

УДК 541.64:539.199

# ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИГИДРОКСИКАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРАХ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ<sup>1</sup>

© 2000 г. М. А. Фадеев, А. Н. Озерин

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

Поступила в редакцию 14.01.99 г.

Принята в печать 18.10.99 г.

Методами молекулярного моделирования изучена динамика ассоциации двух полигидроксикарбосиленовых дендримерных макромолекул. Для оценки характера меж- и внутримолекулярных взаимодействий проанализированы спектр различных состояний и динамика переходов между ними для функциональных гидроксильных групп, проявляющих специфическое взаимодействие по типу водородных связей. Обнаружен эффект "упругости формы" взаимодействующих дендримеров. Установлено, что ассоциат из двух дендримеров имел форму, близкую к сферической, причем взаимопроникновение двух структур не происходило в течение всего времени эксперимента. Сделан вывод о неспецифическом характере межмолекулярных взаимодействий, определяющих энергетику и динамику ассоциации дендримеров.

## ВВЕДЕНИЕ

В течение последних нескольких лет достигнут существенный прогресс в области синтеза различного типа дендримеров и сверхразветвленных полимеров [1–4]. Одним из интересных и эффективных способов расширения возможностей практического применения таких материалов является введение функциональных групп в структуру дендритных макромолекул. Так, в работе [5] сообщается о синтезе гидроксилипроизводных полиаллилкарбосиленовых дендримеров и сверхразветвленных полимеров.

Введение гидроксилсодержащих групп в структуру дендримерных макромолекул позволяет контролировать гидрофобно-гидрофильный баланс макромолекулы в целом. Вместе с тем размещение гидрофильных гидроксильных групп в периферийной части гидрофобного ядра дает возможность организовать своеобразные молекулярные мицеллы [6], отличительной чертой которых являются постоянство состава и регулируемое из-

менение линейных размеров при изменении условий воздействия внешней среды [7, 8].

Практическое использование подобных функциональных макромолекул для организации, например, процессов молекулярного разделения или транспорта требует предварительного изучения всего спектра меж- и внутримолекулярных взаимодействий в таких системах различными методами. Для решения этой проблемы в последнее время, наряду с развитием новых экспериментальных подходов, все более широкое применение находят методы молекулярного моделирования [8–13]. Такими методами удобно исследовать системы, в которых в качестве своеобразных методов, позволяющих проследить за тонкими особенностями взаимодействий, выступают функциональные (например, гидроксильные) группы. В этом случае появляется возможность прямого сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными.

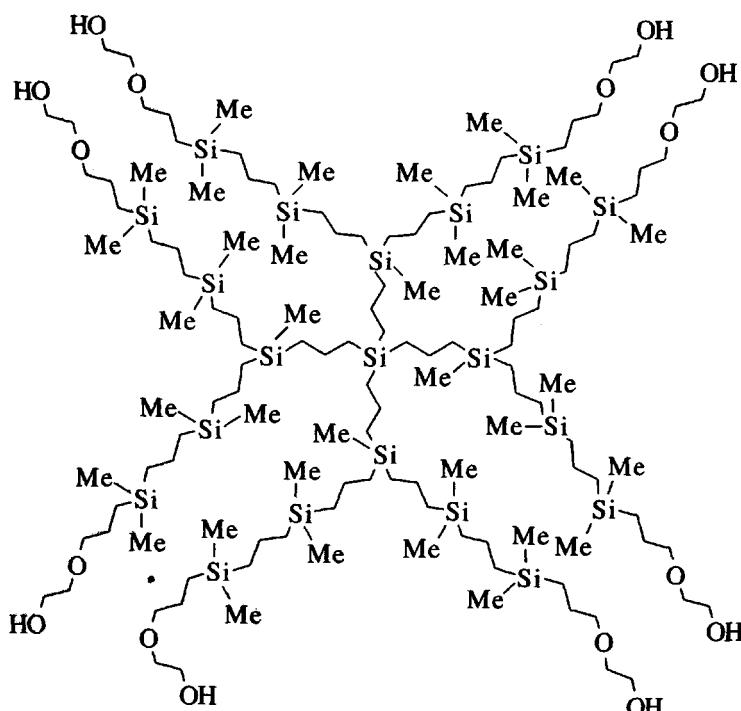
Цель настоящей работы – исследование меж- и внутримолекулярных взаимодействий гидроксильных групп в функциональных полигидроксикарбосиленовых дендримерах методами молекулярного моделирования.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33528а).

## ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служил полигидроксикарбосиленовый дендример третьей генера-

ции, содержащий восемь концевых гидроксильных групп. Синтез дендримера описан в работе [5], плоскостная проекция структурной формулы приведена ниже.



Молекулярное моделирование структуры исследуемого дендримера проводили с помощью программного комплекса HyperChem rel.5 фирмы "HyperCube". Силовое поле MM+, использованное при моделировании, является дальнейшим развитием метода MM2 [14, 15].

Оптимизацию молекулярной структуры дендримера выполняли как в работе [13]. Для уточнения зарядов на атомах применяли метод MNDO в атом-атомном приближении.

Моделирование проводили в соответствии со схемой [16] при постоянной температуре 300 К. Шаг интегрирования составлял 0.5 фс. В процессе эксперимента контролировали сохранение полного и вращательного импульсов макромолекул.

Молекулярно-динамический эксперимент выполняли с целью получения равновесных характеристик молекулярных структур при нормальных условиях. Для последующей обработки и получения численных структурных характеристик регистрировали динамическую траекторию мо-

лекулы в течение достаточно длительного времени (300 пс).

При изучении динамики образования водородных связей в системе применяли критерии их образования, принятые в рамках программного комплекса HyperChem. Согласно этим критериям, расстояние между взаимодействующим атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода должно быть меньше 0.32 нм, а угол O—H...O должен находиться в интервале 150°–180°.

Моделирование проводили в вакууме без учета влияния среды.

Очевидно, что характер меж- и внутримолекулярных взаимодействий в реальных растворах макромолекул в первую очередь будет определяться температурой системы, типом (качеством) растворителя, концентрацией полимера. Используемый в данной работе вариант моделирования (постоянная температура, вакуум в качестве среды) наиболее близко отвечает описанию поведения разбавленных растворов дендримеров в нормальных условиях в плохих (для исследуемых гидроксилсодержащих дендримеров) неполярных растворителях. Это – растворители типа C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

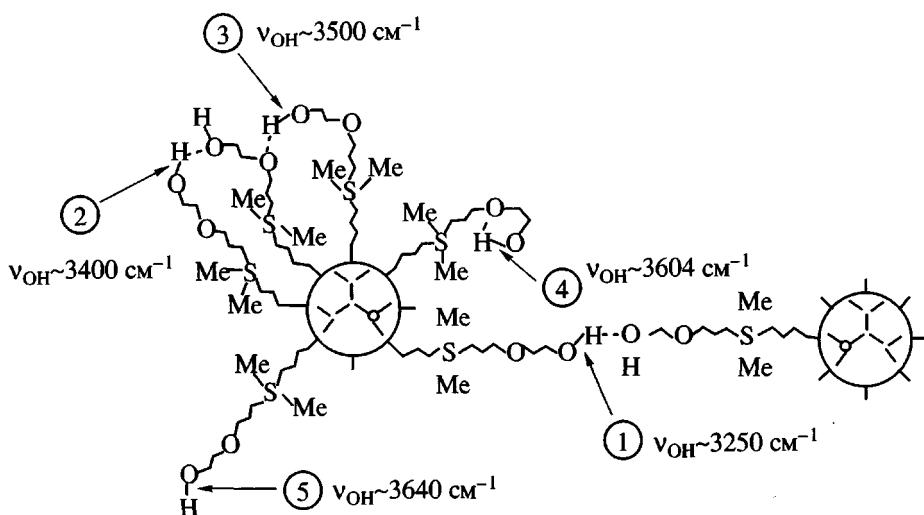


Рис. 1. Отнесение полос ИК-спектра полигидроксикарбосиланового дендримера в растворе по типам водородных связей [5] и их модельное представление.

или  $\text{CCl}_4$ , для которых относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  (1.89 и 2.23 соответственно) настолько близка к значению  $\epsilon = 1$  для вакуума, что можно провести качественное сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными. Поскольку вакуум является заведомо плохим "растворителем" для гидроксилодержащих дендримеров, практический интерес представляет изучение ассоциированных форм дендримеров. В данной работе меж- и внутримолекулярные взаимодействия изучали на примере ассоциата, построенного из двух взаимодействующих дендримеров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты молекулярно-динамического моделирования структуры индивидуального дендримера показали, что дендример достаточно быстро после начала эксперимента (2 пс) приобретал устойчивую форму типа глобуллярной. Для структуры дендримера, отвечающей стационарным значениям его полной и потенциальной энергии, наблюдали заметные флуктуации линейных размеров, так что отношение размеров по главным осям изменялось от 1 : 1 до 1 : 2. Подобная "гибкость" моделируемой дендримерной макромолекулы является, вероятно, следствием невысокого номера ее генерации. Для дендримеров более высоких генераций [17] флуктуации линейных размеров при такой температуре обычно невелики.

