

УДК 541.64:539(2+199)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ И СВОЙСТВ ЛИЗИНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР С ИХ УЧАСТИЕМ

© 2007 г. Е. В. Ануфриева, М. Г. Krakovskiy, Т. Д. Ананьева, Г. П. Власов,
Н. В. Баянова, Т. Н. Некрасова, Р. Ю. Смыслов

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 03.07.2006 г.
Принята в печать 19.01.2007 г.

Синтезированы дендримеры лизина разных генераций с ковалентно присоединенными люминесцирующими метками антраценовой структуры (одна метка на шесть молекул дендримера), а также гетеродендримеры пятой генерации, включающие между фрагментами лизина аминокислотные звенья разного строения. При исследовании гомодендримеров методом поляризованной люминесценции обнаружено, что с увеличением номера генерации дендримера плотность упаковки лизиновых фрагментов в макромолекулах возрастает. При этом меняется их способность к формированию супрамолекулярных структур: образуется меньше полимакромолекулярных ассоциатов в растворе и на полимерной матрице в интерполимерных комплексах и растет комплексообразующая способность при взаимодействии с низкомолекулярными соединениями. Установлено, что при переходе к гетеродендримерам дендритные молекулы становятся более рыхлыми, соответственно меняются их комплексообразующие свойства: образуется больше полимакромолекулярных ассоциатов в растворе и на полимерной матрице в интерполимерных комплексах и уменьшается связывание молекул низкомолекулярных соединений.

Дендримерная структура молекул определяет общие для них специфические свойства, даже в случае молекул, построенных из фрагментов различного химического строения [1–6].

Данные, полученные с помощью различных экспериментальных методов и теоретических подходов, показывают, что гидродинамический объем у сферических дендримерных молекул на два порядка меньше, чем у макромолекулярных клубков линейных гибкоцепных полимеров, состоящих из того же числа звеньев аналогичного строения. Соответственно у дендримеров средняя плотность звеньев в молекулах на два порядка выше, чем в макромолекулярных клубках линейных полимеров [1–3].

Распределение звеньев в объеме дендримерной молекулы характеризуется выраженной неоднородностью. За межмолекулярные взаимодействия с участием дендримеров, видимо, в боль-

шей степени ответственны внешние слои дендримерных молекул.

Много работ посвящено полипропилениминовым дендримерам разных генераций, их взаимодействию с линейным полиэлектролитом [4], ДНК [5] или гидрогелем [6]. Обсуждается взаимопроникновение взаимодействующих полимерных цепей для линейного полиэлектролита или гидрогеля, влияние взаимодействия полипропилениминового дендример–ДНК на компактизацию ДНК.

Представления о взаимодействии полианионов с дендримерами могут быть существенно расширены, если изучать подвижность каждого из компонентов. Ранее было показано, что наносекундная подвижность молекул очень чувствительна к изменению внутри- и межмолекулярных контактов [7, 8]. Задача настоящей работы – определение подвижности молекул дендримеров на основе лизина различных генераций в растворе и в комплексе с полианионами, а также характеристика подвижности полианионов в комплекс-

E-mail: polar@mail.macro.ru (Ануфриева Елизавета Викторовна).

Таблица 1. Молекулярные массы лизиновых дендримеров

Дендример	Структура дендримеров	$M_{\text{теор}}$	$M_{\text{эксп}}$
D ₃	(NH ₂) ₁₆ (Lys) ₈ (Lys) ₄ (Lys) ₂ Lys-Ala-NH ₂	2010	2011
D ₄	(NH ₂) ₃₂ (Lys) ₁₆ (Lys) ₈ (Lys) ₄ (Lys) ₂ Lys-Ala-NH ₂	4061	4062
D ₅	(NH ₂) ₆₄ (Lys) ₃₂ (Lys) ₁₆ (Lys) ₈ (Lys) ₄ (Lys) ₂ Lys-Ala-NH ₂	8162	8163
D ₅ Lys-Ala	(NH ₂) ₆₄ (Lys-Ala) ₃₂ (Lys-Ala) ₁₆ (Lys-Ala) ₈ (Lys-Ala) ₄ (Lys-Ala) ₂ Lys-Ala Lys(ClAc)-Ala-Ala-NH ₂	12962	12915

