

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Курбатов Андрей Олегович

**Структура и свойства кремнийсодержащих
дендримеров в объеме и вблизи поверхности**

Специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2021

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов
физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель:

Крамаренко Елена Юльевна, доктор
физ.-мат. наук, доцент, профессор РАН

Официальные оппоненты:

Даринский Анатолий Анатольевич,
доктор физ.-мат. наук, профессор, Институт
высокомолекулярных соединений
Российской академии наук, главный
научный сотрудник.

Криксин Юрий Анатольевич, доктор
физ.-мат. наук, старший научный сотрудник,
Институт прикладной математики им. М.В.
Келдыша Российской академии наук,
ведущий научный сотрудник.

Агина Елена Валериевна, доктор
хим. наук, Институт Синтетических
Полимерных Материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии
наук, ведущий научный сотрудник.

Защита состоится «17» июня 2021 г. в 17 час. 00 мин. на заседании
диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного
университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1,
Ленинские горы, МГУ, Физический факультет.

E-mail: laptin@polly.phys.msu.ru

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной
библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). Со
сведениями о регистрации участия в защите в удаленном интерактивном
режиме и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться, перейдя на
страницу диссертационного совета по ссылкам:

<https://istina.msu.ru/dissertations/368388678/>

<https://www.msu.ru/science/dis-sov-msu.html>

Автореферат разослан «___» мая 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физ.-мат. наук

Т.В. Лаптинская

Общая характеристика работы

Регулярно разветвленные молекулы с древообразной структурой, называемые дендримерами, были впервые синтезированы в конце 70-х, и широко используются в различных областях с середины 90-х годов прошлого века. Четко определенная структура, высокая степень монодисперсности, большое количество функциональных групп, возможность инкапсулировать инородные агенты – все эти свойства позволяют им находить применение в качестве наноконтейнеров для лекарств, объектов биомимикрии, модификаторов поверхностей для биосенсоров, эталонов для различных физических методов исследования полимеров. Тем не менее, полного понимания взаимосвязи конкретной структуры и поведения молекулы в различных условиях на данный момент нет. Следует отметить, что наибольшее распространение, и, следовательно, наибольший интерес ученых, получили полиамидаминные дендримеры, которые имеют в своем составе заряженные группы, что в немалой степени определяет их поведение.

С точки зрения решения фундаментальной задачи о нахождении связи между структурой и свойствами, особый интерес представляют карбосилановые и силоксановые дендримеры, в которых отсутствуют специфические взаимодействия, что позволяет использовать классический подход при изучении их гомологических рядов и выявить зависимости различных характеристик поведения соединения от параметров его структуры.

Важно, что в последние годы появилась техническая возможность синтезировать дендримеры высоких генераций в достаточном количестве, чтобы исследовать физические свойства их расплавов (температуру стеклования, плотность, показатели преломления, вязкость и др.). Одни из первых результатов показывают принципиальное отличие в поведении вязкости расплава карбосилановых дендримеров различной молекулярной массы, что позволяет провести границу между дендримерами низких, средних и высоких генераций. Полученные экспериментальные результаты требуют теоретического обоснования.

Методы компьютерного моделирования позволяют изучать и выявлять микроскопические особенности дендримерных систем и проявляемые в связи с ними макроскопические эффекты. В частности, именно благодаря компьютерному моделированию были

получены реальные профили плотности и подтвержден эффект загибания ветвей, что поменяло изначальные представления о дендримерах. Основные исследования до недавнего времени были посвящены поведению одиночных дендримеров в разбавленных растворах. Концентрированные растворы и расплавы, где существенную роль играют межмолекулярные взаимодействия, остаются практически неизученными.

Таким образом, актуальность работы состоит, во-первых, в выборе объектов исследования, поскольку ранее не проводилось масштабного исследования структуры и свойств силоксановых и карбосилановых дендримеров, во-вторых, в контексте исследования – изучить особенности конформационного поведения и межмолекулярного взаимодействий дендримеров в растворах и расплавах в зависимости от параметров молекулярной структуры и номера генерации.

Цель работы. Целью работы является изучение и сравнительный анализ влияния химического строения и структуры карбосилановых и силоксановых дендримеров четырех гомологических рядов на их конформационное поведение, внутримолекулярную динамику и межмолекулярные взаимодействия в расплавах.

Задачи:

1. Изучить внутримолекулярную структуру и макроскопические характеристики одиночных силоксановых дендримеров двух гомологических рядов методами компьютерного моделирования, провести сравнительный анализ их поведения.
2. Изучить влияние межмолекулярного взаимодействия на поведение силоксановых дендримеров двух гомологических рядов в расплаве в широком диапазоне температур.
3. Изучить внутримолекулярную подвижность сегментов одиночных силоксановых и карбосилановых дендримеров в зависимости от температуры и генерации.
4. Изучить адсорбцию на плоскую непроницаемую поверхность одиночных силоксановых и карбосилановых дендримеров и выявить влияние химического состава, строения и номера генерации на особенности конформаций адсорбированных дендримеров.

Методы исследования. В работе использовалось компьютерное моделирование методом молекулярной динамики с использованием атомистических моделей. Обработка полученных траекторий проводилась с помощью программного обеспечения, разработанного для расчета различных характеристик молекул.

Научная новизна. Впервые проведено моделирование силоксановых дендримеров двух гомологических рядов и сравнительный анализ внутримолекулярной подвижности силоксановых и карбосилановых дендримеров четырех гомологических рядов. Для изучения внутримолекулярной подвижности предложен метод исследования, помогающий исключить влияние неизбежного вращения молекулы как целого. Он основан на разделении движения точек ветвления молекул на радиальное и угловое и последующем автокорреляционном анализе. Впервые проведен сравнительный анализ адсорбции одиночных карбосилановых и силоксановых дендримеров четырех гомологических рядов на основе полноатомного моделирования.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в написании программного обеспечения для обработки результатов компьютерного моделирования, планировании и постановке компьютерных вычислений, обработке и описании полученных результатов.

Достоверность. Основные результаты диссертации докладывались на многочисленных научных конференциях, а также показали хорошее соответствие с имеющимися экспериментальными данными по расплавам и растворам исследуемых дендримеров.

Практическая и теоретическая значимость работы. Результаты, полученные в данной работе, позволяют составить представление о влиянии регулярной разветвленной структуры дендримеров на их конформационное и динамическое поведение в растворах, расплавах и вблизи адсорбирующих поверхностей в зависимости от молекулярной массы и особенностей строения, что важно для создания новых материалов с уникальными свойствами на их основе.

Положения, выносимые на защиту:

1. В расплавах силоксановых дендримеров отношение внутренней сферы молекул, недостижимой для межмолекулярных контактов,

к внешней области растет с увеличением номера генерации. Плотность расплава растет с генерацией.

2. Межмолекулярные взаимодействия в расплавах силоксановых дендримеров не приводят к существенным изменениям конформаций молекул по сравнению с одиночными дендримерами, которые характеризуются высокой степенью сферичности и значением показателя в степенной зависимости радиуса инерции молекул от их молекулярной массы равным 0.3-0.32 в зависимости от температуры.
3. Характерные времена внутримолекулярной релаксации, как и характерные времена самоперемешивания ветвей кремнийсодержащих дендримеров, на порядок больше времени релаксации дендримера как целого.
4. Силоксановые дендримеры (до седьмой генерации), спейсеры которых содержат два атома кислорода и атом кремния между ними, взаимодействуют с адсорбирующей поверхностью заметной частью атомов внутренних структурных слоев, в отличие от других изученных типов дендримеров, адсорбирующихся преимущественно атомами периферийного слоя.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы (142 наименования). Она изложена на 134 страницах и содержит 53 рисунка и 8 таблиц.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на следующих российских и международных конференциях: XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017" (Москва, 2017), VII Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры-2017" (Москва, 2017), Modern trends in dendrimer chemistry and applications (Москва, 2017), IX международная конференция "Инновации в химии: достижения и перспективы" форума студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов - 2018" (Москва, 2018), XIV Всероссийская с международным участием Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (Москва, 2018), VII Бакеевская Всероссийская с международным участием конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (санаторий «Красная

Пахра», 2018), I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция "Поликонденсационные процессы и полимеры" (Москва, 2019), XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019», секция "Химия" (Москва, 2019), 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists (Санкт-Петербург, 2019), Восьмая Всероссийская Каргинская конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020» (Москва, 2020), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция "Химия" (Москва, 2020).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 11 работах, из которых 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 7 тезисов к докладам на российских и международных конференциях. Список работ приведен в конце автореферата.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов.

В первой главе настоящей диссертации сделан обзор литературы по особенностям структуры и свойств дендримеров и поведению их расплавов.

