УДК 535.5, 541.64

И.А. Марченко, Н.В. Цветков

Санкт-Петербургский государственный университет

Цилиндрические дендримеры (на основе L-аспарагиновой кислоты) третьей генерации в растворах: гидродинамические и электрооптические свойства

Методами равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления, молекулярной гидродинамики и оптики изучены образцы цилиндрических дендримеров третьей генерации с молекулярными массами в диапазоне 20 000–60 000 Да. Найденные абсолютные значения констант Керра и Максвелла превышают соответствующие значения для дендримеров младших генераций. Установлено, что механизм переориентации определяется физическими и химическими свойствами растворителя. В растворах в хлороформе переориентация изученных дендримеров в электрических полях радиочастотного диапазона носит крупномасштабный характер. В растворах в дихлоруксусной кислоте наблюдается мелкомасштабный механизм переориентации, что объясняется разрывом внутримолекулярных водородных связей. Экспериментально установлено, что концевые дендритные заместители преимущественно ориентированы вдоль основной полимерной цепи.

Ключевые слова: цилиндрические дендримеры, эффект Керра, двулучепреломление в потоке, диффузия, сфероцилиндр.

I. Введение

В последние годы большое внимание исследователей привлечено к полимерным молекулам, имеющим разветвленные боковые группы и сильно отличающимся по свойствам от цепных полимеров. Если ветвление в макромолекуле имеет регулярный характер, такой полимер называют дендримером (от греч. $\delta\varepsilon\nu\delta\rho o\nu$ — дерево). Возможность получения дендримеров была предсказана Флори ещё в 1952 году [1], а методики их синтеза разработаны в 1970–1980-е гг. в работах Фёгтле [2], Томалиа [3], Ньюкама [4] и других. Значительный вклад в систематизацию и исследование дендримеров в России был сделан А.М. Музафаровым [5].

В зависимости от пространственного строения молекулы выделяют сферические дендримеры (разветвленные группы исходят из центрального ядра) и цилиндрические или линейные дендримеры (ответвления происходят из точек, расположенных вдоль основной линейной полимерной цепи) [6]. Степень разветвленности дендритных заместителей определяет так называемое поколение, или генерацию дендримера (G1, G2, ...). Определенный интерес в последнее время вызывает сопоставление свойств дендримеров, построенных из гибких и из жёстких структурных блоков [7].

В отличие от сферических дендримеров, напоминающих по гидродинамическим свойствам сплошные непротекаемые частицы и в настоящее время обстоятельно исследованных, цилиндрическим дендримерам посвящено значительно меньшее число публикаций. Известно, что линейные дендримеры отличаются от многих других сверхразветвленных молекул наличием в них выделенного направления, совпадающего с направлением основной полимерной цепи. Установлено, что равновесная жёсткость цилиндрических дендримеров, как правило, весьма умеренна. Конформация макромолекулы, молекулярный вес и степень полимеризации, а также такие физические характеристики, как персистентная длина, вытянутость макромолекулы, кинетическая гибкость или жёсткость цепи, наличие спиральной конформации, далеко не всегда контролируются при синтезе и могут быть установлены a posteriori физико-химическими методами.

Особое внимание в последние годы привлекают дендримеры, у которых либо основной цепью [8], либо боковыми дендритными заместителями являются аминокислоты [9, 10]. Это связано с тем, что такие полимеры могут найти применение в фармацевтике и в генетических исследованиях благодаря своей возможной биологической активности.

В настоящей работе методами электрического двойного лучепреломления (в прямоугольно-импульсных и синусоидально-импульсных электрических полях) и методами молекулярной гидродинамики были исследованы образцы цилиндрических дендримеров третьей генерации, с молекулярными весами 20 000–60 000 Да. Структура мономерного звена полимера (м.м. 1656 Да) приведена на рис. 1.

Между отдельными группами такого полимера имеются многочисленные водородные связи. Полимер содержит длинные алифатические группы C_6H_{13}, повышающие его растворимость в органических растворителях. Синтез образцов был осуществлен на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета СПбГУ. Все образцы изученной серии различались только степенью полимеризации. Ранее были изучены дендри-

меры первой и второй генераций с аналогичными заместителями в растворах в бромоформе [11, 12, 13, 14, 15].