В качестве своеобразной метки, позволяющей проследить за характером меж- и внутримолекулярных взаимодействий в дендримерах, в нашем

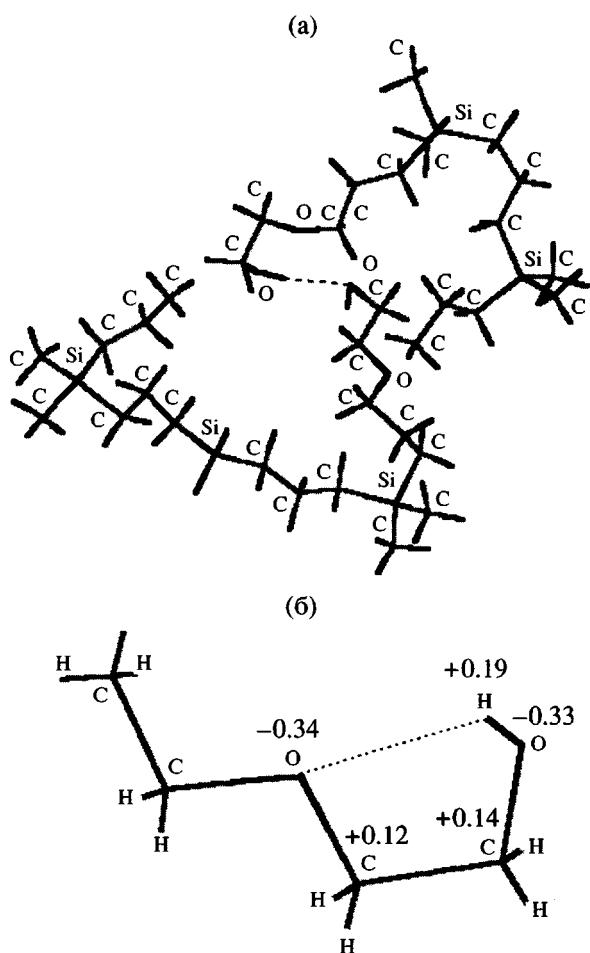
случае удобно было воспользоваться гидроксильными группами, размещенными на концах ветвей дендримера. Изучение растворов гидроксилодержащих дендримеров методом ИК-спектроскопии [5] позволило выявить существование сложной иерархии возникающих в них водородных связей. Схематическое отнесение полос поглощения этих связей в ИК-спектре представлено на рис. 1.

Проведенное в данной работе моделирование структуры индивидуального полигидроксикарбосиланового дендримера также показало, что в нем образуются водородные связи, обусловленные взаимодействием концевых гидроксильных групп. В качестве примера на рис. 2 представлены "мгновенные" состояния фрагментов дендримера, для которых зафиксировано образование внутримолекулярных водородных связей типов 2 и 4 из рис. 1.

В ходе численного эксперимента было зарегистрировано образование всех трех (2, 3, 4) типов водородных связей, обнаруженных [5] методом ИК-спектроскопии для разбавленных растворов дендримера.

Для оценки характера взаимодействия двух функциональных дендримерных макромолекул был выполнен следующий модельный эксперимент.

Первоначально две дендримерные макромолекулы, подвергнутые структурной оптимизации и "отжигу" при 300 К в соответствии с процедурой, описанной выше, были размещены с нулевой