се с молекулами дендримеров. Эти данные позволяют судить не только о рыхлости (плотности) молекул дендримеров разных генераций, но и о структуре и стабильности поликомплексов в водно-солевых растворах. В работе изучено также взаимодействие дендримеров с низкомолекулярным анионом, взаимодействие которого с полимерами различного химического строения исследовано ранее [9]. Для проведения указанных исследований синтезированы дендримеры различных генераций на основе лизина, в том числе дендримеры, содержащие ковалентно присоединенные люминесцирующие метки антраценовой структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дендримеров различных генераций на основе лизина

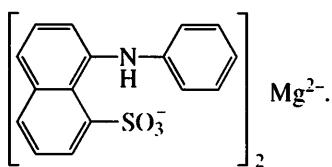
Дендримеры различных генераций на основе лизина получали, применяя дивергентную стратегию синтеза дендримерных структур [1–3], позволяющую проводить ступенчатое формирование каждой последующей генерации дендримеров на основе предыдущей. Синтез осуществляли с помощью твердофазной методики, используемой для синтеза пептидов [10]. В рамках этой методики можно использовать большой избыток реагента и тем самым обеспечивать полноту прохождения реакции (что особенно важно для получения дендримеров регулярной структуры) и упростить выделение и очистку промежуточных и целевого продуктов. Выделение и очистку целевого дендримера проводили по стандартной методике [10]. Структура синтезированных дендримеров подтверждена с помощью аминокислотного анализа и методом масс-спектрометрии (табл. 1). В табл. 1 приведены экспериментальные $M_{\text{эксп}}$ и расчетные $M_{\text{теор}}$ значения ММ.

Получение люминесцентно меченых лизиновых дендримеров

Для применения метода поляризованной люминесценции (ПЛ) при получении данных с целью характеристики динамических свойств фрагментов дендримерной структуры или молекулы как целого необходимо предварительно ковалентно присоединить люминесцирующие метки к ее функциональным группам. К числу наиболее информативных фотоактивных групп, используемых в качестве люминесцирующих меток, относятся группы антраценовой структуры [7, 8]. Универсальным реагентом для присоединения антраценсодержащих люминесцирующих меток к аминосодержащим полимерам является 9-антрацилметилизоцианат (АМИЦ), способный реагировать с аминогруппами макромолекул в отсутствие катализаторов при комнатной или пониженной температуре [11, 12]. Образующаяся при этой реакции система связей между основной полимерной структурой и антраценовым ядром обладает достаточно высокой гидролитической и фотолитической устойчивостью. Количество люминесцирующих меток, присоединенных к дендримеру пятой генерации D₅, было таким, что одна метка приходилась на 400 аминогрупп, т.е. в среднем на шесть молекул дендримера.

Объектами исследования были гомодендримеры разных генераций D₃, D₄, D₅, D₆ и гетеродендримеры D₅, включающие звенья других аминокислот между фрагментами лизина: D₅Lys-Ala, D₅Lys-His, D₅Lys-Gly-Gly, D₅Lys-Glu. Для формирования супрамолекулярных структур использовали люминесцентно меченные и “темновые” (без меток) макромолекулы ионизованной полиметакриловой кислоты (ПМАК). Люминесцентно меченная ПМАК с метками антраценовой структуры получена по методике [13]. Комплексообразующую способность гомо- и гетеродендримеров изучали на примере взаимодействия дендримеров с низко-

молекулярным органическим анионом – 8-анилинонафталин-1-сульфонатом (**АНС**):



Все значения времен релаксации, характеризующих наносекундную подвижность люминесцентно меченых молекул дендримеров или ПМАК, определены методом ПЛ [7]. Длительность люминесценции τ_ϕ измерена на спектрофлуорометре LS-100 (фирма PTI, Канада). Поляризацию люминесценции определяли на установках, описанных ранее [7], которые переведены на новую элементную электронную базу и компьютерное управление. При формировании комплексов ПМАК–дендример использовали ПМАК с $M = 9 \times 10^4$ и степенью ионизации $\alpha = 0.84$.

Для установления особенностей формирования комплексов дендримеров лизина и линейного полилизина с ПМАК в водных растворах было изучено изменение наносекундной подвижности ПМАК при добавлении лизинсодержащих макромолекул и изменение наносекундной подвижности дендримеров при добавлении ПМАК. Исследуемый компонент выделяли ковалентно связанный с макромолекулой люминесцирующей меткой.