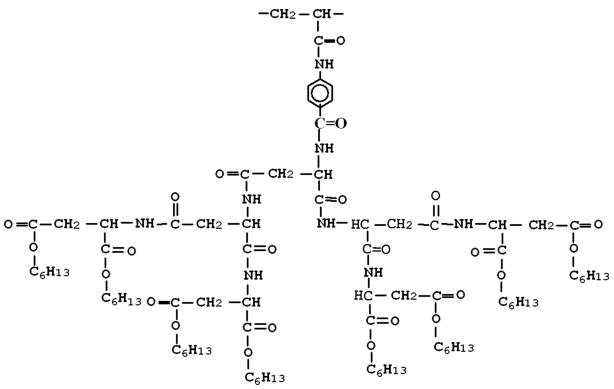

Рис. 1

II. Методы измерений

II.1. Равновесное электрическое двойное лучепреломление

Керром было экспериментально установлено, что оптическая анизотропия, возникающая в изотропном веществе под действием слабого постоянного электрического поля E (так называемое равновесное двулучепреломление), пропорциональна квадрату напряжённости электрического поля. Для растворов принято вводить константу Керра как характеристику предельно разбавленного раствора в предельно слабом поле:

$$K = \lim_{c\to 0, E\to 0} \frac{\Delta n}{cE^2},$$

где Δn — избыточная (то есть вносимая растворённым веществом) разность показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей, c — весовая концентрация растворённого вещества (г/см^3).

Знак электрического двулучепреломления (ЭДЛ) может быть как положительным, так и отрицательным и определяется величиной дипольного момента молекулы, углом между вектором дипольного момента и осями симметрии оптической и диэлектрической поляризуемостей молекулы. Таким образом, анализ равновесного двойного лучепреломления позволяет говорить не только о дипольном моменте, но и о конформации макромолекулы.

Равновесное электрическое двулучепреломление в растворах образцов исследовалось в прямоугольно-импульсных электрических полях. Длительность импульсов составляла 3–5 мс при частоте следования импульсов 1 имп/с. Использование именно импульсных полей необходимо для того, чтобы избежать паразитных эффектов, не связанных с изменением оптической анизотропии раствора (таких, как нагрев или движение ионов).

Раствор помещался в стеклянную ячейку Керра с двумя титановыми электродами. Длина электродов составляла по ходу луча около 3 см, а зазор между ячейками был равен: $d = 0{,}030 \pm 0{,}005$ см. В качестве источника света был использован He–Ne-лазер с длиной волны $\lambda = 632{,}8$ нм. В фотоэлектрической схеме регистрации для повышения чувствительности модулировалась эллиптичность поляризации. Для поворотного компенсатора отношение $\Delta\lambda/\lambda$ было порядка 0,01.

Преимущества используемого компенсационного метода перед фотоэлектрическими методами, основанными на регистрации величины светового потока, заключаются в значительно большей надежности измерений. Побочные оптические эффекты, возникающие в электрическом поле, могут вызвать модуляцию светового потока, не связанную с изменением оптической анизотропии среды, и привести к ошибкам в фотоэлектрических измерениях. В компенсационном методе, использующем эллиптические модуляторы и селективные устройства, оптическая система с высокой чувствительностью реагирует на изменение анизотропии раствора, но нечувствительна к побочным модуляциям света.

Интенсивность света, прошедшего через систему, преобразованная фотоумножителем в фототок, регистрировалась на осциллографе. Величина и знак наблюдаемого ЭДЛ определялись по углу и направлению поворота компенсатора, необходимым для компенсации оптического импульса, поступающего в фотоумножитель и регистрируемого на экране осциллографа.

В приближении малых углов для перечета полученных отсчётов на компенсаторе к двойному лучепреломлению Δn использовалась калибровочная постоянная установки Q, найденная при измерении двулучепреломления в бензоле, — растворителе с известной константой Керра.

II.2. Неравновесное электрическое двойное лучепреломление

Ориентация молекулы в электрическом поле требует определённого времени, связанного с её коэффициентом вращательной диффузии.

В области напряжений, где проявляется частотная дисперсия ЭДЛ, имеет смысл проводить исследования в синусоидально-импульсных электрических полях, поскольку из дисперсионных зависимостей можно получить наиболее прямую информацию о спектре времён релаксации и вращательной подвижности макромолекулы.

Найти значение постоянной Керра при заданной частоте можно в соответствии с формулой

$$K_v = \frac{\Delta n - \Delta n_0}{cE^2},$$

где Δn — ЭДЛ раствора при данной частоте, Δn_0 — ЭДЛ растворителя, c — весовая концентрация.

При измерениях неравновесного ЭДЛ была использована та же установка, что и при измерениях равновесного. Таким образом, величина Δn вычислялась аналогично. Учитывая использование синусоидального напряжения, для нахождения эффективных U^2 и E^2 необходимо было произвести нормировку.