В первом разделе введены основные понятия, связанные с описанием дендримеров: функциональное ядро, точки ветвления, спейсеры (полимерные цепочки между точками ветвления), генерация (число ветвлений от ядра), структурный слой (группа атомов, находящихся на одном топологическом расстоянии от центра) и др.

Отмечено, что в диссертационной работе гомологический ряд дендримеров описывается двумя числами – функциональностью ядра и точек ветвления. Дендример соответствующей генерации имеет обозначение G_i , где i – номер генерации. Структурные слои обозначаются как k_i , где i – номер соответствующего слоя.

После введения основных понятий приведено описание результатов ранних исследований дендримеров, способы их применения в различных областях, рассмотрены особенности

поведения дендримеров вблизи поверхности. Приведены известные на данный момент теоретические модели, описывающие дендримерные системы, а также обобщение результатов работ, проведенных с помощью компьютерного моделирования. Отмечено Особое положение кремнийсодержащих дендримеров в качестве наиболее подходящих объектов для изучения влияния свойств и структуры на поведение молекул. Показана актуальность задачи поиска объяснения и характеристики изменения в поведении дендримеров при переходе от малых генераций к большим.

Во втором разделе описаны основные принципы методов компьютерного моделирования, применяемых в частности для изучения дендримеров. Подробно разобран метод молекулярной динамики, используемый в данной работе.

Вторая глава посвящена изучению конформаций одиночных дендримеров, а также расплавов дендримеров в рамках полноатомного моделирования методом молекулярной динамики двух семейств силоксановых дендримеров 3-3 с двумя различными длинами спейсеров в широком диапазоне температур. Короткие спейсеры состояли из одного атома кислорода, а более длинные - из двух атомов кислорода с одним атомом кремния между ними (Рисунок 1). Метильные группы были представлены объединенными атомами. Проводилось моделирование широкого диапазона генераций: со второй по восьмую для одиночных дендримеров и с третьей по шестую для дендримеров в расплаве.

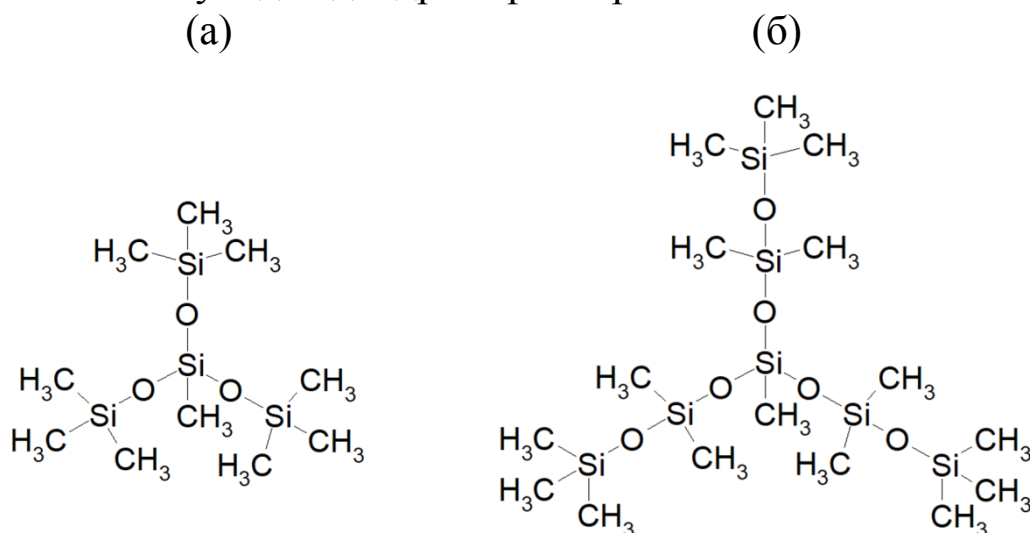


Рисунок 1. Схематическое изображение молекулярных структур силоксановых дендримеров первой генерации

Дендримеры с короткими и более длинными спейсерами обозначаются в работе как s-дендримеры и l-дендримеры соответственно. Глава состоит из шести разделов и заключения.

В первом разделе приводится описание модели, диапазоны исследуемых параметров и некоторые детали моделирования. Для моделирования силоксановых дендримеров использовался программный пакет PUMA [1] с потенциалами силового поля PCFF [2] и столкновительным термостатом. Усреднение проводилось по 10 и 8 независимым образцам для одиночных дендримеров и расплавов соответственно. Расплав содержал 27 молекул в прямоугольной ячейке с периодическими граничными условиями.

Второй раздел посвящен сравнительному анализу радиусов инерции и фактора формы дендримеров в растворе и расплаве. Зависимости радиуса инерции от молекулярной массы, как в растворе, так и в расплаве оказались степенными, с показателем степени равным 0,32 при низкой температуре 150 К и уменьшающимся до 0,3 при $T = 600$ К для обоих типов дендримеров, независимо от длины спейсера, что согласуется с теоретическими предсказаниями [3]. Согласуются с экспериментальными данными для расплавов первых четырех генераций s-дендримеров [4].

Форма дендримеров характеризовалась коэффициентами формы, определенными как отношения R_2/R_1 и R_3/R_1 , где R_1 , R_2 и R_3 являются главными моментами тензора инерции. Было подтверждено, что молекулы дендримеров становятся более сферическими с увеличением номера генерации (Рисунок 2). Данная тенденция характерна как для огрубленных моделей [3], так и для более конкретных типов дендримеров, например, карбосилановых [5].

В третьем разделе проведен анализ различных энергетических вкладов в потенциальную энергию дендримеров, который показал, что энергия связи U_b и энергия деформации валентных углов U_a ведут себя по-разному в зависимости от генерации для s- и l-дендримеров.

Поскольку чрезвычайно короткие спейсеры содержат только один атом кислорода, s-дендримеры G7 и G8 имеют довольно напряженную центральную часть с удлиненными связями и деформированными валентными углами, чтобы обеспечить возможность упаковки атомов в молекулах дендримера с экспоненциально увеличивающимся числом атомов. Средняя длина

связи, отнесенная к L_0 , минимуму потенциала связи, показана на Рисунке 3 для каждого структурного слоя каждой генерации дендримеров при температуре 350 К.

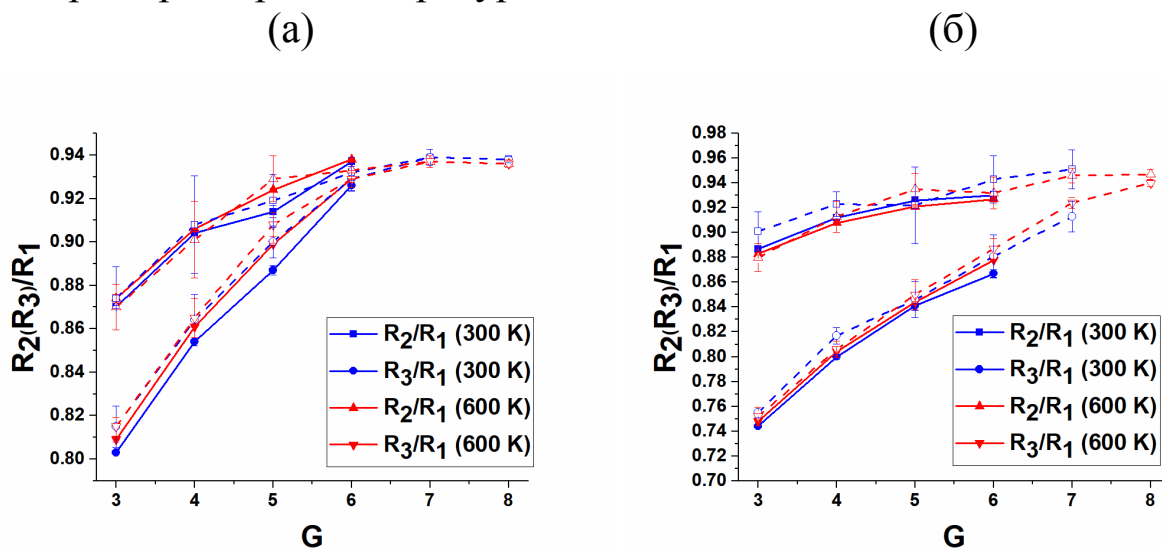


Рисунок 2. Фактор формы (а) s-дендримеров и (б) l-дендримеров как функция генерации. Сплошная линия - для дендримеров в расплаве, пунктирная - для одиночных дендримеров