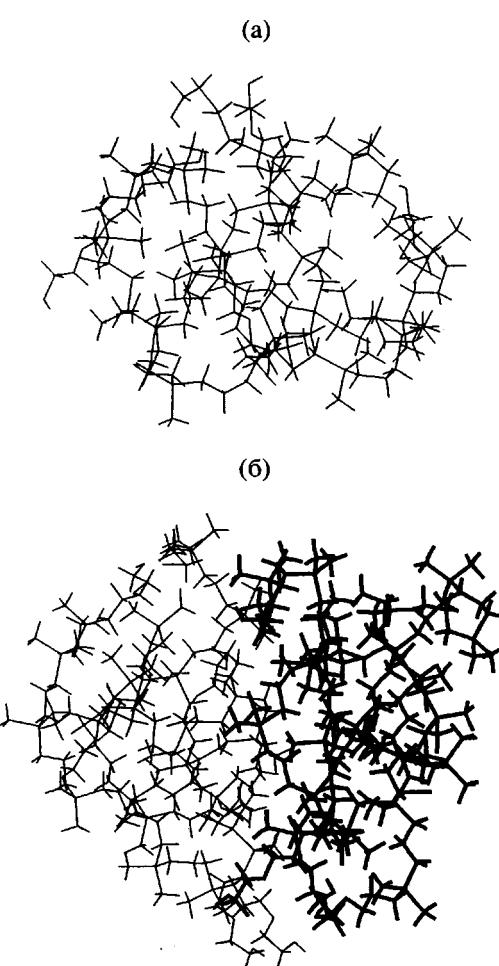


**Рис. 2.** Пространственные структурные модели фрагментов дендримера, отражающие их состояние при 300 К после проведения молекулярно-динамического эксперимента. Пунктирными линиями отмечены водородные связи типов 2 (а) и 4 (б) из рис. 1. Величины зарядов на атомах (б) уточнены методом MNDO.

начальной скоростью на расстояниях друг от друга, равном диаметру дендримера. После этого система была подвергнута дальнейшему отжигу при 300 К в течение 300 пс.

Оказалось, что после достаточно длительного времени эксперимента два дендримера образовывали устойчивый ассоциат, форма которого была близка к сферической.

На рис. 3 приведены пространственные модели индивидуального дендримера и двух взаимодействующих дендримеров для некоторых мгновенных состояний из области стационарных значений полной энергии. Средние значения радиусов частиц составляют 1.0 и 1.42 нм, а отношение моментов инерции вокруг главных осей 1 : 1.2 : 1.5 и 1 : 1.3 : 1.3 для



**Рис. 3.** Пространственные структурные модели индивидуального полигидроксикарбосиланового дендримера (а) и двух взаимодействующих дендримеров (б) при 300 К (одна из молекул выделена).

первой и второй системы соответственно. Интересно отметить, что сферическая форма ассоциата реализовывалась при заметной деформации каждого из взаимодействующих дендримеров. При этом, однако, наблюдали существование постоянной границы раздела между двумя макромолекулами, что свидетельствовало об отсутствии их взаимопроникновения.

Дополнительная информация о динамике взаимодействия дендримеров и динамике переходов между различными типами водородных связей была получена из анализа молекулярно-динамических траекторий.

На рис. 4 показано изменение во времени расстояния  $\Delta L$  между центрами масс двух взаимодей-

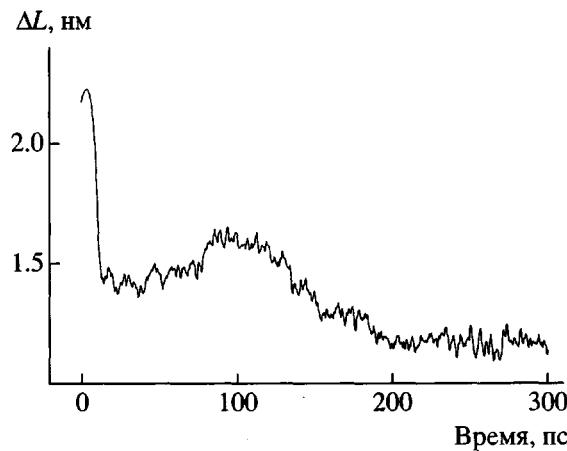


Рис. 4. Изменение расстояния  $\Delta L$  между центрами масс двух взаимодействующих дендримеров в процессе эксперимента.

ствующих дендримеров. Видно, что образование ассоциата из двух дендримеров происходит как некоторый колебательный процесс с сильным затуханием. Первый участок кривой (до 25 пс) соответствует быстрому сближению дендримеров и их столкновению. Затем, после некоторого достаточно продолжительного по времени квазистационарного состояния, сближение дендримеров сменяется их “разлетом” с последующей медленной релаксацией к новому стационарному состоянию с меньшим, чем в первом случае, равновесным расстоянием между центрами масс дендримеров. Та-

кой характер взаимодействия, вероятнее всего, связан с эффектом “упругости формы”, органически присущим дендримерным макромолекулам. Он отражает переход кинетической энергии налетающих друг на друга дендримеров в потенциальную энергию “деформации формы” с последующей релаксацией. Значительные изменения расстояний между взаимодействующими дендримерами происходят на фоне небольших изменений потенциальной и полной энергии системы (рис. 5).