Для характеристики стабильности комплексов ПМАК–дендример в водно-солевых растворах определяли зависимости доли связанного (включенного в комплекс) компонента от содержания соли NaCl в водном растворе. Для определения доли связанного компонента $\theta_{\text{связ}}$ использовали соотношение

$$\theta_{\text{связ}}/\tau_{\text{связ}} + (1 - \theta_{\text{связ}})/\tau_{\text{своб}} = 1/\tau_{\text{набл}}, \quad (1)$$

в котором $\tau_{\text{связ}}$, $\tau_{\text{своб}}$, $\tau_{\text{набл}}$ – времена релаксации, характеризующие подвижность как целого макромолекулы дендримера или внутримолекулярную подвижность ПМАК в комплексе, в растворе в отсутствие комплексообразования и в растворе по мере формирования комплекса.

Таблица 2. Времена релаксации, значения $M_{\text{пл}}$ и параметры $1/P'_0$, определенные методом ПЛ

Дендример	$M_{\text{теор}}$	$M_{S,D}^{**}$	$M_{\text{пл}}$	$\tau_{\text{цел}}$	$1/P'_0$
D ₃ *	2011	2700	2300	3.1	25
D ₅ *	8160	13000	17900	23	17
D ₅ Lys-Glu	16500	24500	22500	29	10.2
D ₅ Lys-His	17000	15300	29700	38	8.1
D ₆ * ⁵	16300	–	18000	23	5.7
D ₆ *	16300	–	16300	21	8.5

* Люминесцентно меченный дендример.

** Данные работы [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование наносекундной динамики макромолекул дендримеров показало, что макромолекулы дендримеров третьей–пятой генераций в водных растворах даже при заряженных группах NH₃⁺ объединяются в ассоциаты. Формирование ассоциатов дендримера приводит к тому, что определяющим наносекундным релаксационным процессом становится подвижность ассоциата как целого, размер которого даже при незначительном времени хранения дендримера постепенно возрастает. В исключительных условиях сразу после синтеза дендримера удается наблюдать подвижность неассоциированных молекул дендримера как целого. Время релаксации $\tau_{\text{цел}}$, определенное методом ПЛ, позволяет оценить молекулярную массу макромолекул дендримера или ассоциатов $M_{\text{пл}}$ с помощью соотношения

$$\tau_{\text{цел}} = k[\eta]M_{\text{пл}}\eta/RT, \quad (2)$$

в котором k и $[\eta]$ имеют значения, характерные для макромолекулярных белковых глобул. Определенные таким образом молекулярные массы хорошо совпадают с $M_{\text{теор}}$ для индивидуальных макромолекул дендримеров или превышают $M_{\text{теор}}$ и характеризуют размер ассоциата. Так, для D₃ по мере хранения раствора молекулярная масса $M_{\text{пл}}$ повышается от 2300 ($M_{\text{теор}} = 2020$) до 2400 через 30 дней и до 9600 через 1 год.

Формирование ассоциатов дендримеров происходит тем эффективнее, чем ниже номер генерации. Эффективность формирования ассоциа-

тов возрастает также при замене гомодендримеров гетеродендримерами. Такое заключение следует из сопоставления значений $M_{\text{теор}}$, $M_{S,D}$ и $M_{\text{пл}}$ (табл. 2). Данные получены для молекул дендримеров с ионизованными аминогруппами. Увеличение ММ может означать, что при формировании ассоциатов происходит встречное проникновение подвижных фрагментов внешних слоев взаимодействующих дендримеров и возникновение гидрофобных контактов между метиленовыми группами лизиновых звеньев, которые обусловливают притяжение, превалирующее над электростатическим отталкиванием. С этой точки зрения более высокие $M_{\text{пл}}$ для гетеродендримеров лизина (табл. 2) указывают на более рыхлую упаковку структурных фрагментов в макромолекулах гетеродендримеров по сравнению с гомодендримерами.