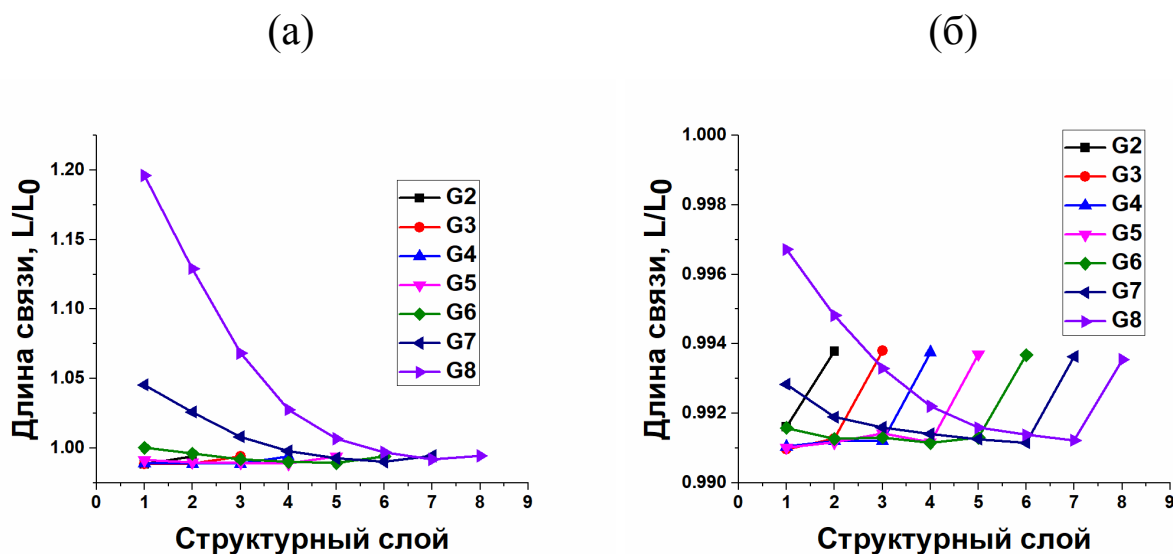


Рисунок 3. Зависимость относительных средних значений длины связи от номера структурного слоя дендримеров различных генераций (а) s- и (б) l-дендримеров при $T = 350$ К

Оценка потенциальной энергии этих деформированных конформаций показала, что деформации не должны приводить к разрывам связей, хотя можно ожидать некоторых трудностей для

бездефектного синтеза s-дендримеров 8-ой генерации из-за ограничений упаковки.

В четвертом разделе проведен сравнительный анализ распределения точек ветвления Si внутри дендримеров для различных генераций, температур и длин спейсеров. В случае s-дендримеров все атомы Si, за исключением концевых, являются точками ветвления, а в l-дендримерах только те атомы Si, которые связаны с тремя атомами O. Нумерация начинается с центрального атома, которому присуждается нулевой номер, поэтому первый слой содержит 3 атома Si и обозначается (k1), второй слой (k2) содержит 9 атомов Si, и так далее. На Рисунке 4 приведены радиальные распределения атомов Si, принадлежащих разным структурным слоям для s- и l-дендримеров шестой генерации при 600K. Они рассчитаны как среднее количество атомов Si выбранного структурного слоя в сферическом слое на расстоянии R от центрального атома дендримера.

(a)

(б)

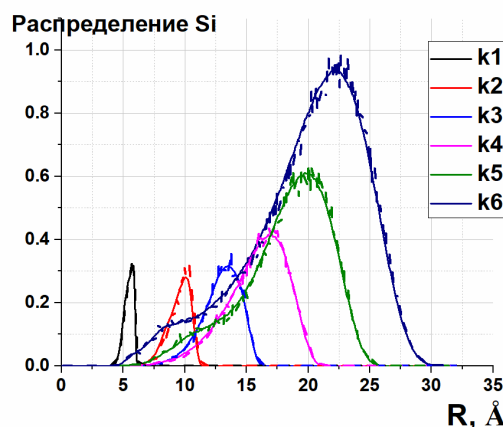
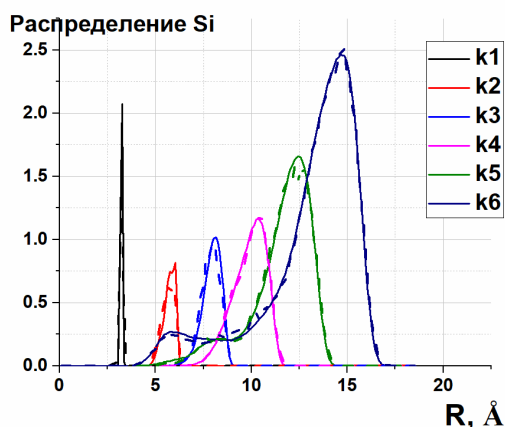


Рисунок 4. Распределение точек ветвления Si, принадлежащих различным структурным слоям, для шестой генерации (a) s-дендримеров и (б) l-дендримеров при $T = 600$ K. k_i - номер слоя. Сплошная линия - для дендримеров в расплаве, пунктирная - для одиночных дендримеров

Было обнаружено, что центральная область молекул дендримеров высоких генераций имеет четко определенную слоистую структуру, то есть атомы Si первых структурных слоев локализованы в хорошо различимых и практически не перекрывающихся сферических слоях. Слоистая структура особенно выражена для s-дендримеров.

Важно отметить, что дендример в расплаве сохраняет свою четкую слоистую структуру. Наличие соседей и взаимопроникновение дендримеров друг в друга не вносят никаких изменений даже в распределение атомов Si последнего слоя.

Пятый раздел посвящен изучению радиальных профилей плотности $\rho(R) = \sum n_i(R)m_i/V_i(R)$, где n_i - число атомов с массой m_i в сферическом слое объема V_i на радиальном расстоянии R от центра масс дендримера. Ширина всех сферических слоев была равна 0,2 Å. На Рисунке 5 в качестве примера показано $\rho(R)$ для s- и l-дендримеров шестой генерации. Основное различие в этих двух распределениях заключается в наличии очень хорошо различимых пиков, связанных с внутримолекулярными положениями массивных точек ветвления Si, а также расположенных поблизости атомов O, у s-дендримеров. Это подтверждает их ярко выраженную слоистую структуру, которая проявляется благодаря чрезвычайно коротким спейсерам. Большие колебания в положениях атомов особенно ограничены у внутренних слоев дендримера. В периферических слоях распределение плотности более плавное, постепенно спадающее до нуля на периферии дендримера.

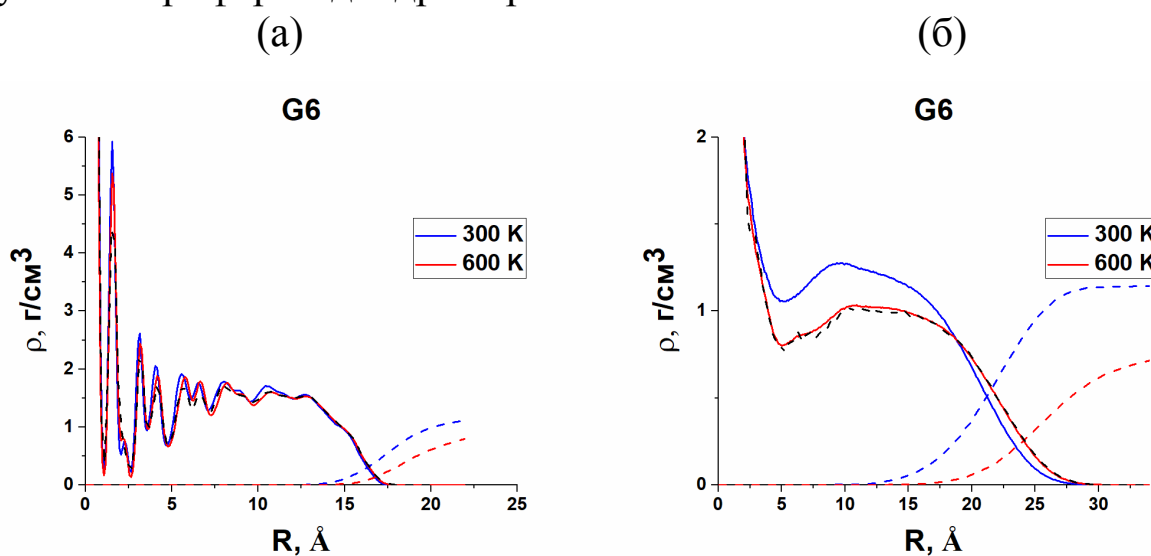


Рисунок 5. Профиль радиальной плотности для шестой генерации (а) s- и (б) l-дендримеров в расплаве при 300 К и 600 К. Сплошная линия соответствует выделенному дендримеру, пунктирная – всем остальным дендримерам в расплаве. Черная пунктирная линия показывает радиальный профиль плотности одиночного дендримера при 600 К

Было выявлено слабое различие в распределении плотности одиночных дендримеров и дендримеров в расплаве. В расплаве в

межмолекулярной области между дендримерами наблюдается снижение плотности, что было отдельно подтверждено с помощью исследования изменения плотности вдоль оси, соединяющей центры масс пары дендримеров.