Для рассчитанных молекулярно-динамических траекторий была сделана выборка состояний с равномерным по времени эксперимента шагом. Для таких состояний проведен расчет относительных расстояний для всех гидроксильных групп двух взаимодействующих дендримеров, установлен (с использованием указанных выше критериев) факт образования для них водородной связи и подсчитано мгновенное количество связей того или иного типа для каждого времени выборки. Результаты выполненного анализа представлены на рис. 6.

Наиболее “консервативной” в отношении изменения суммарного количества образованных связей в течение всего времени эксперимента являлась (рис. бг) внутримолекулярная связь типа 4 из рис. 1 (хелатный комплекс). При этом среднее число связей такого типа было максимальным. По всей видимости, этот результат есть следствие загрубления модели при использовании вакуума в качестве модельной среды.

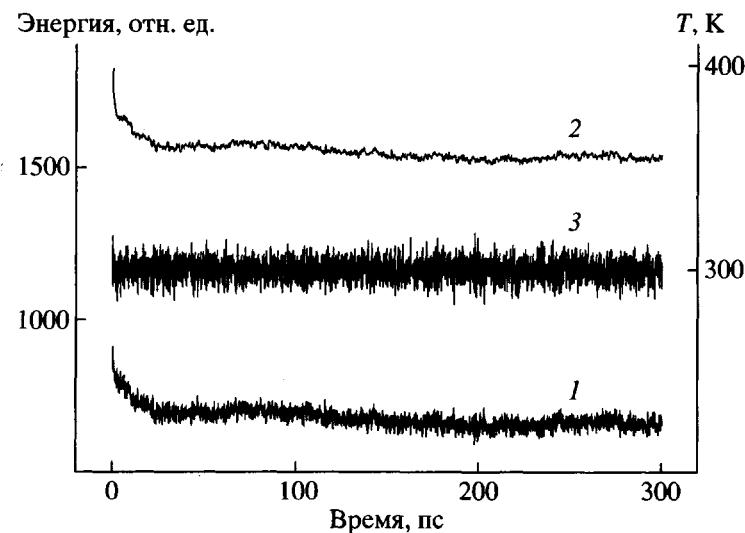
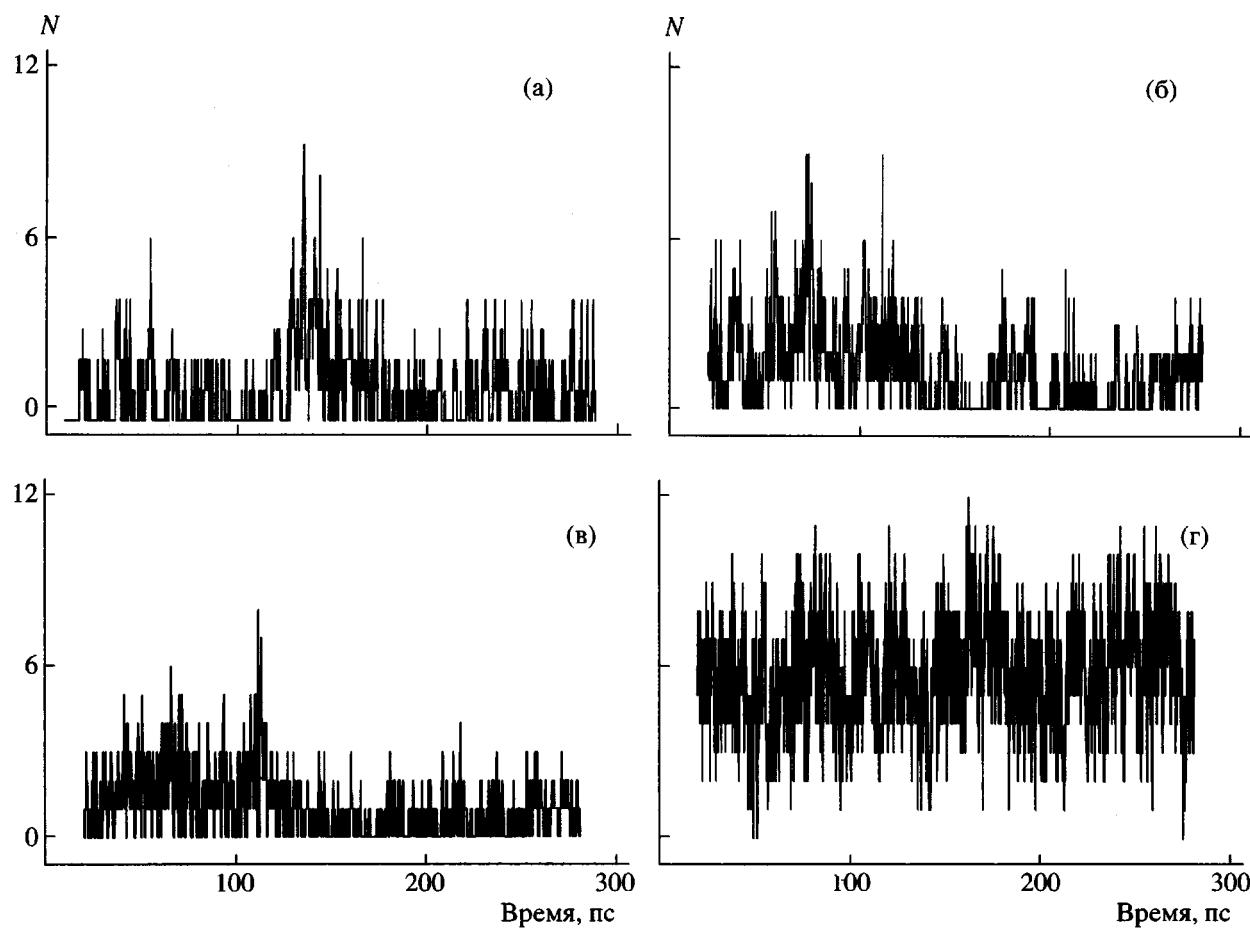