II.3. Динамическое двойное лучепреломление

Явление динамического двойного лучепреломления (ДЛП), также известное как эффект Максвелла, состоит в кинематической ориентации в ламинарном потоке жидкости молекул, имеющих несферическую форму. Благодаря эффекту Максвелла удаётся получать непосредственную информацию об оптической анизотропии макромолекул, а также находить коэффициенты их вращательной диффузии. Таким образом, эффект Максвелла представляет возможность эффективно исследовать пространственное строение молекул полимера.

Динамическое двулучепреломление в потоке (эффект Максвелла) измерялось на установке с фотоэлектрической регистрацией эффекта. Был использован титановый динамооптиметр высотой 3,21 см с внутренним ротором диаметром 3 см. Ширина зазора между ротором и статором составляла 0,022 см. Использовался He–Ne-лазер с длиной волны $\lambda = 632{,}8$ нм. Относительная разность хода эллиптического поворотного компенсатора составляла $\Delta\lambda/\lambda = 0{,}036$. Для исключения температурных эффектов путём водяного термостатирования прибор поддерживался при температуре 24 °C.

Поскольку все измерения проводились при относительно малых сдвиговых напряжениях, при определении Δn делалось допущение, что оптические оси растворов образуют с направлением потока углы, близкие к 45°.

Избыточный оптический коэффициент сдвига растворённого полимера $\Delta n/\Delta\tau$ определялся по формуле

$$\frac{\Delta n}{\Delta\tau} = \frac{\Delta n_{\text{р}} - \Delta n_0}{g(\eta - \eta_0)},$$

где η — вязкость раствора, η_0 — вязкость растворителя, Δn р — двулучепреломление раствора, Δn_0 — двулучепреломление растворителя, $\Delta\tau$ — напряжение сдвига, g — градиент скорости, возникающий в жидкости. Поскольку зазор между статором и ротором был мал, градиент скорости предполагался постоянным. Величина градиента скорости определялась по скорости вращения ротора и известному зазору.

Характеристическая вязкость растворов полимеров определялась при помощи капиллярного вискозиметра Оствальда по стандартной методике.

III. Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ, иллюстрирует рис. 2, на котором представлены зависимости двойного лучепреломления от квадрата напряжённости прямоугольно импульсного поля для растворов одного из образцов при разных концентрациях.

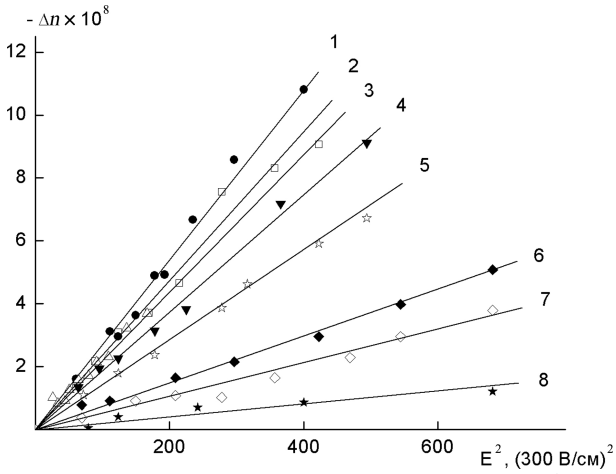

Рис. 2. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости прямоугольно-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца Р3-3 в хлороформе при концентрациях $c = 2{,}88 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (1), $c = 1{,}67 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (2), $c = 1{,}10 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (3), $c = 0{,}75 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (4), $c = 0{,}52 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (5), $c = 0{,}17 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (6), $c = 0{,}09 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (7), для чистого хлороформа (8)

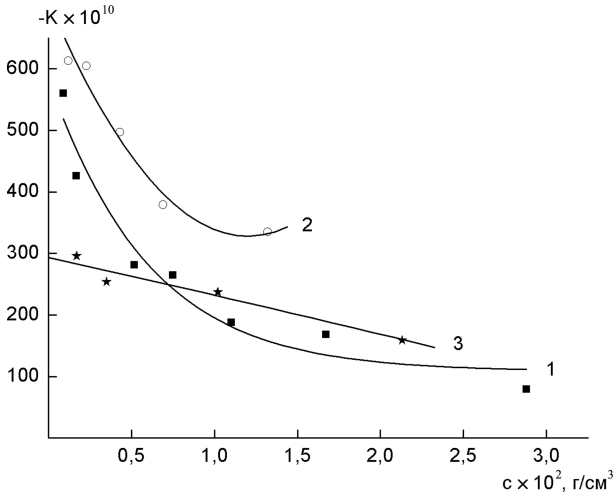

Рис. 3. Зависимость константы Керра от массовой концентрации полимера Р3-3 (1), Р3-4 (2), Р3-5 (3)

Зависимости носят линейный характер, что означает, что в области изученных напряжённостей выполняется закон Керра. Аналогичные пучки зависимостей были получены и для растворов других образцов при различных концентрациях. На рис. 3 представлены рассчитанные на основе этих данных зависимости констант Керра от массовой концентрации растворов.