Особенности структурной организации макромолекул лизиновых дендримеров разных генераций

Информация о влиянии внутримолекулярных взаимодействий на упаковку лизиновых фрагментов в макромолекулах дендримеров в водных растворах может быть получена, как и для линейных полимерных цепей, на основе измерения методом ПЛ параметра $1/P'_0$. Связь параметра $1/P'_0$, характеризующего амплитуду высокочастотных движений боковых цепей, с особенностями изменений конформации линейных макромолекул хорошо изучена. В работе [7] приведены данные для переходов клубок–компактная структура, клубок–глобула, для макромолекул, включенных в интерполимерный комплекс (ИПК). Анализ значений этого параметра дает информацию о конформационной лабильности фрагментов дендримера и о плотности их упаковки.

Вопрос о плотности упаковки фрагментов в молекулах дендримеров вызывает наибольший интерес. Согласно полученным нами результатам, плотность упаковки в молекулах дендримеров зависит от номера генерации. В макромолекулах дендримера третьей генерации параметр $1/P'_0$ такой же, как в клубках линейных макромолекул, $1/P'_0 = 25$ (табл. 2). Величина $1/P'_0$ уменьшается до 17 для дендримеров пятой генерации и достигает значения 5.7, характерного для макромолекулярной глобулы [7], если к пятой генера-

ции с ковалентно присоединенной меткой добавляется следующий слой, образующий шестую генерацию D_6^{*5} (табл. 2). Обнаружено, что параметр $1/P'_0$, как и время релаксации дендримера как целого $\tau_{\text{цел}}$, является чувствительным индикатором образования ассоциатов макромолекул. Так, $1/P'_0$ при включении D_3 в ассоциат уменьшается от 25 ($M = 2400$) до 9 ($M = 9000$).

Супрамолекулярные структуры лизиновых макромолекул (линейных или дендримеров) в водных растворах ионизированной ПМАК

Разная плотность упаковки структурных фрагментов в макромолекулах лизиновых дендримеров проявляется не только в формировании в растворах супрамолекулярных ассоциатов из дендримерных молекул одинакового химического строения, но и в образовании макромолекулярных комплексов дендримеров с комплементарными соединениями иного химического строения. При переходе к многокомпонентным системам с участием молекул дендримеров, например к ИПК с ионизованными молекулами ПМАК, обнаруживается определенная корреляция между структурной организацией ИПК и склонностью того или иного дендримера к ассоциации. При формировании ИПК ассоциаты дендримеров возникают не только в растворе, но и на комплементарном полимере, играющем роль матрицы. Это проявляется в изменении времен релаксации τ каждого из компонентов системы по мере формирования интерполимерного комплекса, т.е. по мере добавления второго компонента. В данной серии опытов, результаты которых показаны на рис. 1, по-переменно использовали люминесцентно меченный дендример и немеченую ПМАК и наоборот; ниже наличие метки в компоненте системы обозначено звездочкой. Из данных рис. 1а – низкого значения τ для ПМАК ($\tau = 90$ нс) при значительном содержании D_3 по сравнению с τ для D_3 ($\tau = 250$ нс) следует, что в комплексе D_3 -ПМАК имеются подвижные участки цепей ПМАК, свободные от D_3 , и участки ПМАК, несущие ассоциированные D_3 . Для неассоциирующих молекул D_6 высокие значения τ для ПМАК указывают на равномерное распределение молекул D_6 вдоль цепи ПМАК, а низкие значения τ для D_6 приближаются к τ для ПМАК в комплексе с D_6 по мере уве-

личения содержания ПМАК и перехода D₆ на ПМАК (рис. 1б).

Сопоставление изменений времен релаксации τ , характеризующих изменение внутримолекулярной наносекундной подвижности ПМАК* при взаимодействии с линейным полилизином и дендримерами D₃ и D₅ (рис. 2а), показывает, что заторможенность цепей ПМАК* в комплексах с дендримерами выше, чем при взаимодействии с линейным полилизином. Данные рис. 2а указывают также на наличие подвижных участков ПМАК* в комплексе с ассоциатами D₃, образующимися на цепях ПМАК*, или их отсутствие в комплексе с неассоциирующими молекулами D₆.

