine) dendrimers and anthracene clips mediated by Zn-II ions: highly efficient photoinduced energy transfer // Chem. sEur. J. 2009. V. 15. P. 7876-7882.
- [138] Jin R.-H., Aida T., Inoue S. / «Caged» porphyrin: the first dendritic molecule having a core photochemical functionality // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. V. 10. P. 1260-1262.
- [139] Jiang D.-L., Aida T. / Morphology-dependent photochemical events in aryl ether dendrimer porphyrins: cooperation of dendron subunits for singlet energy transduction // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 10895-10901.
- [140] Jiang D.-L., Aida T. A. / A dendritic iron porphyrin as a novel haemoprotein mimic: Effects of the dendrimer cage on dioxygen-binding activity // Chem. Commun. 1996. V. 13. P. 1523-1524.
- [141] Tomoyose Y., Jiang D. L., Jin R. H., Aida T., Yamashita T., Horie K., Yashima E., Okamoto Y. / Aryl ether dendrimers with an interior metalloporphyrin functionality as a spectroscopic probe: interpenetrating interaction with dendritic imidazoles // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 5236-5238.
- [142] Sadamoto R., Tomioka N., Aida T. / Photoinduced electron transfer reactions through dendrimer architecture // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 3978-3979.
- [143] Tomioka N., Takasu D., Takahashi T., Aida T. / Electrostatic assembly of dendrimer electrolytes: negatively and positively charged dendrimer porphyrins // Angew. Chem., Int. Ed. 1998. V. 37. P. 1531-1534.
- [144] Stapert H. R., Nishiyama N., Jiang D.-L., Aida T., Kataoka K. / Polyion complex micelles encapsulating light-harvesting ionic dendrimer zinc porphyrins // Langmuir. 2000. V. 16. P. 8182-8188.

- [145] Zhang G.-D., Nishiyama N., Harada A., Jiang D.-L., Aida T., Kataoka K. / PH-sensitive assembly of light-harvesting dendrimer zinc porphyrin bearing peripheral groups of primary amine with poly(ethylene glycol)-bpoly(aspartic acid) in aqueous solution // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 1304-1309.
- [146] Zhang G.-D., Harada A., Nishiyama N., Jiang D.-L., Koyaama H., Aida T., Kataoka K. / Polyion complex micelles entrapping cationic dendrimer porphyrin: effective photosensitizer for photodynamic therapy of cancer // J. Controlled Release. 2003. V. 93. P. 141-150.
- [147] Choi M. S., Yamazaki T., Yamazaki I., Aida T. / A large dendritic multiporphyrin array as a mimic of the bacterial light-harvesting antenna complex: Molecular design of an efficient energy funnel for visible photons // Angew. Chem., Int. Ed. 2001. V. 40. P. 3194-3298.
- [148] Loiseau F., Campagna S., Hameurlaine A., Dehaen W. / Dendrimers made of porphyrin cores and carbazole chromophores as peripheral units. Absorption spectra, luminescence properties, and oxidation behaviour // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 11352-11363.
- [149] Kozaki M., Akita K., Okada K. / Enhanced electron transfer by dendritic architecture: Energy transfer and electron transfer in snowflake-shaped Zn porphyrin dendrimers // Org. Lett. 2007. V. 9. P. 1509-1512.
- [150] Choi M. S., Aida T., Yamazaki T., Yamazaki I. / A large dendritic multiporphyrin array as a mimic of the bacterial light-harvesting antenna complex: molecular design of an efficient energy funnel for visible photons // Angew Chem., Int. Ed. 2001. V. 40. P. 3294-3298.
- [151] Matos M. S., Hofkens J., Gehlen M. H. / Static and dynamic bimolecular fluorescence quenching of porphyrin dendrimers in solution // J. Fluoresc. 2008. V. 18. P. 821-826.
- [152] Choi M. S., Aida T., Yamazaki T., Yamazaki I. / Dendritic multiporphyrin arrays as light-harvesting antennae: effects of generation number and

morphology on intramolecular energy transfer // Chem.-Eur. J. 2002. V. 8. P. 2668-2678.

- [153] Jiang D.-L., Aida T. / Bioinspired molecular design of functional dendrimers// Prog. Polym. Chem. 2005. V. 30. P. 403-422.
- [154] Guo M., Yan X., Goodson T. / Electron mobility in a novel hyper-branched phthalocyanine dendrimer // III Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 4167–4171.
- [155] Oosterom G. E., Reek J. N. H., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M. / Transition metal catalysis using functionalized dendrimers // Angew. Chem., Int. Ed. 2001. V. 40. P. 1828-1849.
- [156] Astruc D., Chardac F. / Dendritic catalysts and dendrimers in catalysis // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 2991-3023.
- [157] Caminade A.-M., Maraval V., Laurent R., Majoral J.-P. / Organometallic derivatives of phosphorus-containing dendrimers. Synthesis, properties and applications in catalysis // Curr. Org. Chem. 2002. V. 6. P. 739-774.
- [158] Dijkstra H. P., van Klink G. P. M., van Koten G. / The use of ultra- and nanofiltration techniques in homogeneous catalyst recycling // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 798-810.
- [159] Reek R. N. H., de Groot D., Oosterom E., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M. / Phosphine-functionalized dendrimers for transitionmetal catalysis // C. R. Chim. 2003. V. 6. P. 1061-1077.
- [160] Gade L. / Dendrimer Catalysis // Springer: Heidelberg, Germany. 2006. P. 61-69.
- [161] Bourrier O., Kakkar A. K. / Metallodendritic materials for heterogenized homogeneous catalysis // Macromol. Symp. 2004. V. 209. P. 97-118.
- [162] Muller C., Nijkamp M. G., Vogt D. / Continuous homogeneous catalysis // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P. 4011-4021.
- [163] Dahan A., Portnoy M. J. / Dendrons and dendritic catalysts immobilized on solid support: synthesis and dendritic effects in catalysis // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 235-262.

- [164] Astruc D., Heuze K., Gatard S., Mery D., Nlate S., Plault L. / Metallodendritic catalysis for redox and carbon-carbon bond formation reactions: A step towards green chemistry // Adv. Synth. Catal. 2005. V. 347. P. 329-338.
- [165] Astruc D. / Metallodendritic catalysis: an efficient contribution to green chemistry // C. R. Chim. 2005. V. 8. P. 1101-1107.
- [166] Reek J. N. H., Arevalo S., van Herrbeck R., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M. / Dendrimers in catalysis // In Adv. Catal. ; Eds. by Gates, B. and Knozinger, H.; Academic Press: San Diego, CA. 2006. V. 49. P. 71-151 (DOI: 10.1016/S0360-0564(05)49002-1)
- [167] Mery D., Astruc D. / Dendritic catalysis: major concepts and recent progress// Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 1965-1979.
- [168] Berger A., Gebbink R. J. M. K. / Transition metal dendrimer catalysts // Top. Organomet. Chem. 2006. V. 20. P. 1-38.
- [169] Готлиб Ю.Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. / Физическая кинетика макромолекул. // Л.: Химия. 1986.
- [170] Дой М., Эдвардс С. / Динамическая теория полимеров // Москва: Мир. 1988.
- [171] Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. / Статистическая физика макромолекул // М.: Наука. 1989.
- [172] Gurtovenko A. A., Blumen A. / Generalized gaussian structures: models for polymer systems with complex topologies // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 182.
 P. 171–282
- [173] Готлиб Ю. Я., Неелов А. И. / Релаксационный спектр динамической модели дендримерной макромолекулы, состоящей из свободносочлененных жестких звеньев // Высокомолек. соед. А. 2003. Т.45. №10. СС.1668-1683
- [174] Graessley W. W. / Linear viscoelasticity in gaussian networks // Macromolecules. 1980. V. 13. №. 2. P. 372-376.