Абсолютная величина константы Керра возрастает с разбавлением раствора. Подобные кон-

центрационные зависимости наблюдались для ряда полимеров и ранее, в частности, для ароматических полиамидов в диметилацетамиде и диметилсульфоксиде. Подобное возрастание, по всей видимости, следует связать с зарядовыми эффектами и изменением диэлектрических характеристик растворов при изменении концентрации. Хлороформ, в котором были исследованы дендримеры, — это значительно менее полярный и электропроводящий растворитель, чем диметилацетамид и диметилсульфоксид. Вместе с тем следует подчеркнуть, что число сильнополярных амидных группировок в изученных этих полимерах на единицу длины основной цепи существенно больше, чем в ароматических полиамидах, что, по-видимому, и приводит к столь сильным концентрационным зависимостям константы Керра. Подобные зависимости от концентрации проявляются лишь при изучении равновесных электрооптических свойств растворов. Концентрационные зависимости всех других величин (гидродинамических и оптических) носят обычный характер.

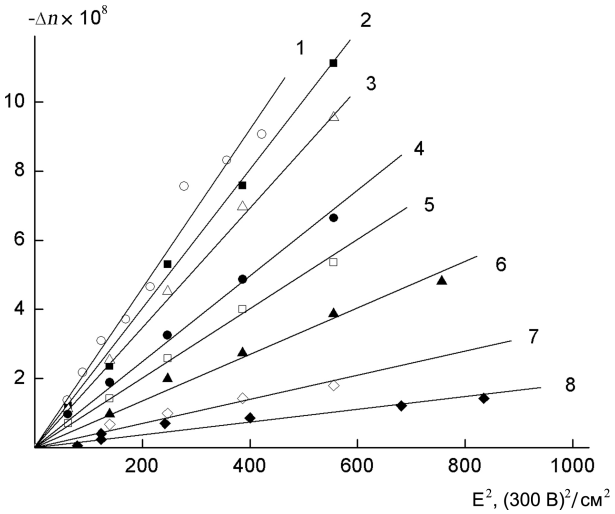

Рис. 4. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца Р3-3 концентрации $c = 2,88 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 в хлороформе при частотах 0 Гц (1), 13 кГц (2), 21 кГц (3), 60 кГц (4), 100 кГц (5), 200 кГц (6), 600 кГц (7), для чистого хлороформа (8)

Результаты, полученные для растворов образцов в хлороформе методами электрического двойного лучепреломления, иллюстрирует рис. 4, на котором приведены зависимости двулучепреломления Δn от квадрата напряжённости E^2 электрического прямоугольно-импульсного поля и синусоидально-импульсных электрических полей при различных частотах. Аналогичные пучки зависимостей были получены и для других образцов цилиндрических дендримеров в растворах в хлороформе разных концентраций.

На основе рассчитанных значений приведённых констант Керра был построен ряд дисперсионных зависимостей, как, например, на рис. 5 для одного образца при различных концентрациях и на рис. 6 для ряда изученных образцов при предельном разбавлении.

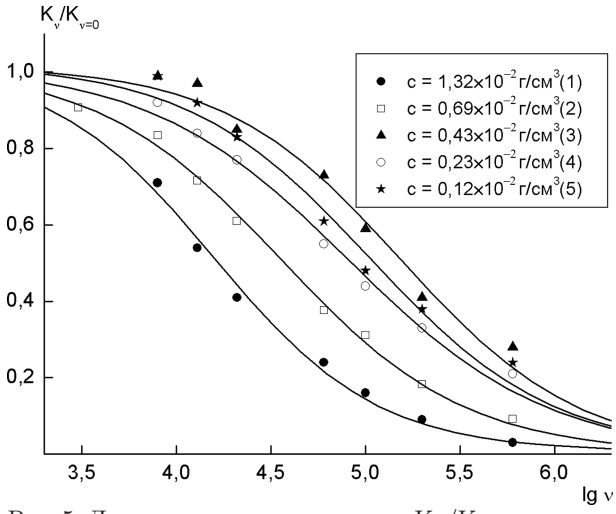

Рис. 5. Дисперсионные зависимости $K_\nu/K_{\nu\to 0}$ для раствора полимера Р3-5 в хлороформе при концентрациях $c = 1{,}32 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (1), $c = 0{,}69 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (2), $c = 0{,}43 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (3), $c = 0{,}23 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (4), $c = 0{,}12 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (5)