Используя радиальные профили плотности, можно выделить две части дендримера: доступную и недоступную для проникновения посторонних молекул (эти части обозначаются как L_1 и L_2 , а их определение схематически показано на вставке Рисунка 6(а)). Анализ сравнения размеров этих частей (Рисунок 6.) позволяет сделать вывод о переходе в поведении расплава от маленьких непроницаемых сфер в большой мягкой полимерной матрице к большим непроницаемым сферам в тонкой полимерной матрице (вставка на Рисунке 6(б)).

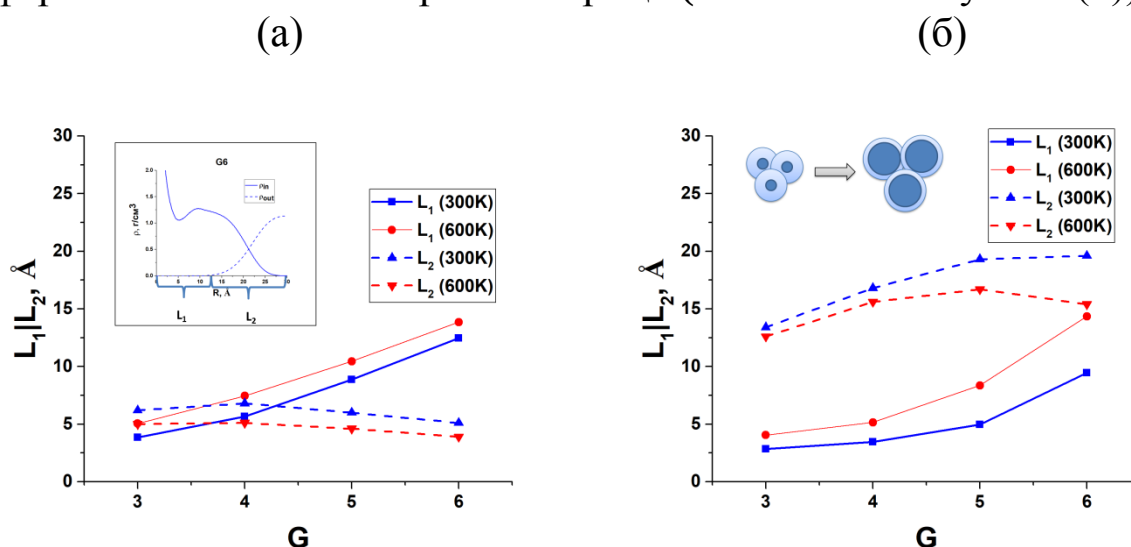


Рисунок 6. Зависимость размера непроницаемых (L_1) и проницаемых (L_2) частей (а) s- и (б) l-дендримеров от генерации. На вставке (а) схематически показано определение L_1 и L_2 . На вставке (б) схематически показан переход в поведении расплава.

В шестом разделе проводится анализ поведения общей плотности расплавов дендримеров и характера пустот в них. Было показано, что плотность расплава растет с генерацией и уменьшается с температурой, и существует разница между поведением малых и больших генераций. Начиная примерно с 400 K, коэффициенты теплового расширения увеличиваются для третьей и четвертой генераций, и уменьшаются с пятой. Эффект проявляется для s-дендримеров гораздо существеннее, чем для l-дендримеров.

В третьей главе представлены результаты полноатомного моделирования одиночных силоксановых и карбосилановых

дендримеров с четвертой по седьмую генерации с целью изучения влияния химической природы связей, длин спейсеров и функциональности ядра на внутримолекулярную динамику. Глава состоит из четырех разделов и заключения.

В первом разделе приведены детали моделирования, описание исследуемых карбосилановых дендримеров, а также особенности подхода, который использовался для изучения внутримолекулярной динамики.

Карбосилановые дендримеры имели $-(CH_2)_3-$ спейсеры и $-(CH_2)_3-CH_3$ концевые группы, а различались функциональностью ядра – трех- и тетрафункциональным $Si(CH_3)$ и Si соответственно. Структура карбосилановых дендримеров первой генерации схематически показана на Рисунке 7. В дальнейшем будут использоваться сокращения с3-дендримеры и с4-дендримеры для этих двух типов карбосиланов. Для их моделирования использовалось силовое поле AMBER [6].

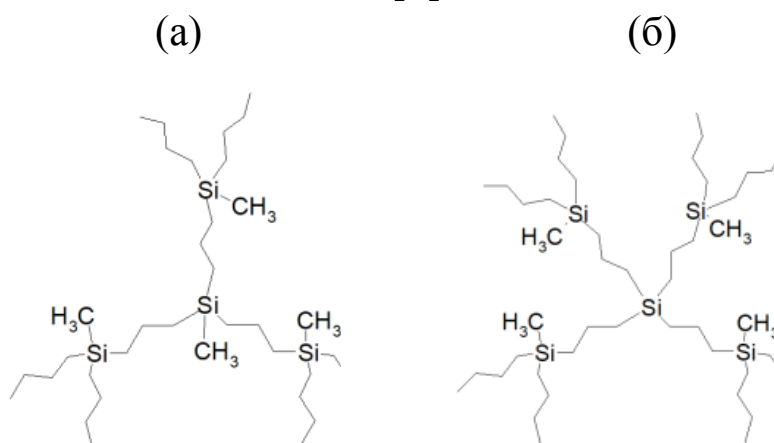


Рисунок 7. Структура первой генерации (a) полибутилкарбосилановых дендримеров с трехфункциональным ядром $Si(CH_3)$ (с3-дендримеры) и (б) полибутилкарбосилановых дендримеров с тетрафункциональным ядром Si (с4-дендримеры)

Таким образом, объектом исследования являлись четыре типа дендримеров, которые были разделены на три пары для сравнения. Во-первых, сравнительный анализ двух типов силоксановых дендримеров дает информацию о влиянии длины спейсера на поведение дендримеров. Исследования равновесных свойств этих дендримеров были описаны в Главе 2, а в этой главе акцент сделан на различиях в их динамическом поведении. Во-вторых, силоксановые 1-дендримеры и карбосилановые с3-дендримеры имеют практически

одинаковую длину спейсеров, но различаются по химическому составу и, следовательно, по типу химических связей. Различная ротационная подвижность связей Si-O и Si-C приводит к отчетливой разнице в динамике соответствующих дендримеров. Два карбосилановых с3- и с4-дендримера различаются функциональностью ядра, определяющей плотность их молекулярных структур и, следовательно, основные особенности их внутримолекулярной динамики.

Внутримолекулярная динамика анализировалась с точки зрения радиального и углового смещений и спектра времен релаксации радиального и углового движения каждой точки ветвления Si. Радиальное движение описывалось смещением атомов от центра и к центру дендримера вдоль радиуса (то есть изменением во времени расстояния R от конкретного атома Si до центрального). Угловое движение атомов Si описывалось динамикой угла Ω между двумя векторами, проведенными (1) из центрального атома в рассматриваемый атом и (2) из центрального атома в центр масс дендрона, которому принадлежит атом (Рисунок 8 (а)). Этот метод был выбран, чтобы однозначно исключить эффект возможного вращения молекулы дендримера как целого. Следует отметить, что среднее значение угла Ω и его дисперсии дают информацию о степени смешения дендронов в молекулах дендримеров и позволяют качественно сравнить взаимопроникновение дендронов в дендримерах с различными номерами генерации и структурой (Рисунок 8 (б, в)).

Для изучения характерных времен релаксации радиального и углового движения всех атомов Si, кроме центрального, использовался автокорреляционный анализ. По автокорреляционным функциям были рассчитаны времена релаксации радиального и углового движения всех атомов Si для всех типов силоксановых и карбосилановых дендримеров с четвертой по седьмую генерации. Распределения времен релаксации для атомов Si, принадлежащих конкретному структурному слою, были получены путем усреднения по всем атомам одного и того же структурного слоя и по восьми ансамблям дендримеров.

Во втором разделе был проведен анализ средних, максимальных и минимальных значений характеристик радиального и углового движений. Было показано, что с увеличением генерации

дендроны растягиваются от центра и уменьшаются в телесном угле. Визуальный анализ движения выделенной полимерной цепи дендримера, идущей от ядра к одной из концевых групп, показал, что атомы Si в нескольких внутренних структурных слоях лишь слегка колеблются вокруг своих средних положений, в то время как изгиб цепи происходит, начиная с третьего структурного слоя (снимки изогнутых и растянутых конформаций цепи G7 1-дендримера показаны на Рисунке 9).