- [175] Kloczkowski A., Mark J. E., Frisch H. L. / The relaxation spectrum for gaussian networks // Macromolecules. 1990. V. 23. №14. P. 3481-3490.
- [176] Kloczkowski A. / Application of statistical mechanics to the analysis of various physical properties of elastomeric networks - a review // Polymer. 2002. V. 43. №4. P. 1503-1525
- [177] Головачев Г. / Модельная теория низкочастотных динамических свойств сетчатых полимерных с учетом межцепного трения // Дис. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС РАН. 1998.
- [178] Cai C., Chen Z. Y. / Rouse dynamics of dendrimer model in the Θ condition// Macromolecules. 1997. V. 30. №17. P. 5104-5117.
- [179] Mourey T. H., Turner S.R., Rubinstein M., Frechet J.M.J., Hawker C.J., Wooley K. L. / Unique behavior of dendritic macromolecules: intrinsic viscosity of polyether dendrimers // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 2401-2406.
- [180] Matthews O. A., Shipway A. N., Stoddart J. F. / Dendrimer branching out from curiosities into new technologies // Prog. Polym. Sci. 1998. V. 23. P. 1-56.
- [181] Biswas P., Kant R., Blumen A. / Polymer dynamics and topology: extension of stars and dendrimers in external fields // Macromol. Theory Simul. 2000.
 V. 9. №1. P. 56-67.
- [182] Uppuluri S., Morrison F. A., Dvornic P. R. / Rheology of dendrimers. 2. Bulk polyamidoamine dendrimers under steady shear, creep, and dynamic oscillatory shear // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 2551-2560.
- [183] Dolgushev M., Blumen A. / Dynamics of semiflexible treelike polymeric networks // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. Nº4. P. 044905.
- [184] Dolgushev M., Blumen A. / Dynamics of semiflexible chains, stars, and dendrimers // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 5378-5387.
- [185] Dolgushev M., Blumen A. / Dynamics of chains and dendrimers with heterogeneous semiflexibility // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. №12. P. 124905.

- [186] Dolgushev M., Berezovska G., Blumen A. / Branched semiflexible polymers: theoretical and simulation aspects // Macromol. Theory Simul. 2011. V. 20. №8. P. 621-644.
- [187] Fürstenberg F., Dolgushev M., Blumen A. / Analytical model for the dynamics of semiflexible dendritic polymers // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. №15. P. 154904.
- [188] Fürstenberg F., Dolgushev M., Blumen A. / Dynamics of semiflexible regular hyperbranched polymers // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. №3. P. 034904.
- [189] Bixon M., Zwanzig R. / Optimized rouse-zimm theory for stiff polymers // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 1896-1902.
- [190] La Ferla R. / Conformations and dynamics of dendrimers and cascade macromolecules // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. №2. P. 688-700.
- [191] Zimm B. H. / Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss // J. Chem. Phys. 1956 V. 24. №2. P269-278.
- [192] Biswas P., Kant R., Blumen A. / Hydrodynamic effects on the extension of stars and dendrimers in external fields // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. №5. P. 2430-2441.
- [193] von Ferber C., Blumen A. / Dynamics of dendrimers and of randomly built branched polymers // J. Chem. Phys. V. 116. №19. P. 8616-8623
- [194] Chen Z. Y., Cai C. / Dynamics of starburst dendrimers // Macromolecules.1999. V. 32. №16. P. 5423-5434.
- [195] Fixman M. / Variational bounds for polymer transport coefficients // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. №3. P. 1588-1593.
- [196] Ganazzoli F., La Ferla R., Terragni G. / Conformational properties and intrinsic viscosity of dendrimers under excluded-volume conditions // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6611-6620.

- [197] Ganazzoli F., La Ferla R., Raffaini G. / Intramolecular dynamics of dendrimers under excluded-volume conditions // Macromolecules. 2001. V. 34. №12. P. 4222-4228.
- [198] Rai G. J., Kumar A., Biswas P. / Intramolecular relaxation of flexible dendrimers with excluded volume // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 034902.
- [199] Kant R., Biswas P., Blumen A. / Hydrodynamic effects on the extension of stars and dendrimers in external fields // Macromol. Theory Simul. 2000. V.
 9. №8. P. 608–620.
- [200] Kumar A., Biswas P. / Orientational relaxation in semiflexible dendrimers // Phys. Chem. Chem. Phys. 20013. V. 15. P. 20294.
- [201] Karatasos K., Adolf D., Davies G. R. / Statics and dynamics of model dendrimers as studied by molecular dynamics simulations // J. Chem. Phys. 2001 V. 115. №11. P. 5310–5318.
- [202] Karatasos K. / Static and dynamic behavior in model dendrimer melts: toward the glass transition // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 4472-4483.
- [203] Karatasos K. / Glass transition in dendrimers // Macromolecules. 2006. V.39. P. 4619-4626
- [204] Люлин С. В., Люлин А. В., Даринский А. А. / Моделирование заряженных дендримеров методом броуновской динамики. Динамические свойства // Высокомол. Соед. Сер. А. 2004. Т.46. №2. С.330–342.
- [205] Lyulin S. V., Darinskii A. A., Lyulin A. V., Michels M. A. J. / Computer simulation of dynamics of neutral and charged dendrimers // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 4676-4685.
- [206] Zhou T., Chen S. B. / A simulation study on dynamics of dendrimerpolymer conjugates // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 6686-6692.
- [207] Mazo M. A., Shamaev M. Y., Balabaev N. K., Darinskii A. A., Neelov I. M.
 / Conformational mobility of carbosilane dendrimer: molecular dynamics simulation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 1285–1289.
- [208] Lyulin A. V., Davies G. R., Adolf D. B. / Brownian dynamics simulations of dendrimers under shear flow // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 3294-3304.
- [209] Gorman C. B., Smith J. C. / Effect of repeat unit flexibility on dendrimer conformation as studied by atomistic molecular dynamics simulations // Polymer. 2000. V. 41. P. 675–683.
- [210] Meltzer A. D., Tirrell D. A., Jones A. A., Inglefield P. T., Hedstrand D. M., Tomalia D. A. / Chain dynamics in poly(amidoamine) dendrimers: a study of carbon-13 NMR relaxation parameters // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 4541–4548.
- [211] Meltzer A. D., Tirrell D. A., Jones A. A., Inglefield P. T. / Chain dynamics in poly(amido amine) dendrimers - a study of H-2 NMR relaxation parameters // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 4549–4552.
- [212] Malveau C., Baille W. E., Zhu X. X., Ford W. T. / Molecular dynamics of hydrophilic poly(propylene imine) dendrimers in aqueous solutions by H-1 NMR relaxation // J. Polym Sci., Part B: Polym. Phys. 2003. V. 41. P. 2969– 2975.
- [213] Baille W. E., Malveau C., Zhu X. X., Kim Y. H., Ford W. T. / Self-diffusion of hydrophilic poly(propyleneimine) dendrimers in poly(vinyl alcohol) solutions and gels by pulsed field gradient NMR spectroscopy // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 839–847.
- [214] Welch K. T., Arevalo S., Turner J. F. C., Gomez R. / An NMR and molecular modeling study of carbosilane-based dendrimers functionalized with phenolic groups or titanium complexes at the periphery // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1217–1227.
- [215] Van-Quynh A., Filip D., Cruz C., Sebastiao P. J., Ribeiro A. C., Rueff J.-M., Marcos M., Serrano J. L. / NMR relaxation study of molecular dynamics in columnar and smectic phases of a PAMAM liquid-crystalline co-dendrimer // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 18. P. 149–158.