При анализе таких зависимостей были найдены средние времена дисперсионной релаксации $\tau = 1/\ (2D_r)$, где D_r — коэффициент вращательной диффузии относительно короткой оси макромолекулы. Время релаксации определялось согласно выражению: $\tau = \frac{1}{\omega_n}$, где $\omega_n = 2\pi\nu_m$ — частота, соответствующая половине спада дисперсионной зависимости ЭДЛ:

$$K_{\nu_m} = \frac{K_{\nu=0} - K_{\nu\to\infty}}{2}.$$

Средние времена релаксации $\tau = 1/\ (2D_r)$, молекулярные массы M и величины характеристической вязкости $[\eta]$ связаны соотношением: $M[\eta]\eta_0 D_r = FRT$, где D_r — коэффициент вращательной диффузии относительно короткой оси макромолекулы, F — это модельный параметр, характеризующий размеры и конформацию частицы. Для жёстких частиц значения F изменяются в интервале от 0,13 для стержня до 0,42 для сферической частицы [16].

Значения параметра F для растворов образцов в хлороформе находились в интервале 0,01–0,11, что указывает на крупномасштабный характер движения частиц в этом растворителе.

Измерения ЭДЛ при различных частотах электрического поля были проведены и для растворов образцов в дихлоруксусной кислоте. Было обнаружено, что величина ЭДЛ уменьшается с ростом частоты ν синусоидально-импульсного поля. Однако в области частот, меньших 1 МГц (предельная частота для используемой установки), величина двулучепреломления ещё не спадала до половины своего равновесного значения (рис. 7).

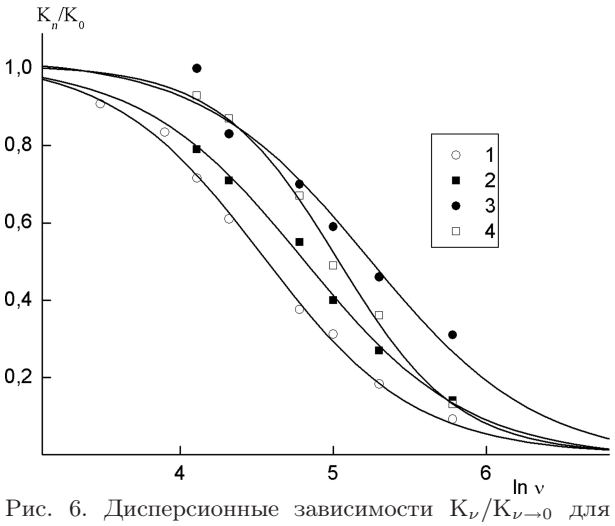

Рис. 6. Дисперсионные зависимости $K_\nu/K_{\nu\to 0}$ для растворов полимеров Р3-5 (1), Р3-3 (2), Р3-1 (3), Р3-2 (4) в хлороформе при наименьших изученных концентрациях

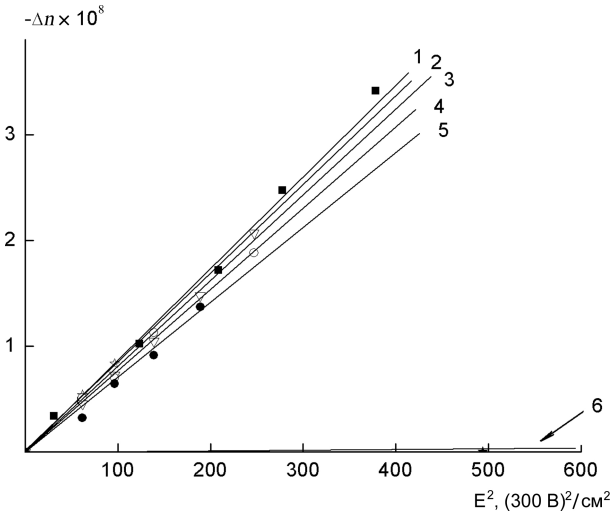

Рис. 7. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряжённости синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора образца Р3-2 концентрации $c = 0,84 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 в дихлоруксусной кислоте при частотах 0 Гц (1), 20 кГц (2), 100 кГц (3), 200 кГц (4), 550 кГц (5), для чистой дихлоруксусной кислоты (6)