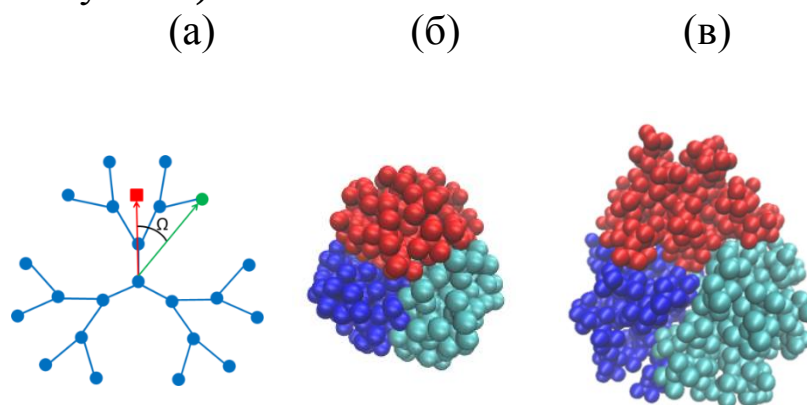


Рисунок 8. (а) Схематическое представление угла, используемого для описания углового движения точек ветвления Si. Зеленый круг указывает на изучаемый атом Si, а красный квадрат указывает на центр масс соответствующего дендрона. Отрелаксированные молекулы шестой генерации (б) s- и (в) 1-дендримера. Различные цвета атомов в (б, в) указывают на принадлежность к разным дендронам

Третий раздел посвящен исследованию распределений времен релаксации. Характерные времена релаксации как углового, так и радиального движения увеличиваются с увеличением номера генерации, причем времена релаксации углового движения больше, чем радиального. При этом точки ветвления в промежуточных слоях релаксируют медленнее, чем те, которые близки к ядру и к периферии молекулы. Кроме того, релаксация ускоряется с температурой. Следует отметить, что распределения времен релаксации большинства структурных слоев очень широкие, с дисперсией, сравнимой со средним значением, то есть порядка нескольких наносекунд (что на порядок больше времен релаксации характеристик, описывающих поведение молекулы в целом, например, радиуса инерции). Силоксановые дендримеры имеют меньшие средние времена релаксации, чем карбосилановые.

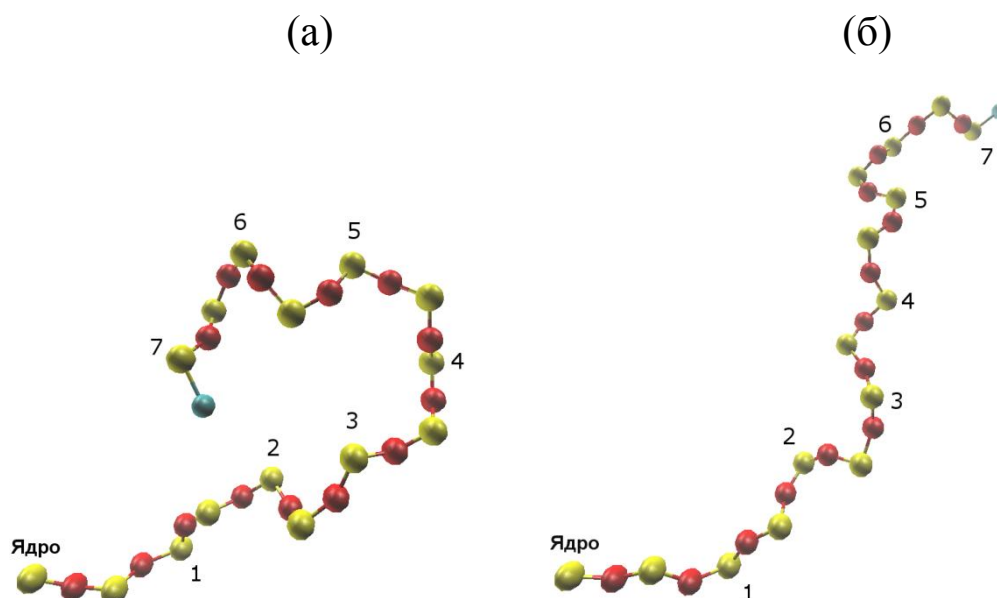


Рисунок 9. Две мгновенные конформации (а, б) одной выделенной линейной цепи 1-дендримера седьмой генерации, идущей от ядра Si до концевой группы, взятые в интервале 100 пс. Точки ветвления Si пронумерованы от ядра

В четвертом разделе проводилось исследование динамики торсионных углов. Существует однозначная разница в ротационной подвижности связей, принадлежащих точкам ветвления и спейсерам карбосилановых дендримеров. На Рисунке 10 построена средняя частота переходов между транс- и гош-конформациями для всех дендримерных связей с3-дендримеров G4-G7.

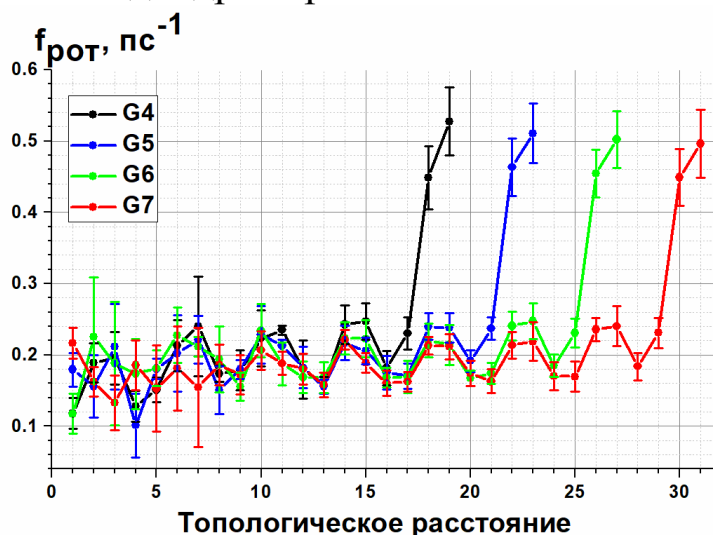


Рисунок 10. Средняя частота переходов между транс- и гош-конформациями в зависимости от номера связей (считаемых от ядра Si) для с3-дендримеров различных генераций при 300 К

Видно четко выраженное чередование значений этой величины вдоль топологического расстояния. Два последующих меньших значения соответствуют последовательным связям C-Si и Si-C, которые менее подвижны, чем связи C-C, демонстрирующие более высокую частоту переходов между ротационными состояниями. Этот вывод подтверждается распределением углов вокруг связей Si-C и C-C (пример такого распределения для c3-дендримеров пятой и седьмой генераций показан на Рисунке 11), а также их эволюцией во времени.