Сопоставление изменений подвижности, характеризуемой временами релаксации τ , для дендримеров разных генераций с группами NH₃⁺ в водных растворах ионизированной ПМАК ($\alpha = 0.84$) (рис. 2б) показывает высокую эффективность включения в интерполимерный комплекс с ПМАК тех дендримеров, которые ассоциируют на цепях ПМАК (D₃ и D₅) (кривые 1 и 2), и низкую эффективность включения для неассоциирующих макромолекул D₆ (кривая 3). Оказалось, что макромолекулы гетеродендримера D₅Lys-His наиболее склонны к ассоциации на полимерной цепи ПМАК (кривая 4). Это может быть связано с меньшей компактностью расположения лизиновых фрагментов в макромолекулах дендримеров или с более высокой подвижностью боковых цепей, носителей групп NH₃⁺, взаимодействующих с ПМАК.

Стабильность интерполимерных комплексов ПМАК–лизинодержащая макромолекула

Различия в структурной организации интерполимерных комплексов ПМАК с дендримерами третьей и шестой генераций определяют различия в стабильности комплексов при переходе от водных к водно-солевым растворам (рис. 3). Из представленных на рис. 3 данных видно, что комплексы дендример–ПМАК в водно-солевых растворах более стабильны, чем комплекс линейный полилизин–ПМАК. Комплекс D₆–ПМАК является более стабильным, чем комплекс D₃–ПМАК. По-видимому это обусловлено более равномерным распределением D₆ вдоль цепей ПМАК. В

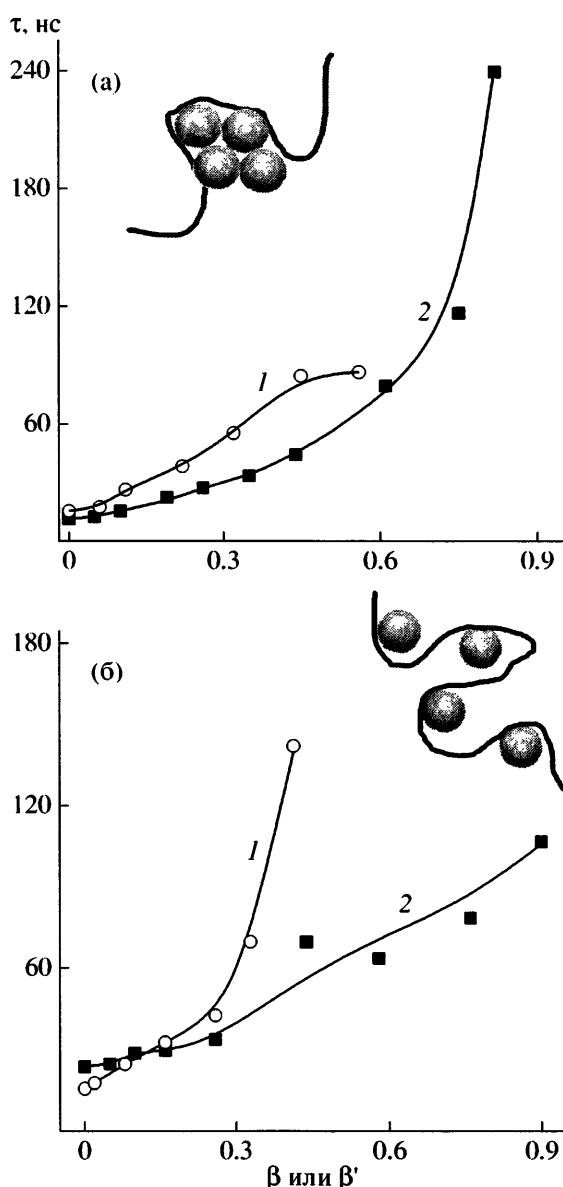


Рис. 1. Изменение времени релаксации τ , характеризующего наносекундную подвижность меченой макромолекулы при формировании интерполимерного комплекса в процессе добавления второго компонента к раствору люминесцентно меченого полимера. 1 – к ПМАК* добавляется D₃ (а) или D₆ (б). $\beta = [D_3] : [\text{ПМАК}^*]$ (а) и $[D_6] : [\text{ПМАК}^*]$ (б); 2 – к D₃* (а) или D₆* (б) добавляется ПМАК. $\beta' = [\text{ПМАК}] : [D_3^*]$ (а) и $[\text{ПМАК}] : [D_6^*]$ (б).

комплексе ПМАК с макромолекулами дендримеров высокой генерации стабилизирующую роль играет множественность контактов ионизированных карбоксильных групп ПМАК с группами NH₃⁺ одной и той же макромолекулы D₆.