Экстраполируя зависимостью Дебая начальные точки дисперсионной зависимости, можно оценить верхнюю границу времён релаксации молекул в ДХУК и соответственно нижнюю границу коэффициента F, которая составила 3–6. Такие значения F существенно больше, чем в хлороформе и почти на порядок выше предельного теоретического значения 0,42 для кинетически жёстких молекул. Это позволяет сделать аргументированный вывод, что переориентация частиц в электрическом поле происходит не по крупно-, а по мелкомасштабному механизму, поскольку времена релаксации, соответствующие таким большим коэффициентам F, оказываются невозможно малыми для жёстких частиц.

Этот результат можно объяснить разрывом внутримолекулярных водородных связей и последующим возрастанием кинетической гибкости полимерных цепей в ДХУК. Аналогичное поведение наблюдалось и ранее для цилиндрических дендримеров с дендронами на основе L-аспарагиновой кислоты младших генераций [12, 13].

Характер измеренных зависимостей двулучепреломления в потоке от приложенного напряжения сдвига $\Delta\tau = g\,(\eta - \eta_0)$ иллюстрирует рис. 8, на котором приведены такие зависимости для растворов одного образца при двух различных концентрациях. Все другие исследованные образцы также показали прямолинейность зависимости ЭДЛ от $\Delta\tau$ и отсутствие концентрационных зависимостей.

Рассчитанные значения констант Керра ($-100... - 300 \cdot 10^{-10}$ г$^{-1}$ · см^5(300 В)$^{-2}$) и констант Максвелла ($-50... - 200 \times 10^{-10}$ с^2 · см/г) превышают по абсолютной величине значения для дендримеров младших генераций.

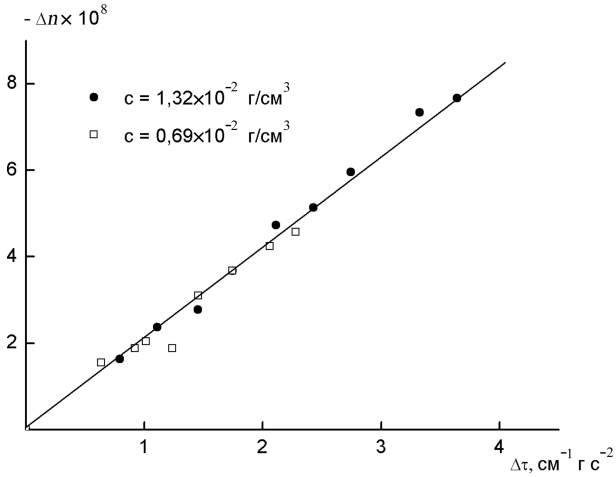

Рис. 8. Зависимость ЭДЛ от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для раствора полимера Р3-5 в хлороформе при концентрациях $c = 1,32 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (1) и $c = 0,69 \cdot 10^{-2}$ г/см^3 (2)

IV. Теоретическое моделирование формы частиц

На основе данных о коэффициентах поступательной диффузии, полученных методом изотермической диффузии в сотрудничестве с институтом высокомолекулярных соединений РАН (Санкт–Петербург) [17], был проведён анализ формы исследуемых макромолекул.

Согласно теории, разработанной Фуджитой и сотрудниками [18, 19], коэффициент поступательного трения сфероцилиндров при статистической ориентации равен

$$f = \frac{3\pi\eta_0 L}{\ln L/d + Q(d/L)},$$

где $Q(d/L)$ — степенной ряд по параметру d/L:

$$Q(d/L) = 0{,}3863 + 0{,}6863 \cdot (d/L) - 0{,}06250 \cdot (d/L)^2 - \\ -0{,}01042 \cdot (d/L)^3 - 0{,}000651 \cdot (d/L)^4 + \\ +0{,}0005859 \cdot (d/L)^5 + ...$$

В представленном выражении L — продольный размер частицы, d — поперечный размер (диаметр) частицы, η_0 — вязкость растворителя. Моделирование исследуемых макромолекул сфероцилиндрами представляется оправданным в связи с установленной близостью их продольных и поперечных размеров [17].

Величины коэффициентов поступательной диффузии, найденные в эксперименте, были пересчитаны в значения коэффициентов поступательного трения f отдельной частицы. Длина полимерной цепи рассчитывалась из найденной степени полимеризации и известной длины проекции одного мономерного звена на направление основной цепи. Аппроксимация зависимости f от расчётной длины цепи L показала, что формулы Фуджиты не могут описать экспериментальные точки ни при каких разумных величинах поперечного размера частиц (рис. 9).