- [216] Domenici V., Cifelli M., Veracini C. A., Boiko N. I., Agina E. V., Shibaev V. P. / Order and dynamics of a liquid crystalline dendrimer by means of H-2 NMR spectroscopy // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 14718–14728.
- [217] Leshchiner I., Agina E., Boiko N., Richardson R. M., Edler K. J., Shibaev V. P. / Liquid crystal codendrimers with a statistical distribution of phenolic and mesogenic groups: behavior as Langmuir and Langmuir-blodgett films // Langmuir. 2008. V. 24. P. 11082–11088.
- [218] Sagidullin A. I., Muzafarov A. M., Krykin M. A., Ozerin A. N., Skirda V. D., Ignat'eva G. M. / Generalized concentration dependence of self-diffusion coefficients in poly(allylcarbosilane) dendrimer solutions // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 9472-9479.
- [219] Sagidullin A., Skirda V. D., Tarinova E. A., Muzafarov A. M., Kryakin M. A., Ozerin A. N., Fritzinger B., Scheler U. / Self-diffusion and nuclear magnetic relaxation of dendritic macromolecules in solutions // Appl. Magn. Reson. 2003. V. 25. P. 129–156.
- [220] Sagidullin A., Fritzinger B., Scheler U., Skirda V. D. / Self-diffusion of lowgeneration PAMAM dendrimers with hydroxyl surface groups in solutions: a general regularity // Polymer. 2004. V. 45. P. 165–170.
- [221] Stark B., Stuhn B., Frey H., Lach C., Lorenz K., Frick B. / Segmental dynamics in dendrimers with perfluorinated end groups: a study using quasielastic neutron scattering // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 5415– 5423.
- [222] Rathgeber S., Monkenbusch M., Hedrick J. L., Trolsas M., Gast A. P. / Starlike dendrimers in solutions: structural properties and internal dynamics.
 // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 204908.
- [223] Li X., Zamponi M., Hong K., Porcar L., Shew C.-Y., Jenkins T., Liu E., Smith G. S., Herwig K. W., Liu Y., Chen W.-R. / PH responsiveness of polyelectrolyte dendrimers: a dynamical perspective // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 618–622.

- [224] Emran S. K., Newkome G. R., Weis C. D., Harmon J. P. / Molecular relaxations in ester-terminated, amine-based dendrimers // J. Polym. Sci. B. 1999. V. 37. P. 2025–2038.
- [225] Ковшик А. П., Рагимов Д. А., Ковшик С. А., Бойко Н. И., Лезов А. В., Рюмцев Е. И. / Диэлектрическая релаксация в расплавах карбосилановых дендримеров с алкилоксицианобифенильными концевыми группами // Журнал Физической Химии. 2003. Т.77. №6. С.1041-1045.
- [226] Mijovic J., Ristic S., Kenny J. / Dynamics of six generations of PAMAM dendrimers as studied by dielectric relaxation spectroscopy // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 5212–5221.
- [227] Natali S., Mijovic J. / Molecular dynamics of PEG-dendrimer blends and PEGylated dendrimers // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 6799–6807.
- [228] Jahromi S., Palmen J. H. M., Steeman P. A. M. / Rheology of side dendritic polymers // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 577-581.
- [229] Sendijarevic I., McHugh A. J. / Effects of molecular variables and architecture on the rheological behavior of dendritic polymers // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 590-596.
- [230] Aumanen J., Kesti T., Sundstro V., Teobaldi G., Zerbetto F., Werner N., Richardt G., van Heyst J., Vogtle F., Korppi-Tommola J. / Internal dynamics and energy transfer in dansylated POPAM dendrimers and their eosin complexes // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 1548–1558.
- [231] Aumanen J., Teobaldi, G., Zerbetto F., Korppi-Tommola J. / The effect of temperature on the internal dynamics of dansylated POPAM dendrimers // RSC Advances. 2011. V. 1. P. 1778–1787.
- [232] Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г., Ананьева Т. Д., Власов Г. П., Баянова Н. В., Некрасова Т. Н., Смыслов Р. Ю. / Особенности структурной организации и свойств лизиновых дендримеров разных генераций и супрамолекулярных структур с их участием // Высокомолек. соед., сер. А. 2007. Т.49. №6. С.1013-1020.

- [233] Лезов А. В., Мельникова А. Б., Полушкина Г. Е., Антонов Е. А, Новицкая М. Е., Бойко Н. И., Пономоренко С. А., Ребров Е. А., Шибаев В. П., Рюмцев Е. И., Музафаров А. М / Самоорганизация концевых мезогенных групп в молекулах карбосилановых дендримеров // Док. РАН. 2001. V. 381. №1. Р. 69-73.
- [234] Лезов А. В., Полушкина Г. Е., Михайлова М. Е., Реброва Е. А., Музафаров А. М., Рюмцев Е. И. / Электрооптические свойства карбосилановых дендримеров с мезогенными концевыми группами в растворе // Журнал физической химии. 2003. Т.77. №6. С.1050-1053.
- [235] Jiang D.-L., Aida T. / Photoisomerization in dendrimers by harvesting of low-energy photons // Nature. 1997. V. 388. P. 454-456.
- [236] Gorman C. B., Hager M. W., Parkhurst B. L., Smith J. C. / Use of a paramagnetic core to affect longitudinal nuclear relaxation in dendrimers - a tool for probing dendrimer conformation // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 815-822.
- [237] Hecht S., Frechet J. M. J. / An alternative synthetic approach toward dendritic macromolecules: novel benzene-core dendrimers via alkyne cyclotrimerization // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 4084.
- [238] Chai M., Niu Y., Youngs W. J., Rinaldi P. L. J. / Structure and conformation of DAB dendrimers in solution via multidimensional NMR techniques // Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 4670-4678.
- [239] van Manen H. J., Fokkens R. H., Nibbering N. M. M., van Veggel F. C. J. M., Reinhoudt D. N. J. / Convergent synthesis of noncovalent metallodendrimers containing hydrophobic dendrons at the periphery // Org. Chem. 2001. V. 66. P. 4643-4650.
- [240] Kimata S.-I., Jiang D.-L., Aida T. / Morphology-dependent luminescence properties of poly(benzyl ether) dendrimers // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 3524-3530.

- [241] Buschhaus B., Bauer W., Hirsch A. / Synthesis and chiroptical properties of a new type of chiral depsipeptide dendrons // Tetrahedron. 2003. V. 59. P. 3899-3915.
- [242] Uyemura M., Aida T. / Characteristics of organic transformations in a confined dendritic core: Studies on the AMN-initiated reaction of dendrimer cobalt(II) porphyrins with alkynes // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 3492-3500.
- [243] Zloh M., Ramaswamy C., Sakthivel T., Wilderspin A., Florence A. T. / Investigation of the association and flexibility of cationic lipidic peptide dendrons by NMR spectroscopy // Magn. Reson. Chem. 2005. V. 43. P. 47-52.
- [244] Fernandez-Megia E., Correa J., Riguera R. / "Clickable" PEG-dendritic block copolymers // Biomacromolecules. 2006. V. 7. P. 3104-3111.
- [245] Moreno K. X., Simanek E. E. / Conformational analysis of triazine dendrimers: using NMR spectroscopy to probe the choreography of a dendrimer's dance // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 4108-4114.
- [246] Pinto L. F., Correa J., Martin-Pastor M., Riguera R. / The dynamics of dendrimers by NMR relaxation: interpretation pitfalls // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 1972-1977.
- [247] Bosman A. W., Janssen H. M., Meijer E. W. / About dendrimers: structure, physical properties, and applications // Chem. Rev. 1999. V. 99. №7. P. 1665-1688.
- [248] Rietveld I. B., Bedeaux D. / Self-diffusion of poly(propylene imine) dendrimers in methanol // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 7912-7917.
- [249] Zuccaccia D., Busetto L., Cassani M. C., Macchioni A., Mazzoni R. / PGSE NMR studies on DAB-organo-rhodium dendrimers: evaluation of the molecular size, self-aggregation tendency, and surface metal density // Organometallics. 2006. V. 25. P. 2201-2208.
- [250] Hawker C. J., Malmstrom E. E., Franck C. W., Kamf J. P. J. / Exact linear analogs of dendritic polyether macromolecules: design, synthesis, and unique properties // Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 9903-9904.