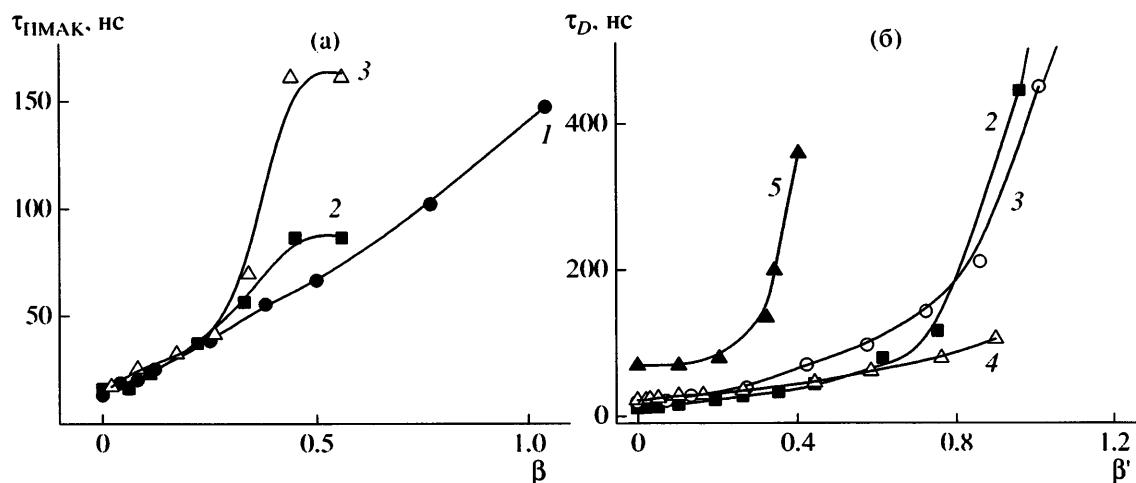


Рис. 2. Время релаксации ПМАК* (а) и меченого дендримера D* (б) при взаимодействии ионизованной кислоты с линейным полилизином (1) или дендримером (2–5) в водном растворе. 2 – D₃, 3 – D₅, 4 – D₆, 5 – D₅Lys-Glu. а: $c_{\text{ПМАК}} = 0.2 \text{ мг/мл}$, $\beta = [D] : [\text{ПМАК}^*]$; б: $c_D = 0.2 \text{ мг/мл}$, $\beta' = [\text{ПМАК}] : [D^*]$.

Комплексообразующая способность лизин-содержащих молекул при взаимодействии с низкомолекулярным органическим анионом

Наряду со структурно-динамическими характеристиками дендримеров и участием дендримеров в формировании полимакромолекулярных структур интерес представляют функциональные характеристики гомо- и гетеродендримеров при

взаимодействии с низкомолекулярными органическими соединениями. Для лизиновых дендримеров в качестве низкомолекулярного соединения выбран органический анион – АНС. В формировании его контактов с лизиновыми дендримерами большую роль играют положительно заряженные группы NH_3^+ . Связанный с лизиновым дендримером АНС люминесцирует [9] при наличии в макромолекулах участков с повышенным содержанием метиленовых групп лизиновых фрагментов, т.е. при плотной упаковке таких групп.

Данные показывают, что по мере увеличения концентрации HCl в водном растворе дендримера или содержания заряженных групп NH_3^+ в дендримере, т.е. с повышением доли связанных анионов АНС, интенсивность люминесценции АНС $I_{\text{люм}}$ растет или выходит на плато. В первом случае плотность упаковки сохраняется с увеличением содержания групп NH_3^+ (для D₅), во втором – уменьшается (для D₄). Это значит, что по изменению $I_{\text{люм}}$ можно оценивать влияние ионизации аминогрупп лизиновых остатков в дендримере (гомо- или гетеро-) на структурную организацию дендримера, т.е. зависимость плотности расположения звеньев в дендримере от содержания заряженных групп NH_3^+ . Из данных рис. 4 видно, как увеличение содержания групп NH_3^+ влияет на $I_{\text{люм}}$