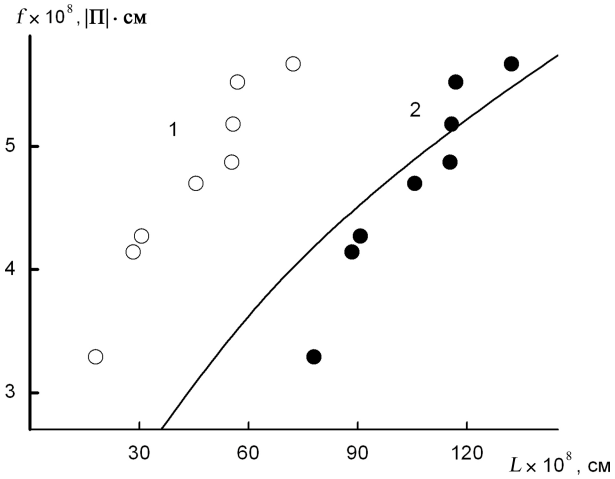

Рис. 9. Зависимость коэффициента поступательного трения молекул образцов от их продольных размеров в направлении роста полимерной цепи. 1 — расчётные длины основной полимерной цепи; 2 — те же данные при параллельном переносе вправо на величину $\Delta L = 60$Å показывают реальные продольные размеры частиц, увеличившиеся из-за предполагаемой ориентации концевых дендронов вдоль основной цепи

Вместе с тем, если сдвинуть все экспериментальные точки вправо на 60Å, можно добиться удовлетворительного согласия эксперимента с теорией (рис. 9). Этот факт является прямым подтверждением того, что продольные размеры частиц превышают соответствующие длины основных полимерных цепей.

Это явление, по всей видимости, можно интерпретировать следующим образом. Из-за пространственных внутримолекулярных взаимодействий, проявляющихся в стерическом отталкивании, концевые дендроны (прикрепленные к «первым» и «последним» мономерным звеньям цепи) ориентируются не перпендикулярно к основной цепи, а преимущественно вдоль нее. Принимая во внимание оценки диаметра частиц в 80Å, наблюдаемое увеличение продольных размеров на 60Å представляется вполне разумным.

Именно такая ориентация концевых дендронов приводит к значительному увеличению гидродинамического радиуса для наиболее низкомолекулярных полимеров и, как следствие, к наибольшему отклонению экспериментальных точек от теоретической зависимости.

V. Выводы

Константы Керра и Максвелла для всех изученных образцов превышают значения, полученные ранее для образцов младших генераций. Это может быть связано как с увеличившейся равновесной жёсткостью молекул, так и с увеличением количества анизотропных группировок на единицу длины основной цепи.

Исследование дисперсии ЭДЛ в радиочастотном диапазоне позволяет сделать выводы, что переориентация макромолекул в электрических полях вызвана наличием собственного дипольного момента, а характер переориентации определяется физико-химическими свойствами растворителя. На основе анализа модельных коэффициентов F установлено, что в растворах в хлороформе молекулы переориентируются согласно крупномасштабному механизму. Иными словами, введение в боковые цепи дендритных заместителей приводит к тому, что макромолекулы карбоцепного полимера приобретают высокую кинетическую жёсткость. В отличие от растворов в хлороформе, установлено, что в дихлоруксусной кислоте молекулы переориентируются по мелкомасштабному механизму.

Изменение механизма переориентации, по всей видимости, объясняется разрывом внутримолекулярных водородных связей, вызванным молекулами дихлоруксусной кислоты.

Анализ коэффициентов поступательного трения позволил сформулировать обоснованное предположение о преимущественной ориентации концевых дендронов вдоль основной полимерной цепи. Это предположение согласуется с данными электрического двойного лучепреломления и двойного лучепреломления в потоке.

Литература

1. *Flory P.J.* Molecular Size Distribution In Three Dimensional Polymers. VI. Branched Polymers Containing A-R-Bf-1 Type Units // J. Amer. Chem. Soc. — 1952. — V. 74. — P. 2718–2723.

2. Dendrimers / ed. by Vögtle F. — Springer–Verlag, 1998.

3. *Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J. and Smith P.* A New Class of Polymers: Starburst–Dendritic Macromolecules // Polym. J. (Tokyo). — 1985. — V. 17. — P. 117–132.

4. *Newkome G.R., Yao Z., Baker G.R. and Gupta V.K.* Cascade Molecules: A New

Approach to Micelles // J. Org. Chem. — 1985. — V. 50, N. 11. — P. 2003–2004.