- [251] Giupponi G., Buzza D. M. A., Adolf D. B. / Are polyelectrolyte dendrimers stimuli responsive? // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 5959-5965.
- [252] Zhuang W., Kasemi E., Ding Y., Kroeger M., Schluter A. D., Rabe J. P. / Self-folding of charged single dendronized polymers // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 3204-3210.
- [253] Blaak R., Lehmann S., Likos C. N. / Charge-induced conformational changes of dendrimers // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 4452-4458
- [254] Li M., Li Y., Zeng Y., Chen J., Li Y. / Intramolecular exciplex formation induced by the folding-back conformation of poly(aryl ether) dendrimers // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. P. 11554-11559.
- [255] Fritzinger B., Scheler U. / Scaling behaviour of PAMAM dendrimers determined by diffusion NMR // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. P. 1288–1291.
- [256] Rathgeber S., Monkenbusch M., Kreitschmann M., Urban V., Brulet A. / Dynamics of star-burst dendrimers in solution in relation to their structural properties // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 4047-4062.
- [257] Rosenfeldt S., Dingenouts N., Ballauff M., Lindner P., Werner N., Vogtle F.
 / Distribution of end groups within a dendritic structure: a SANS study including contrast variation // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 8098-8105.
- [258] Mallamace F., Canetta E., Lombardo D., Mazzaglia A., Romeo A., Monsu-Scolaro L., Maino G. / Scaling properties in the internal structure of dendrimer systems // Physica A. 2002. V. 304. P. 235–243.
- [259] Prosa T. J., Bauer B. J., Amis E. J., Tomalia D. A., Scherrenberg R. / A SAXS study of the internal structure of dendritic polymer systems // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 1997. V. 35. P. 2913–2924.
- [260] Stechemesser S., Eimer W. / Solvent-dependent swelling of poly(amido amine) starburst dendrimers // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 2204-2206.
- [261] Wong S., Appelhans D., Voit B., Scheler U. / Effect of branching on the scaling behavior of poly(ether amide) dendrons and dendrimers // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 678-680.

- [262] Scherrenberg R., Coussens B., van Vliet P., Edouard G., Brackman J., de Brabander E./ The molecular characteristics of poly(propyleneimine) dendrimers as studied with small-angle neutron scattering, viscosimetry, and molecular dynamics // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 456-461.
- [263] Tande B. M., Wagner N. J., Mackay M. E., Hawker C. J., Jeong M. / Viscosimetric, hydrodynamic and conformational properties of dendrimers and dendrons // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 8580-8585.
- [264] Hong K., Liu Y., Porcar L., Liu D., Gao C. Y., Smith G. S., Herwig K. W., Cai S., Li X., Wu B., Chen W.-R., Liu L. / Structural response of polyelectrolyte dendrimer towards molecular protonation: the inconsistency revealed by SANS and NMR // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 064116.
- [265] Rudnick J., Gaspari G. / The aspherity of random walks // J. Phys. A. 1986.V. 19. P. L191-L193.
- [266] Roberts B. P., Krippner G. Y., Scanlon M. J., Chalmers D. K. / Molecular dynamics of variegated polyamide dendrimers // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 2784-2794.
- [267] Falkovich S., Markelov D., Neelov I., Darinskii A. / Are structural properties of dendrimers sensitive to the symmetry of branching? Computer simulation of lysine dendrimers // Journal of Chemical Physics. 2013. V. 139. P. 064903.
- [268] Murat M., Grest G. S. / Molecular dynamics study of dendrimer molecules in solvents of varying quality // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 1278– 1285.
- [269] Wallace E. J., Buzza D. M. A., Read D. J. / Monte carlo simulation scheme for dendrimers satisfying detailed balance // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 7140–7146.
- [270] Giupponi G., Buzza D. M. A. / A Monte Carlo simulation scheme for nonideal dendrimers satisfying detailed balance // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 9799-9812.

- [271] Goltze I. O., Likos C. N. / Conformations of flexible dendrimers: a simulation study // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 8189–8197.
- [272] Lescanec R. L., Muthukumar M. / Configurational characteristics and scaling behavior of starburst molecules: a computational study // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 2280–2288.
- [273] Chen Z. Y., Cui S.-M. / Monte Carlo simulations of star-burst dendrimers // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7943–7952.
- [274] Cavallo L., Fraternali F. / A molecular dynamics study of the first five generations of poly(propylene imine) dendrimers modified with N-tBoc-Lphenylalanine // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. P. 927–934.
- [275] Zacharopoulos N., Economou I. G. / Morphology and organization of poly(propylene imine) dendrimers in the melt from molecular dynamics simulation // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 1814–1821.
- [276] Sheng Y.-J., Jiang S., Tsao H.-K. / Radial size of a starburst dendrimer in solvents of varying quality // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 7865–7868.
- [277] Timoshenko E. G., Kuznetsov Yu. A., Connolly R. / Conformations of dendrimers in dilute solution // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 9050–9062.
- [278] Klos J. S., Sommer J. U. / Properties of dendrimers with flexible spacerchains: a Monte Carlo study // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 4878-4886.
- [279] Klos J. S., Sommer J. U. / Simulations of terminally-charged dendrimers with flexible spacer-chains and explicit counterions // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 4418-4427.
- [280] Rathgeber S., Pakula T., Urban V. / Structure of star-burst dendrimers: a comparison between small angle x-ray scattering and computer simulation results // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. №8. P. 3840-3853.
- [281] Klos J. S., Sommer J.-U. / Coarse grained simulations of neutral and charged dendrimers // Polym. Sci. Ser. C. 2013. V. 55. №1. P. 125-153.
- [282] Welch P., Muthukumar M. / Tuning the density profile of dendritic polyelectrolytes // Macromolecules. 1998. V. 31. №17. P. 5892.

- [283] Люлин С. В., Люлин А. В., Даринский А. А. / Моделирование заряженных дендримеров методом броуновской динамики. Статистические свойства // Высокомол. Соед. Сер. А. 2004. Т.46. №2. С.321–329.
- [284] Lyulin S. V., Evers L. J., van der Schoot P., Darinskii A. A., Lyulin A. V., Michels M. A. J. / Effect of solvent quality and electrostatic interactions on size and structure of dendrimers. Brownian dynamics simulation and meanfield theory // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 3049–3063.
- [285] Galperin D. E., Ivanov V. A., Mazo M. A., Khokhlov A. R. / The effect of counterions on the structure of charged dendrimers: computer-assisted Monte Carlo simulation // Polym. Sci. Ser. A. 2005. V. 47. P. 61-65.
- [286] Gurtovenko A. A., Lyulin S. V., Karttunen M., Vattulainen L. / Molecular dynamics study of charged dendrimers in salt-free solution: effect of counterions // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 094904.
- [287] Liu Y., Bryantsev V. S., Diallo M. S., Goddard III W. A. / PAMAM dendrimers undergo pH responsive conformational changes without swelling // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 2798–2799.
- [288] Klos J. S., Sommer J. U. / Simulations of dendrimers with flexible spacer chains and explicit counterions under low and neutral pH conditions // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 10659-10667.
- [289] Chen W.-R., Porcar L., Liu Y., Butler P. D., Magid L. J. / Small angle neutron scattering studies of the counterion effects on the molecular conformation and structure of charged G4 PAMAM dendrimers in aqueous solutions // Macromolecules. 2007. V. 40. №16. P. 5887-5898.
- [290] Nisato G., Ivkov R., Amis E. J. / Size invariance of polyelectrolyte dendrimers // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 4172-4176.
- [291] De Gennes P. -G., Hervet H. / Statistics of starburst polymers // J. Phys. Lett. 1983. V. 44. P. 351–360.
- [292] Freire J. J., Rubio A. M. / Conformational properties and rouse dynamics of different dendrimer molecules // Polymer. 2009. V. 49. P. 2762–2769.