Рис. 5. Изменения потенциальной (1) и полной энергии (2), а также температуры системы (3) в процессе эксперимента.



**Рис. 6.** Изменение количества водородных связей  $N$  в процессе эксперимента. Тип связи из рис. 1: а – 1; б – 2; в – 3; г – 4.

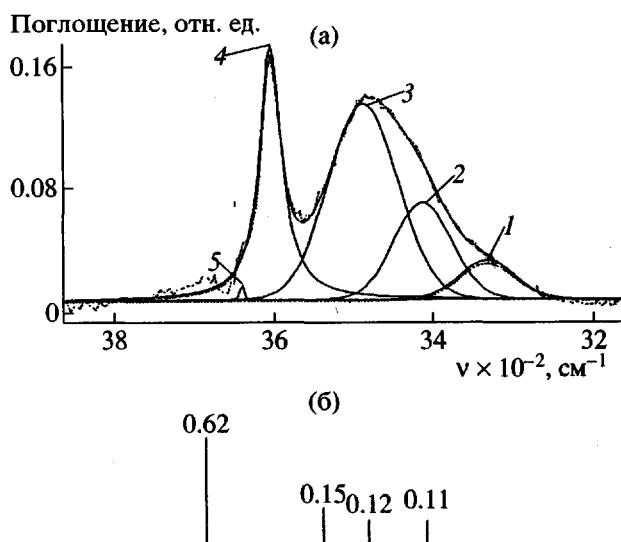
В процессе эксперимента наблюдали определенную динамику переходов между связями типа 1–3. При этом среднее количество внутримолекулярных связей типов 2 (рис. 6б) и 3 (рис. 6в) в целом уменьшалось по мере приближения к конечному стационарному состоянию, а среднее количество межмолекулярных связей типа 1 (рис. 6а) возрастало, хотя и не очень значительно.

Обращает на себя внимание результат, полученный для межмолекулярных связей типа 1 на среднем участке траектории. Для времени 120–150 пс наблюдается резкое увеличение среднего количества связей данного типа. Интересно, что это соответствует случаю максимальной скорости повторного сближения центров масс дендримеров, т.е. максимальной возвращающей силе взаимодействия. Таким образом, появление дополнительных межмолекулярных связей может быть “активировано” приложением растягивающего напряжения. Этот эффект требует дополнительного внимательного изучения, поскольку в случае экспериментального подтверждения он

открывает возможность вовлечения “скрытых” функциональных групп в межмолекулярные взаимодействия посредством приложения соответствующих силовых полей.