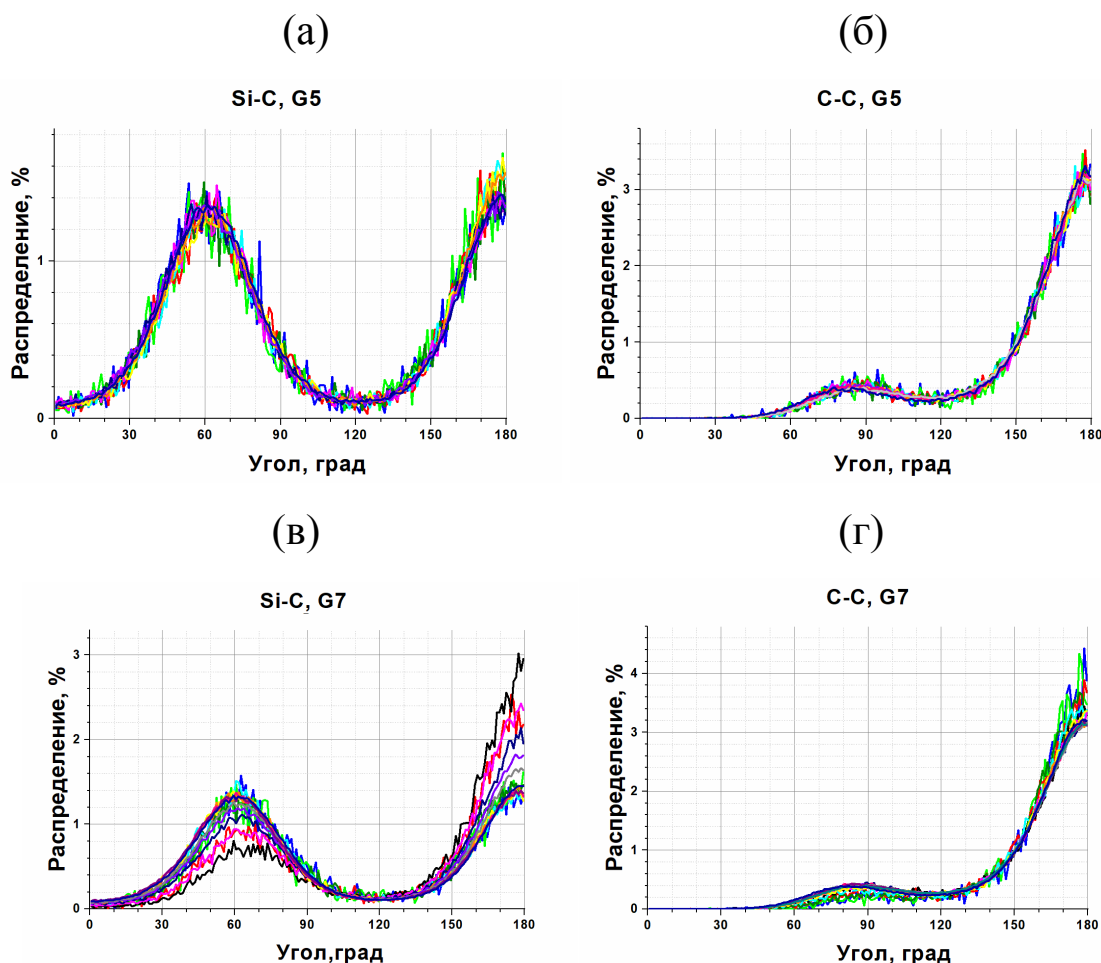


Рисунок 11. Функция распределения ротационных углов для связей Si-C (а, в) и C-C (б, г) для c3-дендримеров пятой (а, б) и седьмой (в, г) генераций при 300 К

Видно, что вероятности транс- и гош-конформаций Si-C-связей дендримера G5 практически равны (Рисунок 11. (а)). Напротив, связи C-C остаются в основном в транс-конформации, но часто переходят к гош-конформации; в результате функция распределения угла имела самый высокий максимум при 180° и небольшой максимум около 90°. Переходы между транс-состояниями через нестабильное гош-

состояние были очень редкими. Таким образом, практически любой изгиб цепей происходит преимущественно через транс-гош переходы связей, принадлежащих точкам ветвления Si. Подобное поведение реализуется и в случае с4-дендримеров.

В то время как для дендримеров G4-G6 вероятности реализаций транс- и гош-конформаций почти равны, для седьмой генерации относительная высота двух максимумов функции распределения углов отличается как для с3- (Рисунок 11 (в)), так и для с4-дендримеров. Для них ротационные углы вокруг связей Si-C, которые были расположены после точки ветвления Si (если считать от ядра) во втором и третьем структурных слоях, чаще остаются в транс-конформации. Кроме того, связи C-C первого и второго топологических слоев находятся преимущественно в транс-состоянии.

Следует также отметить, что, хотя подвижность внутренних связей остается практически постоянной, концевые группы оказываются гораздо более мобильными. Частота конформационных переходов чрезвычайно возрастает для двух с конца связей C-C (Рисунок 10.).

Что касается вращательной подвижности силоксановых дендримеров, однозначные переходы в их ротационной динамике не так хорошо различимы, как у карбосиланов. Поэтому, для изучения их вращательной подвижности была рассчитана частота переходов через 120° . Соответствующий график для l-дендримеров различных генераций показан на Рисунке 12. (б).

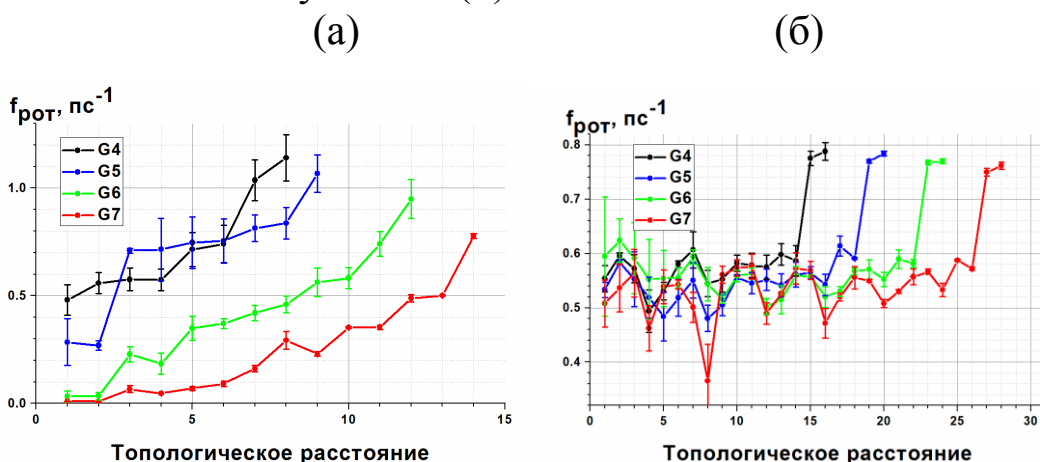


Рисунок 12. Средняя частота переходов между транс- и гош-конформациями в зависимости от номера связи (считаемых от ядра) для s-дендримеров (а) и l-дендримеров (б) различных генераций.

Он напоминает график на Рисунке 3.10, полученный для с3-дендримеров, однако можно видеть, что значения частоты намного выше для 1-дендримеров. Как и в с3-дендримерах, связи, принадлежащие точкам ветвления Si, показывают меньшую частоту конформационных переходов, чем в спейсерах.

Ротационная подвижность связей внутренней части s-дендримеров G6-G7 значительно замедлена (Рисунок 12 (а)). Частота транс-гош переходов для связей периферических слоев так же высока, как в 1-дендримерах.

Четвертая глава посвящена исследованию адсорбции четырех типов кремнийсодержащих дендримеров с четвертой по седьмую генерации с помощью полноатомного моделирования. Глава состоит из пяти разделов и заключения.

В первом разделе приведено описание модели. Общий подход был аналогичен тому, что использовался в предыдущих главах. Для моделирования адсорбции дендримеры помещались рядом с плоскостью, с которой они взаимодействовали с потенциалом:

$$U = 0.5\varepsilon \left(\left(\frac{R_{min}}{y} \right)^9 - 3 \left(\frac{R_{min}}{y} \right)^3 \right) \quad (1)$$

R_{min} был равен 3 Å, радиус обрезки был достаточно большим, чтобы потенциал воздействовал на весь дендример, а сила адсорбции варьировалась через изменение параметра ε . Температура была фиксирована и равнялась 350 К.

Второй раздел посвящен определению допустимых значений ε . Очевидно, что при слишком малой адсорбционной силе дендримеры не будут удерживаться на поверхности, либо адсорбция будет носить вероятностный характер. С другой стороны, экспериментально трудно достичь слишком большой адсорбционной силы, тем более без использования кулоновского взаимодействия. Кроме того, слишком сильные взаимодействия приводят к слишком сильным деформациям связей и углов, что делает применение гармонических потенциалов (использованных в работе) некорректным. Корректность моделирования определялась из соображений независимости вкладов в потенциальную энергию системы от ε . Выбранный в результате проведенного анализа диапазон ε (0,4 – 3,0 ккал/моль) описывает поведение дендримера, при котором можно однозначно констатировать наличие адсорбции и правильность модели. Различие во взаимодействии атомов разной природы с поверхностью не

принималось во внимание, чтобы лучше выделить влияние структурных особенностей.

В третьем разделе исследовались зависимости абсолютного и относительного числа контактов дендримера с поверхностью от силы адсорбции.

Показано, что при фиксированной энергии адсорбции относительное число контактов с поверхностью слабо зависит от структуры дендримера и хорошо совпадает для дендримеров различных типов, а также с результатами огрубленного моделирования [7], в случае очень малых (четвертой) и очень больших генераций (седьмой). В случае «средних» генераций степень адсорбции существенно зависит от химического состава, номера генерации и строения дендримеров. Показано, что с точки зрения относительного количества контактов при фиксированном ϵ с4- и l-дендримеры адсорбируются практически одинаково, с3-дендримеры чуть лучше, s-дендримеры намного хуже других типов. Также стоит отметить, что эти различия наиболее существенны при больших значениях энергии адсорбции.

В четвертом разделе исследовано поведение относительного количества контактов атомов дендримера с поверхностью с учетом принадлежности атомов к соответствующим структурным слоям. Принадлежность к структурным слоям наглядно проиллюстрирована на примере первой генерации на Рисунке 13. (а). Для других генераций классификация аналогична.