- [293] Mansfield M. L., Klushin L. / Monte-carlo studies of dendrimer macromolecules // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 4262–4268.
- [294] Boris D., Rubinstein M. / A self-consistent mean field model of a starburst dendrimer: dense Core vs Dense shell // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7251-7260.
- [295] Мазо М. А., Шейко С. С., Перов Н. С., Гусарова Е. Б., Балабаев Н. К. / Молекулярно-динамическое моделирование структуры карбосилановых дендримеров // Изв. АН. Сер. Физ. 1997. Т.61. №9. С.1728-1732.
- [296] Lyulin A. V., Davies G. R., Adolf D. B. / Location of terminal groups of dendrimers: brownian dynamics simulation // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6899-6900.
- [297] Zook T. C., Pickett G. T. / Hollow-core dendrimers revisited // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 015502.
- [298] Ballauff M., Likos C. N. / Dendrimers in solution: insight from theory and simulation // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 2998–3020.
- [299] Rud O. V., Polotsky A. A., Gillich T., Borisov O. V., Leermakers F. A. M., Textor M., Birshtein T. M. / Dendritic spherical polymer brushes: theory and self-consistent field modeling // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 4651– 4662.
- [300] Ruiz J., Lafuente G., Marcen S., Ornelas C., Lazare S., Cloutet E., Blais J.-C., Astruc D. / Construction of giant dendrimers using a tripodal building block // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 7250-7257.
- [301] Potschke D., Ballauff M., Borsali R., Pecora R. / In structure and dynamics of polymers and colloidal systems // Kluwer: Dordrecht, The Netherlands. 2002.
- [302] Potschke D., Ballauff M., Lindner P., Fischer M., Vogtle F. / Analysis of the structure of dendrimers in solution by small-angle neutron scattering including contrast variation // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 4079-4087.

- [303] Ballauff M. / Structure of dendrimers in dilute solution // Top. Curr. Chem. 2001. V. 212. P. 177-194.
- [304] Likos C. N., Ballauff M. / Equilibrium structure of dendrimers results and open questions // Top. Curr. Chem. 2005. V. 245. P. 239-252.
- [305] Topp A., Buer B. J., Tomalia D. A., Amis E. J. / Effect of solvent quality on the molecular dimensions of PAMAM dendrimers // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 7232-7137.
- [306] Wooley K. L., Hawker C. J., Pochan J. M., Frechet J. M. J. / Physical properties of dendritic macromolecules: a study of glass transition temperature // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 1514-1519.
- [307] Wooley K. L., Klug C. A., Tasaki K., Schaefer J. / Shapes of dendrimers from rotational-echo double-resonance NMR // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 53-58.
- [308] De Backer S., Prinzie Y., Verheijen W., Smet M., Desmedt K., Delahen W., De Schryver F.C. / Solvent dependence of the hydrodynamical volume of dendrimers with a rubicene core // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 5451-5455.
- [309] Lee I., Athey B. D., Wetzel A. W., Meixner A. W., Baker J. R. Jr. / Structural molecular dynamics studies on polyamidoamine dendrimers for a therapeutic application: effects of pH and generation // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 4510-4520.
- [310] Гальперин Д. Е., Иванов В. А., Мазо М. А., Хохлов А. Р. / Влияние контрионов на структуру заряженных дендримеров: компьютерное моделирование методом Монте-Карло // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 78-84.
- [311] Bosman A. W., Bruining M. J., Koojman H., Spek A. L., Janssen R. A. J., Meijer E.W. / Concerning the localization of end groups in dendrimers // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 8547-8548.
- [312] Ardoin N., Astruc D. / Molecular trees: from syntheses towards applications// Bull Soc. Chim. Fr. 1995. V. 132. P. 875-909.

- [313] Huang Q. R., Dubin P. L., Lal J., Moorefield C. N., Newkome G. R. / Smallangle neutron scattering studies of charged carboxyl-terminated dendrimers in solutions // Langmuir. 2005. V. 21. P. 2737-2742.
- [314] Seyrek E., Dubin P. L., Newkome G. R. / Effect of electric field on the mobility of carboxyl-terminated dendrimers // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 10168-10171.
- [315] Chen W., Tomalia D. A., Thomas J. L. / Unusual pH-dependent polarity changes in PAMAM dendrimers: evidence for pH-responsive conformational changes // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 9169-9172.
- [316] Chow H.-F., Mong K.-K., Nongrum M. F., Wan C.-W. / The synthesis and properties of novel functional dendritic molecules // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 8543-8660.
- [317] Власов Г. П., Корольков В. И., Панкова Г. А., Тарасенко И. И., Баранов А. Н., Глазков П. Б., Киселев А. В., Остапенко О. В. Лесина Е. А., Баранов В. С. / Дендримеры на основе лизина и их «звездообразные» полимерные производные: возможность использования для компактизации ДНК и доставки экспрессирующих генетических конструкций in vitro // Биорган. Химия. 2004 Т.30 №1. С.15-24.
- [318] Carbone P., Calabretta A., Di Stefano M., Negri F., Mullen K. / Shape persistence and bistability of planar three-fold core polyphenylene dendrimers: A molecular dynamics study // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 2214-2224.
- [319] Brocorens P., Lazzaroni R., Bredas J.-L. / Molecular modeling simulations of the morphology of polyphenylene dendrimers // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 9218-9227.
- [320] Harnau L., Rosenfeldt S., Ballauff M. / Structure factor and thermodynamics of rigid dendrimers in solution // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 14901.
- [321] Percec V., Johansson G., Ungar G., Zhou J. / Fluorophobic effect induces the self-assembly of semifluorinated tapered monodendrons containing

crown ethers into supramolecular columnar dendrimers which exhibit a homeotropic hexagonal columnar liquid crystalline phase // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 9855-9866.

- [322] Percec V., Chu P., Ungar G., Zhou J. / Rational design of the first nonspherical dendrimer which displays calamitic nematic and smectic thermotropic liquid crystalline phases // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 11441-11454.
- [323] Balagurusamy V. S. K., Ungar G., Percec V., Johansson G. / Rational design of the first spherical supramolecular dendrimers self-organized in a novel thermotropic cubic liquid-crystalline phase and the determination of their shape by X-ray analysis // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 1539-1555.
- [324] Hudson S. D., Jung H.-T., Percec V., Cho W.-D., Johansson G., Ungar G., Balagurusamy V. S. K. / Direct visualization of individual cylindrical and spherical supramolecular dendrimers // Science. 1997. V. 278. P. 449-452.
- [325] Mazo M. A., Perov N. S., Gusarova E. B., Zhulin P. A., Balabaev N. K. / The influence of the chemical structure of terminal fragments on the spatialdynamic organization of dendrimers // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74(Suppl.1). P. S52–S58.
- [326] Bixon M. / Dynamics of polymer molecules in dilute-solutions // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 1459-1466.
- [327] Zwanzig R. / Theoretical basis for the Rouse-Zimm model in polymer solution dynamics / J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 2717-2720.
- [328] Готлиб Ю. Я., Маркелов Д. А. / Теория ориентационной релаксации отдельных выделенных звеньев в дендримере // Высокомолекулярные соединения, Сер.А. 2007. Т.49. №10. С.1838-1858.
- [329] Markelov D. A., Lahderanta E., Gotlib Yu. Ya. / Influence of modified terminal segments on dynamic modulus of dendrimer // Macromolecular Theory and Simulation. 2010. V. 19. №4. P. 158-169.
- [330] Iwaoka N. I., Takano H. / Relaxation of a single dendrimer // J. Phys. Soc. Jpn. 2013. V. 82. No. 064801.