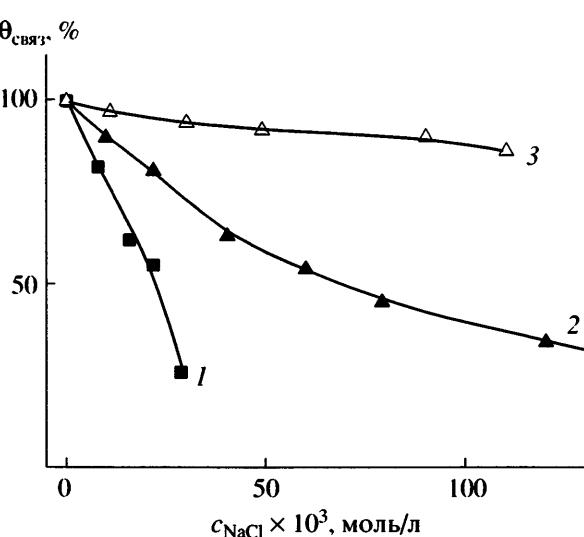


Рис. 3. Влияние NaCl на стабильность комплексов с ПМАК* ($\alpha = 0.84$) линейного полилизина (1) и дендримеров D₃ (2) и D₆ (3) в воде и в водно-солевых растворах. Содержание ПМАК в растворе 0.06–0.1 мг/мл, концентрация дендримеров и полилизина 0.2 мг/мл. $\theta_{\text{связ}}$ – доля связанного компонента, рассчитанная по соотношению (1).

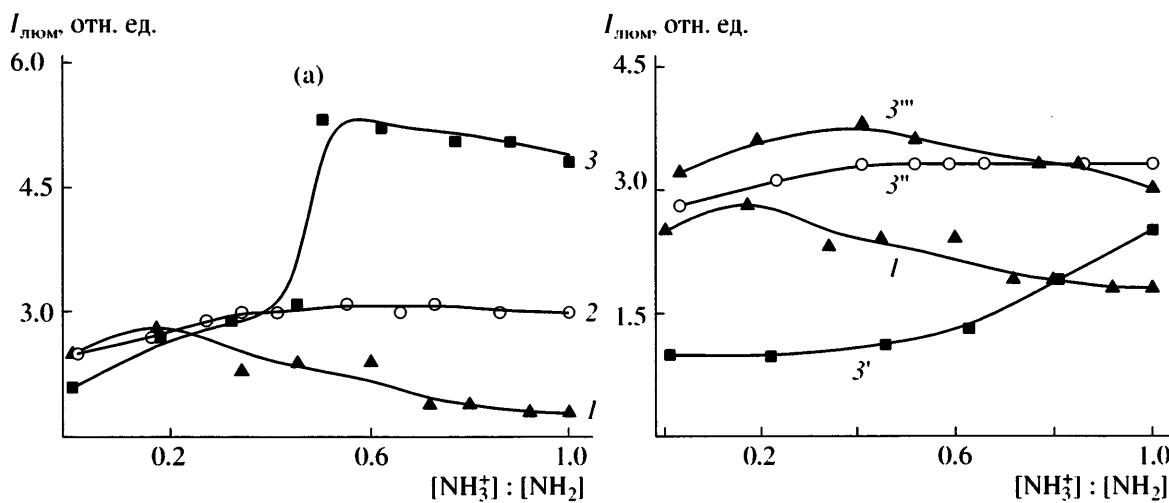


Рис. 4. Зависимости I_{lum} от содержания ионизованных аминогрупп для систем АНС–линейный полилизин (1), АНС–лизиновый гомодендример (2, 3) (а) и АНС–гетеродендример (3', 3'', 3''') (б). 1 – линейный полилизин, 2 – D₄, 3 – D₅, 3' – D_{5Lys-Glu}, 3'' – D_{5Lys-Gly-Gly}, 3''' – D_{5Lys-Ala}.

и долю связанного и способного люминесцировать АНС.

Высокие значения I_{lum} в макромолекулах дендримера пятой генерации с ионизованными группами NH_3^+ указывают на высокую плотность расположения метиленовых групп, существенно превышающую плотность метиленовых групп в макромолекулярном клубке линейного полилизина с заряженными группами NH_3^+ . Меньшее значение I_{lum} в растворе D₄ или гетеродендримеров с группами NH_3^+ по сравнению с I_{lum} в случае D₅ связано с уменьшением плотности упаковки метиленовых групп с ростом ионизации аминогрупп и повышенной лабильностью структуры D₄ или гетеродендримера. Из этих данных, как и из табл. 2, следует, что плотность упаковки метиленовых групп лизиновых звеньев в макромолекулах дендримеров растет с увеличением номера генерации.