Данному результату можно найти простое физическое объяснение. Действительно, при увеличении расстояния между центрами взаимодействующих дендримеров происходит рост поверхности ассоциата, что частично компенсируется выигрышем в энергии за счет появления дополнительного взаимодействия по типу водородной связи.

Анализ результатов, представленных на рис. 6а, показывает, что роль специфических межмолекулярных взаимодействий в энергетике взаимодействия двух дендримеров не может быть значительной, поскольку стационарному состоянию отвечает образование всего лишь одной-двух связей такого типа. По этой причине можно полагать, что взаимодействие двух дендримеров является в основном неспецифическим. Следовательно, установленные в настоящей работе особенности



**Рис. 7.** Компоненты ИК-спектра [5] полигидроксикарбосиланового дендримера в 0.1 М растворе в  $\text{CCl}_4$  при комнатной температуре (а) и рассчитанные средние доли различных типов водородных связей взаимодействующих дендримеров (б).

динамического взаимодействия дендримеров могут быть распространены и на другие нефункциональные дендримерные системы.

Данные, показанные на рис. 6, позволяют оценить распределение количества водородных связей по их типам, усредненное по всему времени эксперимента. Результаты соответствующего расчета представлены на рис. 7. Там же приведен ИК-спектр исследуемого дендримера из работы [5]. Отметим, что наблюдается качественное соответствие между рассчитанным количеством водородных связей того или иного типа в моделируемой системе и соотношением интенсивностей компонент ИК-спектра поглощения, относящихся к различным типам водородной связи. Для качественного сопоставления необходимо знать точные значения коэффициентов экстинкций соответствующих полос поглощения.

Таким образом, выполненное в данной работе молекулярно-динамическое моделирование позволило оценить динамику меж- и внутримолекулярных взаимодействий в полигидроксикарбосилановых дендримерных макромолекулах в процессе образования устойчивого во времени межмолекулярного ассоциата в изотермических условиях в плохом растворителе. Полученные результаты имеют важное значение для прогнозирования свойств и возможных областей применения функциональных структур на основе дендритных макромолекул.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddar III W.A. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990. V. 29. № 2. P. 138.
2. Zhou L.L., Roovers J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 963.
3. Музрафов А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
4. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Музрафов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1271.
5. Getmanova E.V., Chenskaya T.B., Gorbatshevich O.B., Rebrov E.A., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M. // Reactive Functional Polymers. 1997. V. 33. P. 289.
6. Newkome G.R., Moorefield C.N., Baker G.R., Johnson A.L., Behera R.K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. V. 30. P. 1176.
7. Stechemesser S., Eimer W. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 2204.
8. Welch P., Muthukumar M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5892.
9. Chen Z.Y., Cui S.M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7943.
10. Cai C., Chen Z.Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5104.
11. Scherrenberg R., Coussens B., van Vliet P., Edourard G., Brackman J., de Brabander E., Mortensen K. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 456.
12. Мазо М.А., Шейко С.С., Жилин П.А., Гусарова Е.Б., Балабаев Н.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 6. С. 1098.
13. Фадеев М.А., Ребров А.В., Озерина Л.А., Горбацевич О.Б., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 290.
14. Allinger N.L. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 8127.
15. Burkert U., Allinger N.L. Molecular Mechanics. ACS Monograph 177. 1982.
16. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.
17. Ребров А.В., Фадеев М.А., Озерин А.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 2. С. 224.

## Study of Inter- and Intramolecular Interactions in Functional Poly(hydroxycarbosilane) Dendrimers by Molecular Modeling

M. A. Fadeev and A. N. Ozerin

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

**Abstract**—The methods of molecular modeling were applied to study the association dynamics of two poly(hydroxycarbosilane) dendrimer macromolecules. To determine the character of the inter- and intramolecular interactions, the spectrum of different states and the dynamics of transitions between them were analyzed for the functional hydroxy groups exhibiting a specific interaction of the hydrogen-bonding type. The “shape elasticity” effect is observed for the interacting dendrimers. It is established that the associate of two dendrimers has a nearly spherical shape and no interpenetration of the two structures takes place over the whole period of the experiment. It is concluded that the intermolecular interactions responsible for the energetics and association dynamics of dendrimers have the nonspecific character.