- [331] Perico A., Guenza M. / Viscoelastic relaxation of segment orientation in dilute polymer-solutions // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 3103-3109.
- [332] Wittebort R. J., Szabo A. / Theory of NMR relaxation in macromolecules: Restricted diffusion and jump models for multiple internal rotation in amino acid side chains // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 1722-1736.
- [333] Kimmich R., Fatkullin N. / Polymer Chain Dynamics and NMR // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 170. P. 1-113.
- [334] Rotne J., Prager S. / Variational treatment of hydrodynamic interaction in polymers // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 4831.
- [335] Anufrieva E. V., Gotlib Yu. Ya., Krakovjak M. G., Torchinsky I. A., Sheveleva T. V., Shestopalov D. V. / Polarized luminescence in the investigation of the molecular-weight dependence of the rotational motion of macromolecules in solution // Polym. Sci. U.S.S.R. 1973. V. 15. P. 2874-2886.
- [336] Hess B., Kutzner C., Spoel D., Lindahl E. / GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 435-447.
- [337] Sorin E. J., Pande V. S. / Exploring the helix-coil transition via all-atom equilibrium ensemble simulations // Biophys. J. 2005. V. 88. P. 2472-2493.
- [338] Roberts B. P., Scanlon M. J., Krippner G. Y., Chalmers D. K. / Molecular dynamics of poly(L-lysine) dendrimers with naphthalene disulfonate caps // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 2775-2783.
- [339] Falkovich S., Markelov D., Neelov I., Darinskii A. / Are structural properties of dendrimers sensitive to the symmetry of branching? Computer simulation of lysine dendrimers // Journal of Chemical Physics. 2013. V. 139. P. 064903.
- [340] Markelov D.A., Matveev V. V., Ingman P., Nikolaeva M. N., Lahderanta E., Shevelev V. A., Boiko N. I. / NMR studies of carbosilane dendrimer with terminal mesogenic groups // Journal of Physical Chemistry, B. 2010. V. 114. №12. P. 4159–4165.

- [341] Markelov D. A., Matveev V. V., Ingman P., Lahderanta E., Boiko N. I. / Average relaxation time of internal spectrum for carbosilane dendrimers. NMR studies // Journal of Chemical Physics. 2011. V. 135. P. 124901.
- [342] Gotlib Yu. Ya., Neelov I. M., Torchinskii I. A. / Anisotropy of local relaxation properties of macromolecules - polarized luminescence // Macromol. Theory Simul. 1993. V. 2. P. 1-11.
- [343] Ponomarenko S. A., Rebrov E. A., Boiko N. I., Muzafarov A. M., Shibaev V. P. / Synthesis of carbosilane liquid-crystalline dendrimers of the first-fifth generations containing terminal cyanobiphenyl groups // Polymer Sci. Ser. A. 1998. V. 40. P. 1253-1265.
- [344] Agina E. V., Ponomarenko S. A., Boiko N. I., Rebrov E. A., Muzafarov A. M., Shibaev V. P. / Synthesis and phase behavior of carbosilane LC dendrimers with terminal mesogenic groups based on anisic acid derivatives // Polymer Sci. Ser. A. 2001. V. 43. P. 1000-1007.
- [345] Pinto L. F., Riguera R., Fernandez-Megia E. / Stepwise filtering of the internal layers of dendrimers by transverse-relaxation-edited NMR // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 11513-11516.
- [346] Fleer G. J., Cohen Stuart M. A., Scheutjens J. M. H. M., Cosgrove T., Vincent B. / Polymers at Interfaces // Chapman & Hall: London. 1993.
- [347] Wolterink J. K., van Male J., Daoud M., Borisov O. V. / Starburst polyelectrolytes: scaling and self-consistent-field theory // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 6624—6631.
- [348] Pickett G. T. / Classical path analysis of end-grafted dendrimers: dendrimer forest // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 8784-8791.
- [349] Polotsky A. A., Leermakers F. A. M., Zhulina E. B., Birshtein T. M. / On the two-population structure of brushes made of arm-grafted polymer stars // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 7260—7273.
- [350] Flory P. J. / Principes of polymer chemistry // Cornell University Press: Ithaca. 1954.

- [351] de Gennes P. -G. / Scaling concepts in polymer physics // Cornell University Press: Ithaca and London. 1979.
- [352] Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. / Statistical physics of macromolecules // AIP Press: New York. 1994.
- [353] Rubinshtein M., Colby R. H. / Polymer physics // Oxford University Press: Oxford. 2003.
- [354] Hamley I. W. / The physics of block copolymers // Oxford University Press: Oxford. 1998.
- [355] Bates F. S., Schulz M. F., Rosedale J. H., Almdal K. / Correlation of binary polyolefin phase behavior with statistical segment length asymmetry // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5547–5550.
- [356] Liu A.J.-W., Fredrickson G. H. / Influence of nematic fluctuations on the phase separation of polymer blends // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5551–5553.
- [357] Birshtein T. M., Zhulina E. B., Skvortsov A. M. / Adsorption of polypeptides on solid surfaces I. Effect of chain stiffness // Biopolymers. 1979. V. 18. P. 1171–1186.
- [358] Birshtein T. M., Pryamitsyn V. A. / Coil-globule type transitions in polymers. 2. Theory of coil-globule transition in linear macromolecules // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 1554–1560.
- [359] Wang J., Wolf R. M., Caldwell J. W., Kollman P. A., Case D.A. / Development and testing of a general amber force field // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. P. 1157-1174.
- [360] Smith J. S., Borodin O., Smith G. D. / A quantum chemistry based force field for poly(dimethylsiloxane) // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 20340-20350.
- [361] Cheung D. L., Clark S. J., Wilson M. R. / Parametrization and validation of a force field for liquid-crystal forming molecules // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. №5. P. 051709.

- [362] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R.
 / Molecular dynamics with coupling to an external bath // J. Chem. Phys. 1984. V. 81(8). P. 3684–3690.
- [363] Lemak A. S., Balabaev N. K. / On the berendsen thermostat // Molec. Simulation. 1994. V. 13. P. 177–187.
- [364] Balabaev N. K., Lemak A. S. / Molecular dynamics simulation of ferredoxin in different electronic states // Proc. SPIE. 1993. V. 192. P. 375–385.
- [365] Liu K.-Z., Ullman R. / Nuclear magnetic relaxation of polydimethylsiloxanes in solution // Macromolecules. 1969. V. 2. P. 525-528
- [366] Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H. / High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy // Pergamon Press: Oxford -London-Edinburg–New York-Paris–Frankfurt, 1966. V. 2
- [367] Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. / Surfactants and polymers in aqueous solution // 2nd Edition, Willey: Chichester 2002.
- [368] Маркелов Д. А., Попова М. В., Матвеев В. В. / Некоторые структурные особенности самоассоциатов в системе гидрофобный дендример октаноат натрия—вода по данным ЯМР 13С // Известия Академии наук, Сер. Хим. 2013. № 10. С. 2116—2121.
- [369] Desando M. A., Reeves L. W. / The effects of high-temperatures (29-123-Degrees-C) on critical micelle concentrations in solutions of potassium normal-octanoate in deuterium-oxide - a nuclear-magnetic-resonance study // Can. J. Chem., 1986. V. 64. P. 1823-1828.
- [370] Desando M. A., Reeves L. W. / The demicellization temperature of potassium normal-octanoate in deuterium-oxide as estimated from h-1 and c-13 nuclear-magnetic-resonance spectra // Can. J. Chem. 1986 V. 64. P. 1817-1822.