Качественно все типы дендримеров ведут себя одинаково. В основном только несколько последних слоев дендримера взаимодействуют с поверхностью. Пример зависимости количества контактов атомов каждого структурного слоя от энергии адсорбции показан на Рисунке 13. (б) для седьмой генерации с4-дендримера.

Зависимости, представленные на Рисунке 13. (б), качественно повторяются для всех генераций всех типов дендримеров, за исключением l-дендримеров. В абсолютных значениях наибольшее количество контактов имеют последние слои. Однако принципиальная разница заключается в том, есть ли хотя бы какой-то процент внутренних слоев дендримера на самой поверхности. Для всех генераций с4-, с3-, s- и седьмой генерации l-дендримеров молекулы взаимодействуют с плоскостью практически без нарушения целостности своей поверхности. При фиксированном ϵ

зависимости относительного числа контактов от номера структурного слоя монотонно возрастают (см. Рисунок 14 (а)). СЗ- и s-дендримеры качественно ведут себя так же, как с4-дендримеры, с различиями только в конкретных числах. Однако для всех генераций l-дендримеров до седьмой ситуация иная – значительная часть внутренней области дендримеров находится в непосредственном контакте с поверхностью (Рисунок 14. (б)).

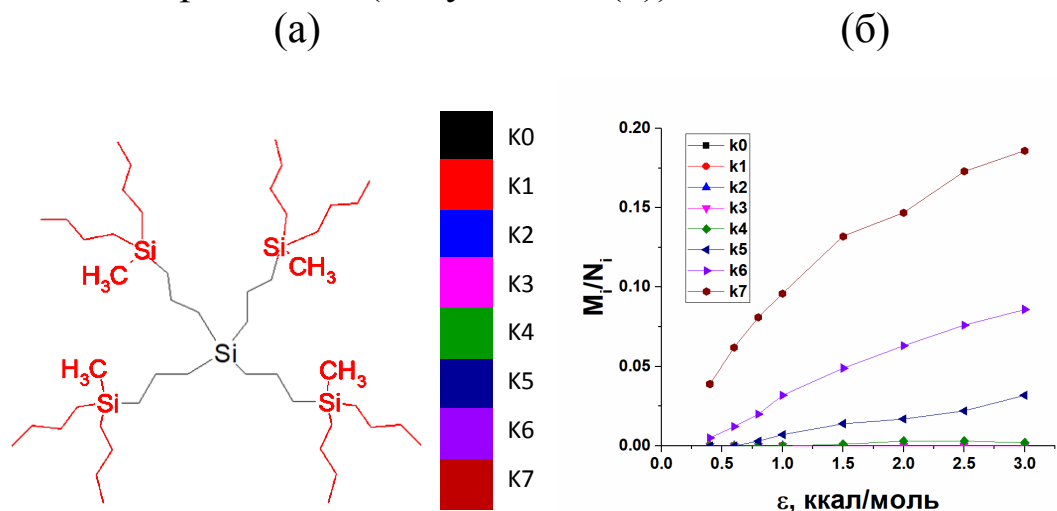


Рисунок 13. (а) Схематическое изображение разделения дендримера на структурные слои. K_i соответствует номеру слоя. (б) Зависимость количества контактов от силы адсорбции с учетом принадлежности к структурным слоям для седьмой генерации с4-дендримера

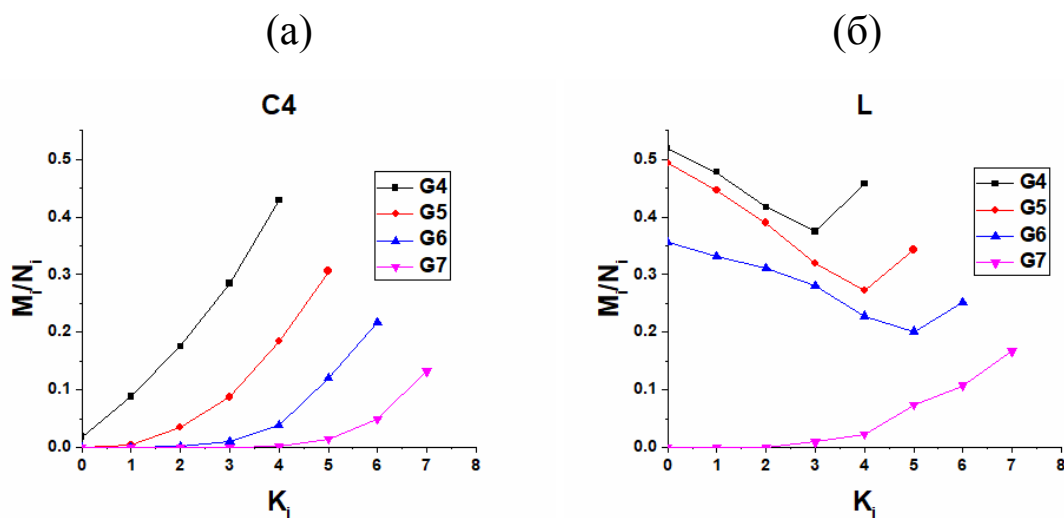


Рисунок 14. Зависимости относительного числа контактов от номера структурного слоя при $\epsilon = 1.5$ ккал/моль для (а) с4- и (б) l-дендримеров.

Таким образом, можно сказать, что последний слой карбосилановых и s-дендримеров, а также седьмой генерации l-

дендимеров действует как своеобразная оболочка. То есть эти дендимеры адсорбируются подобно резиновому шарiku, наполненному жидкостью, который хоть и меняет форму, но не нарушает целостность поверхности. Молекулы остальных генераций l-дендимеров, наоборот, распределяются по плоскости, в значительной степени взаимодействуя с ней внутренней частью. Эти различия в поведении могут быть важны для практических применений в случае каких-либо особых модификаций внешней или внутренней части дендимера.

Пятый раздел посвящен исследованию профилей плотности и изменению формы дендимеров в процессе адсорбции. Были рассмотрены два профиля плотности - перпендикулярный плоскости и параллельный. Первый рассчитывался как

$$\rho(H) = \sum n_i(H)m_i/dH, \quad (2)$$

где n_i - количество атомов i , которые попадают в плоский слой, параллельный поверхности и расположенный на расстоянии H от нее, m_i - масса этих атомов, а dH , толщина слоя, была одинаковой и равной $0,2 \text{ \AA}$. Этот профиль показывает, как плотность изменяется с расстоянием от плоскости, перпендикулярно ей. Параллельный профиль плотности рассчитывался по формуле

$$\rho(R) = \sum n_i(R)m_i/S_i, \quad (3)$$

где R - расстояние по плоскости от центра масс дендимера до соответствующего кольцевого слоя, а S_i - площадь этого слоя. Таким образом, этот профиль показывает, как плотность изменяется с расстоянием от центра масс дендимера параллельно плоскости.

В результате оба профиля представляют собой своего рода «вид сбоку» на дендимер. Согласно им, можно утверждать, что малые генерации испытывают более значительную относительную деформацию, чем большие. По мере увеличения силы адсорбции образуется своеобразная трехслойная структура, перпендикулярная плоскости. Это тонкий сильно адсорбированный слой, плато, на котором выделяются более тяжелые слои кремния, и спадающая периферия. Параллельно плоскости формируется дискообразная структура с пиком в центре, который тем больше и шире, чем меньше генерация. Качественно профили оказались одинаковыми для всех

типов дендримеров, за исключением седьмой генерации s-дендримеров, которая очень плохо адсорбируется. Такой вид этих зависимостей в большей степени обусловлен не столько структурой, сколько глобулярной конформацией дендримеров, поэтому различия в поведении не фундаментальны.

Общие тенденции изменения формы соответствуют ожиданиям и предсказаниям теоретических и огрубленных моделей. Эволюцию конформации дендримеров с увеличением силы адсорбции можно увидеть на примере четвертой генерации c3-дендримеров и шестой генерации s-дендримеров на Рисунке 15.

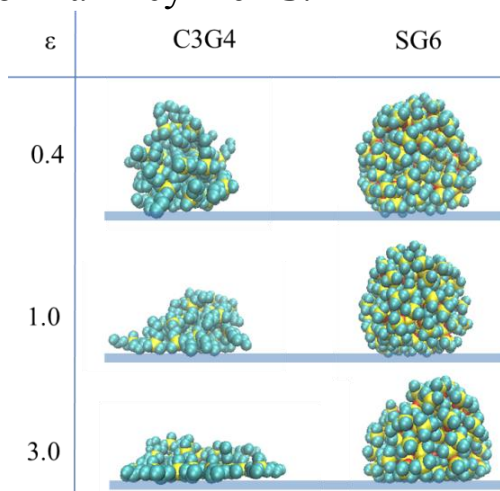


Рисунок 15. Изменение формы дендримеров с увеличением адсорбционной силы для (а) четвертой генерации c3-дендримеров и (б) шестой генерации s-дендримеров

С увеличением силы адсорбции форма меньше изменяется при увеличении генерации, увеличении функциональности ядра и укорачивании спейсеров.