Анализ изменений I_{lum} в растворах гетеродендримеров также позволяет сделать определенные заключения о комплексообразующей способности указанных макромолекул. Молекулы гетеродендримеров лизина с ионизованными аминогруппами, как и молекулы гомодендримеров, проявляют повышенную комплексообразующую способность при взаимодействии с АНС по сравнению с комплексообразующей способно-

стью линейного полилизина. Различие I_{lum} для гетеродендримеров с разными связками показывает также роль строения связки между лизиновыми фрагментами гетеродендримера в изменении его комплексообразующей способности при близком содержании в его молекуле групп NH_2 и NH_3^+ ($[\text{NH}_3^+] : [\text{NH}_2] = 1$). Так, при включении в дендример D₅ звеньев аланина комплексообразующая способность гетеродендримера при $[\text{NH}_3^+] : [\text{NH}_2] = 1$ повышается, при включении звеньев глютаминовой кислоты – понижается. Однако при полной ионизации аминогрупп добавлением HCl эти различия не наблюдаются, поскольку определяющую роль играет уменьшение плотности упаковки лизиновых остатков (D_{5Lys-Ala}) или подавление ионизации звеньев глютаминовой кислоты (D_{5Lys-Glu}).

Таким образом, обнаружено, что все особенности межмолекулярных взаимодействий в растворах гомо- и гетеродендримеров (образование ассоциатов, ИПК, комплексов с низкомолекулярными соединениями) определяются номером генерации дендримера, от которого зависит плотность упаковки лизиновых звеньев в макромолекуле дендримера, изменяющаяся от величины, несколько превышающей плотность линейного полиэлектролита, до плотности макромолекулярной глобулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Музайаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
2. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F. // Dendrimers and Dendrons. Concepts, Syntheses, Application. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
3. Tomalia D.A., Majoros // J. Macromol. Sci., Polym. Revs. 2003. V. 43. № 3. P. 411.
4. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1904.
5. Kabanov V.A., Sergeyev V.G., Pushkina O.A., Zinchenko A.A., Zezin A.B., Joosten J.G.H., Brackman J., Yoshikawa K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 26. P. 9587.
6. Панова Т.В., Быкова Е.В., Рогачева В.Б., Joosten J.G.H., Brackman J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 783.
7. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
8. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
9. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 449.
10. 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. // Биоорган. химия. 2004. Т. 30. № 1. С. 15.
11. Краковяк М.Г., Луцик В.Б., Сычева Е.А., Ануфриева Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
12. Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Ануфриева Е.В., Паутов В.Д. // Молек. биология. 1999. Т. 33. № 5. С. 855.
13. Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Краковяк М.Г., Шевелева Т.В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 2. С. 361.
14. Власов Г.П., Павлов Г.М., Баянова Н.В., Корнеева Е.В., Ebel C., Ходорковский М.А., Артамонова Т.О. // Докл. РАН. 2004. Т. 399. № 3. С. 366.

Specifics of Structural Organization and Properties of Lysine Dendrimers of Different Generations and Related Supramolecular Structures

**E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, T. D. Anan'eva, G. P. Vlasov,
N. V. Bayanova, T. N. Nekrasova, and R. Yu. Smyslov**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

e-mail: polar@mail.macro.ru

Abstract—Lysine dendrimers of different generations containing covalently bound anthracene-based luminescent labels (one label per six dendrimer molecules) and fifth-generation heterodendrimers containing various amino acid units located between lysine fragments were synthesized. Homodendrimers were studied by means of the luminescence polarization technique. It was found that the packing density of lysine fragments in macromolecules increases with an increase in the generation number. Their capability of forming supramolecular structures changes in this case: the number of polymacromolecular associates produced in the solution and on the polymer matrix in interpolymer complexes decreases and their complexing power in the reaction with low-molecular-mass compounds increases. It was found that dendrite molecules acquire a looser structure on passing to heterodendrimers and their complexing ability varies in the corresponding manner: the number of polymacromolecular associates in the solution and on the polymer matrix in the interpolymer complexes increases and binding of low-molecular-mass compounds is reduced.