Статьи

- Ю.Я. Готлиб, Д.А. Маркелов. "Теория релаксационного спектра дендримерной макромолекулы". Высокомолекулярные Соединения, *Сер. А.* 2002, т. 44, № 12, с. 2205-2216.
- Д.А. Маркелов, Ю.Я. Готлиб. "Динамический модуль и вязкость макромолекул дендримера". Сборник статей конференции "Структура и динамика молекулярных систем". 2002, вып. IX, ч. 1, с. 150-153.
- A.A. Gurtovenko, D.A. Markelov, Yu.Ya. Gotlib, and A. Blumen.
 "Dynamics of dendrimer-based polymer networks". *Journal of Chemical Physics*. 2003, v. 119, № 14, p. 7579-7590.
- 4) Д.А. Маркелов, Ю.Я. Готлиб "Теория диэлектрических свойств дендримеров, содержащих полярные группы" Сборник статей конференции "Структура и динамика молекулярных систем" 2003, вып. Х, ч. 1, с. 40-43.
- 5) Ю.Я. Готлиб, Д.А. Маркелов. "Диэлектрическая проницаемость дендримера, содержащего полярные группы". Высокомолекулярные Соединения, Сер. А. 2004, т.46, № 8, с. 1344-1363.
- 6) Д.А. Маркелов, Ю.Я. Готлиб. "Динамический модуль макромолекул дендример, в котором релаксационные свойства концевых сегментов отличаются от внутренних". Сборник статей конференции "Структура и динамика молекулярных систем" 2006, вып. XIII, ч. 2, с. 10-16.
- 7) Ю.Я. Готлиб, Д.А. Маркелов. "Теория ориентационной релаксации отдельных выделенных звеньев в дендримере". *Высокомолекулярные соединения, Сер. А.* 2007, т. 49, № 10, с. 1838-1858.
- 8) Д.А. Маркелов, Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, А.В. Люлин, С.В. Люлин. "Локальная ориентационная подвижность в дендримере.

Теория и компьютерное моделирование" *Высокомолекулярные соединения, Сер. А.* **2009**, т. 51, № 3, с. 469-477.

- 9) D.A. Markelov, S.V. Lyulin, Yu.Ya. Gotlib, A.V. Lyulin, V. V. Matveev,
 E. Lahderanta, A.A. Darinskii. "Orientational Mobility and Relaxation Spectra of Dendrimers: Theory and Computer Simulation". *Journal of Chemical Physics.* 2009, v. 130, № 4, p. 044907.
- 10) D.A. Markelov, V.V. Matveev, P. Ingman, M.N. Nikolaeva, E. Lahderanta, V.A. Shevelev, N.I. Boiko. "NMR Studies of Carbosilane Dendrimer with Terminal Mesogenic Groups". *Journal of Physical Chemistry, B.* 2010, v. 114, № 12, p. 4159–4165.
- D.A. Markelov, E. Lahderanta, Yu.Ya. Gotlib. "Influence of Modified Terminal Segments on Dynamic Modulus of Dendrimer". *Macromolecular Theory and Simulation*. 2010, v. 19, № 4, p. 158-169.
- 12) D.A. Markelov, V.V. Matveev, P. Ingman, E. Lahderanta, N.I. Boiko. "Average Relaxation Time of Internal Spectrum for Carbosilane Dendrimers. NMR studies". *Journal of Chemical Physics*. 2011, v. 135, № 124901.
- 13) А.Н. Шишкин, Е.В. Шишмакова, Д.А. Маркелов, В.В. Матвеев "Спин-решеточная релаксация ядер водорода в разбавленных растворах карбосилановых дендримеров в CDCl₃". Вестник СПбГУ, *Сер. 4.* 2012, вып. 1, с. 6-14.
- 14) Д. А. Маркелов, М. А. Мазо, Н. К. Балабаев, Ю. Я. Готлиб "Температурная зависимость структуры карбосиланового дендримера с цианбифенильными концевыми группами. Молекулярно-динамическое моделирование" Высокомолекулярные соединения Сер. А, 2013, т. 55 № 1, с. 53-61.
- 15) И.М. Неелов, Д.А. Маркелов, С.Г. Фалькович, М Ю. Ильяш, Б.М. Округин, А.А. Даринский "Математическое моделирование лизиновых дендримеров. Температурные зависимости" *Высокомолекулярные соединения, Сер. С*, 2013, т. 55, № 7, с. 963-970

- 16) S. Falkovich, D. Markelov, I. Neelov, A. Darinskii "Are structural properties of dendrimers sensitive to the symmetry of branching? Computer simulation of lysine dendrimers" *Journal of Chemical Physics*, 2013, v. 139, № 064903
- 17) Д.А. Маркелов, М.В. Попова, В.В. Матвеев "Некоторые структурные особенности самоассоциатов в системе гидрофобный дендример—октаноат натрия—вода по данным ЯМР 13С" Известия Академии наук, Сер. Хим., 2013, № 10, с 2116-2121.
- I. Neelov, S. Falkovich, D. Markelov, E. Paci, A. Darinskii, H. Tenhu "Molecular dynamics of lysine dendrimers. Computer simulations and NMR." *Chapter in "Dendrimers in Biomedical Applications*", ed. B. Klajnert, L. Peng, V. Cena, Royal Society of Chemistry, 2013, p. 99-114 (DOI: 10.1039/9781849737296-00099).
- 19) D.A. Markelov, M. Dolgushev, Yu.Ya. Gotlib, A. Blumen "NMR relaxation of the orientation of single segments in semiflexible dendrimers" *Journal of Chemical Physics*, 2014, V. 140, No. 244904.
- 20) D.A. Markelov, A.A. Polotsky, T.M. Birshtein "Formation of a "hollow" interior in the fourth-generation dendrimer with attached oligomeric terminal segments" *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, v. 118, № 51, p. 14961–14971.
- 21) D.A. Markelov, S.G. Falkovich, I.M. Neelov, M.Yu. Ilyash, V.V. Matveev, E. Lahderanta, P. Ingman, A. A. Darinskii "Molecular Dynamics Simulation of Spin-lattice NMR Relaxation in Poly-L-lysine Dendrimers. Manifestation of the Semiflexibility Effect." *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2015, v. 17, p. 3214-3226.