5. *Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С.* Объемнорастущие полиорганосилоксаны. Возможности молекулярного конструирования в высокофункциональных системах // Успехи химии. — 1991. — Т. 60, № 7. — С. 1596–1612.

6. *Percec V., Cho W.-D., Mosier P.E., Ungar G. and Yeardley D.J.P.* Structural analysis of cylindrical and spherical supramolecular dendrimers quantifies the concept of monodendron shape control by generation number // J. Chem. Amer. Soc. — 1998. — V. 120, I. 43. — P. 11061–11070.

7. *Harnau L., Rosenfeldt S. and Ballauff M.* Structure factor and thermodynamics of rigid dendrimers in solution // J. Chem. Phys. — 2007. — V. 127. — P. 014901–014906. arXiv: 0705.3331v1.

8. *Lee C.C., Fr échet J.M.J.* Synthesis and Conformations of Dendronized Poly (L-lysine) // Macromolecules. — 2006. — V. 39, N. 2. — P. 476–481.

9. *Lübbert A., Nguen T.Q., Sun F., Sheiko S.S. and Klok H.A.* L-Lysine Dendronized Polystyrene // Macromolecules. — 2005. — V. 38, N. 6. — P. 2064–2071.

10. *Mondeshki M., Mihov G., Graf R., Spiess H.W., Mullen K., Papandopulos P., Gitsas A. and Floudas G.* Self–Assembly and Molecular Dynamics of Peptide–Functionalized Polyphenylene Dendrimers // Macromolecules. — 2006. — V. 39, N. 26. — P. 9605–9613.

11. *Tsvetkov N.V., Ivanova V.O., Ksenofontov I.V., Girbasova N.V. and Bilibin A. Yu.* Large–Scale Reorientation of Cylindrical Dendrimers in Electric Fields // Polymer Sci. A. — 2003. — V. 45, N. 2. — P. 142–148.

12. *Andreeva L.N., Girbasova N.V., Belyaeva E.V., Bushin S.V., Ivanova V.O., Kudryavtseva T.M., Bilibin A. Yu. and Tsvetkov N.V.* Linear Dendronized Polymers: Optical, Dynamic, and Conformational Properties in Different Solvents // Polymer Sci. A. — 2005. — V. 47, N. 8. — P. 875–884.

13. *Bushin S.V., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N., Belyaeva E.V., Ivanova V.O., Bezrukova M.A., Girbasova N.V. and Bilibin A. Yu.* Conformational, Dynamic, and Electrooptical Properties of Macromolecules of L-Aspartic Acid–Based Cylindrical Dendrimers: Effect of Solvent // Polymer Sci. A. — 2005. — V. 47, N. 2. — P. 175–182.

14. *Tsvetkov N.V., Andreeva L.N., Belyaeva E.V., Bushin S.V., Ivanova V.O., Kudryavtseva T.M., Mukhina I.V., Girbasova N.V., Egorova G.G. and Bilibin A. Yu.* Hydrodynamic, conformational, and electrooptical properties of cylindrical dendrimers with dendron ionic addition in solutions // Polymer Sci. A. — 2006. — V. 48, N. 5. — P. 520–526.

15. *Bushin S.V., Andreeva L.N., Girbasova N.V., Bezrukova M.A., Alyab'eva V.P., Tsvetkov N.V. and Bilibin A. Yu.* Hydrodynamic and conformational properties of poly (acrylate) molecules with side dendrons based on L-aspargic acid // Polymer Sci. A. — 2007. — V. 49, N. 7. — P. 843–850.

16. *Цветков В.Н.* Жёсткоцепные полимерные молекулы. — Л.: Наука, 1986. — С. 335, 339.

17. *Bushin S.V., Tsvetkov N.V., Martchenko I.A., Ivanova V.O., Andreeva L.N., Girbasova N.V., Alyabyeva V.P., Bilibin A. Yu.* Hydrodynamic, optical and electrooptical properties of hyper-branched macromolecules with side dendrons based on L-aspargic acid // Proc. 6th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems (St Petersburg, Russia, June 6-8, 2008). — 2008. — P. 98.

18. *Norisuye T., Motowoka M., Fujita H.* Wormlike chains near the rod limit: translational friction coefficient // Macromolecules. — 1979. — V. 12, N. 2. — P. 320–323.

19. *Цветков В.Н.* Жёсткоцепные полимерные молекулы. — Л.: Наука, 1986. — С. 39–40.

Поступила в редакцию 13.01.2008.