Выводы

- Межмолекулярные взаимодействия в расплаве слабо влияют на внутримолекулярную структуру силоксановых дендримеров: их основные характеристики силоксановых дендримеров, а именно форма, размер, радиальное распределение точек ветвления, радиальные профили плотности близки у одиночных дендримеров и дендримеров в расплаве. Значение показателя степени в зависимости радиуса инерции от молекулярной массы дендримеров лежит в диапазоне 0,30-0,32 в зависимости от температуры, одинаково для обоих типов силоксановых дендримеров, независимо от длины спейсера. Дендримеры имеют

форму, близкую к сферичной, сферичность, выраженная в отношении главных моментов тензора инерции, растет от 0,74-0,88 до 0,93 с увеличением номера генерации. В центральной области дендримеров высоких генераций точки ветвления S_i первых структурных слоев локализованы в хорошо различимых и практически не перекрывающихся сферических слоях.

- Увеличение длины спейсеров приводит к более широким распределениям точек ветвления и сглаженным радиальным распределениям плотности. С увеличением генерации структурные слои локализуются все дальше от центра, что для седьмой и восьмой генераций s-дендримеров приводит к большим напряжениям связей и валентных углов, что дает основание ожидать трудностей для их бездефектного синтеза.
- В отличие от карбосилановых дендримеров, плотность расплава силоксановых дендримеров растет с номером генерации.
- С ростом номера генерации внутренняя часть силоксановых дендримеров, непроницаемая для соседей в расплаве, увеличивается, а проницаемая внешняя – уменьшается.
- Все изученные типы дендримеров имеют сходства в динамическом поведении. Характерные времена релаксации радиального и углового движения точек ветвления на порядки больше времен релаксации дендримера как целого. При этом дендримеры семейства силоксанов релаксируют быстрее карбосиланов. Изгиб ветвей дендримеров происходит в основном за счет вращательной изомерии в точках ветвления. У карбосилановых дендримеров спейсеры находятся преимущественно в транс-конформации.
- В процессе адсорбции относительное число контактов с поверхностью слабо зависит от структуры и хорошо совпадает для различных типов дендримеров в случае малых (четвертой) и больших генераций (седьмой). Для промежуточных генераций наибольшее число контактов реализуют с3-дендримеры, а с4- и l-дендримеры адсорбируются практически одинаково. S-дендримеры имеют наименьшее число контактов.
- Дендримеры малых и средних генераций (до седьмой) l-дендримеров распластываются по плоскости, взаимодействуя с ней заметной частью атомов внутренних структурных слоев, в отличие от других типов дендримеров, которые взаимодействуют преимущественно атомами периферийного слоя.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Kurbatov, A. O.; Balabaev, N. K.; Mazo, M. A.; Kramarenko, E. Yu. Adsorption of silicon-containing dendrimers: Effects of chemical composition, structure, and generation number // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – P. 552. Импакт-фактор 3.619 (Scopus, Web of Science). Вклад 0,7.

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и RSCI:

2. Kurbatov, A. O.; Balabaev, N. K.; Mazo, M. A.; Kramarenko, E. Yu. A Comparative Study of Intramolecular Mobility of Single Siloxane and Carbosilane Dendrimers via Molecular Dynamics Simulations // *Polymers*. – 2018. – V. 10. – P. 838. Импакт-фактор 3.619 (Web of Science, RSCI). Вклад 0,6.
3. Kurbatov, A.O.; Balabaev, N.K.; Mazo, M.A.; Kramarenko, E.Yu. Molecular dynamics simulations of single siloxane dendrimers: Molecular structure and intramolecular mobility of terminal groups // *Journal of Chemical Physics*. – 2018. – V. 148, № 1. – P. 014902. Импакт-фактор 2.991 (Scopus, Web of Science, RSCI). Вклад 0,7.
4. Kurbatov, A. O.; Balabaev, N. K.; Mazo, M. A.; Kramarenko, E. Yu. Effects of generation number, spacer length and temperature on the structure and intramolecular dynamics of siloxane dendrimer melts: molecular dynamics simulations // *Soft Matter*. – 2020. – V. 16. – P. 3792-3805. Импакт-фактор 3.14 (Scopus, Web of Science, RSCI). Вклад 0,5.

Иные публикации (статьи в сборниках материалов конференций):

1. Kurbatov, A.O., Balabaev, N.K., Mazo, M.A., Kramarenko, E.Yu. Theoretical study of dendrimer deformation under the influence of external forces via computer simulation. 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists, 28-31 october 2019, St. Petersburg, Russia, Program and Abstract Book, p. 244.
2. Курбатов, А.О., Балабаев, Н.К., Мазо, М.А., Крамаренко, Е.Ю. Компьютерное моделирование расплавов двух типов полиметилсилсесквиоксановых дендримеров с различной длиной спейсера, I Коршаковская Всероссийская с

- международным участием конференция "Поликонденсационные процессы и полимеры", 18-20 февраля 2019 г., Москва, Россия, Программа и тезисы докладов, стр. 105.
3. Kurbatov, A.O., Balabaev, N.K., Mazo, M.A., Kramarenko, E.Yu. Molecular dynamics simulations of single siloxane dendrimers: Molecular structure and intramolecular mobility, XIV Andrianov Conference "Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications", 3-6 June 2018, Book of Abstracts, Moscow, Russia, p. 115.
 4. Курбатов, А.О., Балабаев, Н.К., Мазо, М.А., Крамаренко, Е.Ю. Сравнительный анализ внутримолекулярной подвижности силоксановых и карбосилановых дендримеров. Компьютерное моделирование, VII Бакеевская Всероссийская конференция с международным участием «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», 07-12 октября 2018 г, Москва, Россия, Сборник тезисов, стр. 80.
 5. Kurbatov, A.O., Balabaev, N.K., Mazo, M.A., Kramarenko, E.Yu. Computer simulation of spatial structure and intramolecular mobility of two types of siloxane dendrimers of different generations in a wide range of temperatures, International Conference «Modern Trends In Dendrimer Chemistry And Applications 2017», 1-4 October 2017, Moscow, Russia, Book of Abstract, p. 69.
 6. Kramarenko, E.Yu, Balabaev, N.K., Mazo, M.A., Kurbatov, A.O. Structure and dynamics of silicon-containing dendrimer melts: molecular dynamics simulations, 9-th International Symposium "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems", 19-23 June 2017, St. Petersburg, Russia, Book of abstracts, p. 43.
 7. Курбатов, А.О., Балабаев, Н.К., Мазо, М.А., Крамаренко, Е.Ю. Компьютерное моделирование пространственной структуры и внутримолекулярной подвижности двух типов силоксановых дендримеров разных генераций в широком диапазоне температур, Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2017», 13–17 июня 2017 г., Москва, Россия, Сборник тезисов, стр. 513.

Цитированная литература

1. Lyulin A. V, Balabaev N.K., Michels M.A.J. Correlated Segmental Dynamics in Amorphous Atactic Polystyrene: A Molecular

- Dynamics Simulation Study // *Macromolecules*. **2002**. Vol. 35. P. 9595–9604.
2. Hill J.-R., Sauer J. Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations. 2. Aluminosilicates // *J. Phys. Chem.* **1995**. Vol. 99. P. 9536–9550.
 3. Klos J.S., Sommer J.-U. Coarse grained simulations of neutral and charged dendrimers // *Polym. Sci. Ser. C*. **2013**. Vol. 55, № 1. P. 125–153.
 4. Boldyrev K. et al. New approach to the synthesis of polymethylsilsesquioxane dendrimers // *Polymer*. **2019**. Vol. 174, № April. P. 159–169.
 5. Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Y. Insight into the structure of polybutylcarbosilane dendrimer melts via Extensive molecular dynamics simulations // *Macromolecules*. **2017**. Vol. 50, № 1. P. 432–445.
 6. Cornell W.D. et al. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins , Nucleic Acids , and Organic Molecules // *J. Am. Chem. Soc.* **1995**. Vol. 117, № 6. P. 5179–5197.
 7. Sommer J.U., Kłos J.S., Mironova O.N. Adsorption of branched and dendritic polymers onto flat surfaces: A Monte Carlo study // *J. Chem. Phys.* **2013**. Vol. 139, № 24. P. 0–11.