Тезисы докладов

- Markelov D. A., Gotlib Yu. Ya. "Theory of Relaxation Spectrum of Dendrimer" 4th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems" 2002, St.-Petersburg, Russia, Book of Abstract. P-243.
- Маркелов Д. А., Готлиб Ю. Я. "Динамический модуль и вязкость макромолекул дендримера." IX Всероссийская Конференция "Структура и динамика молекулярных систем, Яльчик-2002", 2002 (Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва) Сборник тезисов, с. 47.
- 3) Маркелов Д.А., Готлиб Ю.Я. "Теория диэлектрических свойств дендримеров, содержащих полярные групы." Х Всероссийская Конференция "Структура и динамика молекулярных систем, Яльчик-2003", Уфа, Казань, Москва, Йошкар-Ола, 25 июня – 1 июля, 2003 г. Сборник тезисов, С. 84.
- 4) Маркелов, Д.А., Готлиб Ю. Я. "Релаксационные свойства дендримера в электрическом поле в зависимости от числа генераций, функциональности узлов и распределения дипольных групп" Третья Всероссийская Каргинская Конференция "ПОЛИМЕРЫ-2004", г. Москва, 2004. Сборник тезисов, т. 2, с.221.
- 5) Маркелов Д.А. " Теория релаксационных свойств макромолекул дендримера на модели гауссовых субцепей" Диссертация канд. физ.мат. наук - Санкт-Петербург СПбГУ, 2004, 126 стр.
- 6) Markelov D.A., Gotlib Yu. Ya.. "Orientational mobility of single segment in dendrimer" 5th International Symposium "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems", St.-Petersburg, Russia, June 20-24, 2005, Book of Abstracts, P. P-095.
- 7) Маркелов Д.А., Готлиб Ю.Я. "Теория ориентационной релаксации отдельных звеньев в дендримере". II Санкт-Петербургская конференция молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах", 31 января -2 февраля 2006, Санкт-Петербург, Тезисы докладов, Часть 3, с. 71.

- 8) Маркелов Д.А., Готлиб Ю.Я. "Теория частотных и временных зависимостей динамического модуля дендримера с концевыми сегментами, отличными по вязкоупругим свойствам от внутренних сегментов." XIII Всероссийская Конференция "Структура и динамика молекулярных систем, Яльчик-2006", Уфа, Казань, Москва, Йошкар-Ола, 25 июня – 1 июля, 2006 г. Сборник тезисов, С. 143.
- 9) Markelov D.A., Gotlib Yu.Ya., Darinskii A.A., Lyulin A.V., Lyulin S.V. "Orientational Mobility of Dendrimer Segments: Analytical Theory and Brownian Dynamics Simulation." 6th International Symposium "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems", St.-Petersburg, Russia, June 2-6, 2008, Book of Abstract, P-050.
- 10) Маркелов Д.А., Матвеев В.В., Шевелев В.А., Готлиб Ю.Я. "Проявление ориентационной подвижности сегментов дендримера в ЯМР-релаксации" 5-ая Зимняя молодежная школа-конференция "Магнитынй резонанс и его приложения" (Санкт-Петербург, Россия, 01-05 декабря), 2008, Сборник тезисов, С. 150-152.
- Markelov D. A., Karatasos K., Lyulin S. V., Gotlib Yu. Ya. "Local Orientational Mobility of Dendrimers. Molecular Dynamic Simulations".
 5th Saint-Petersburg Young Scientists Conference "Modern Problems of Polymer science", 19-22 October 2009, Saint-Petersburg Abstract Book, P. 81.
- 12) Shishkin A. N., Markelov D.A, Matveev V. V. "NMR Relaxation Studies of 4-Generation Carbosilane Dendrimer with Terminal Cyanobiphenyl Groups" International Symposium and Summer School in Saint Peterburg, NMRCM, 7th Meeting "NMR in Heterogeneous Systems", Saint Petersburg, Russia, 28 June - 2 July 2010, Book of Abstracts, P. 115
- 13) Маркелов Д. А., Мазо М. А., Балабаев Н. К. "Молекулярнодинамическое моделирование влияния температуры на структурные свойства карбосиланового дендримера с цианбифенильными концевыми группами." Пятая Всероссийская Каргинская Конференция

"Полимеры - 2010" Москва, Россия, 21 – 25 июня **2010**, Сборник тезисов, с. C5-143

- 14) Маркелов Д. А., Готлиб Ю. Я. "Зависимость механических свойств дендримера от вязкоупругих параметров концевых сегментов" Сборник тезисов Пятой Всероссийской Каргинской Конференции "Полимеры - 2010" Москва, Россия, 21 – 25 июня 2010, с. С5-142
- 15) Senichev M. M., Markelov D. A., Matveev V. V."NMR studies of structural features of carbosilane dendrimers of G=1-3-5 generations with ethyl (S)-lactate-containing biphenyl benzoate terminal groups." International Symposium and Summer School in Saint Petersburg, NMRCM, 7th Meeting "NMR in Heterogeneous Systems", Saint Petersburg, Russia, 28 June - 2 July 2010, Book of Abstracts, P. 113.
- 16) Markelov D. A., Matveev V. V., Ingman P., Nikolaeva M. N., Lahderanta E., Shevelev V. A., Boiko N. I. "Structure and dynamic properties of carbosilane dendrimers in solution as studyed by 1H NMR technique." Abstracts of International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems". May 21-24, 2010, Kiev, P. 245.
- 17) **Markelov D. A.** " Dynamical and structure properties of dendrimer macromolecules" Acta Universitatis Lappeenrantaensis. **2011** 428, 58 pages
- Markelov D. A., Popova M. V. "Investigation of Dendrimer-Surfactant-Water Systems by 13C and 1H NMR." 8th International Symposium and Summer School "NMR in Life Sciences", Saint-Petersburg, 2011.
- 19) Matveev V., Markelov D., Ingman P., Lahderanta E. "Orientation mobility of dendrimer segments in dilute solutions: comparison of analytical calculations, computer simulation and NMR relaxation experiments." 8th Liquid Matter Conference September 6-10, 2011 Wien, Austria. Book of abstracts, P. P4.32
- 20) **Markelov D. A.**, Mazo M. A., Balabaev N. K., Gotlib Y. Y. "Analysis of the Temperature Dependence of the Structure of Carbosilane

Dendrimer with Terminal Mesogenic Groups by Molecular Dynamic Simulation." The 22nd International Conference on Chemical Thermodynamics, 5-10 August **2012**, Armacao dos Buzios, Brazil, Book of abstract, P. CO-MS-5.

- 21) Markelov D. A., Popova M. V. "The temperature effects in different sulfactant systems by means 13C NMR." International Symposium and Summer School in Saint Petersburg, NMRCM, 10th Meeting "NMR in Life Sciences", Saint Petersburg, Russia, July 08 - 12, 2013, Book of Abstracts, P. 95.
- 22) Matveev V., Markelov D., Popova M. "Investigation of structural and dynamic properties of carbosilane dendrimers in solutions by using of 1H and 13C NMR techniques." International Soft Matter Conference, Book of Abstracts, 2013, September 15-19, Rome, Italy, P. 699 (POL-2145).
- 23) Маркелов Д. А., Готлиб Ю. Я., Люлин С. В., Даринский А. А., Матвеев В. В. "Локальна ориентационная подвижность в дендримере. Теория, компьютерное моделирования, эксперимент." 9-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах", 11-14 ноябрь 2013, Санкт-Петербург, сборник тезисов, с. 81.
- 24) Маркелов Д. А., Матвеев В. В., Мазо М. А., Балабаев Н. К., Готлиб Ю. Я., Полоцкий А. А., Бирштейн Т. М. "Формирование полости в карбосилановом дендримере с концевыми мезогенными группами и исследование причин ее образования: теория, компьютерное моделирование, эксперимент." Шестая всероссийская каргинская конференция "Полимеры -2014", 27-31 января 2014, Санкт-Петербург, сборник тезисов, с. 210
- 25) Маркелов Д. А., Фалькович С. Г., Неелов И. М., Даринский А. А. "Молекулярно-динамическое моделирование лизиновых дендримеров при различных температурах." Шестая всероссийская каргинская конференция "Полимеры - 2014", 27-31

января 2014 года, сборник тезисов, с. 684.

26) Markelov D. A., Dolgushev M., Gotlib Yu. Ya., Blumen A. "Orientation properties of semiflexible dendrimers and their manifestation in nmr spin-lattice relaxation" 8th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems St. Petersburg, June 2-6, 2014, book of abstracts, P. P-007.