

به نام آنکه جان را فکرت آموخت

۹۵۶۹۹

دانشگاه تهران

پردیس علوم

دانشکده شیمی

عنوان:

سنتز مواد فعال سطح درخت سانی جدید (دندریمر)

نگارش:

رسول ایرجی راد

استاد راهنمای اول:

دکتر محمد حسین رفیعی فنود

استاد راهنمای دوم:

دکتر فرهود نجفی

استاد مشاور:

دکتر محمد نبی سربلوکی

پایان نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد در شیمی کاربردی گرایش مواد فعال سطحی

اسفند ماه ۱۳۸۶

۱۳۸۷ / ۳ / ۲۷

کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران
تاسیس ۱۳۵۲

۹۵۷۹۹



جمهوری اسلامی ایران
دانشگاه تهران

اداره کل تحصیلات تکمیلی

شماره _____
تاریخ _____
پیوست _____

باسمه تعالی

تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب رسول ابراهیم راد متعهد می شوم که مطالب مندرج در این پایان نامه / رساله حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آنها استفاده شده است ، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مأخذ ذکر گردیده است. این پایان نامه / رساله قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است . در صورت اثبات تخلف (در هر زمان) مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه از اعتبار ساقط خواهد شد .
کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به پردیس / دانشکده / مرکز دانشگاه تهران می باشد .

نام و نام خانوادگی دانشجو رسول ابراهیم راد

امضاء

آدرس : خیابان انقلاب اول خیابان فجر رازی - پلاک ۵ کد پستی : ۱۳۰۴۵/۵۶۸

تلفن : ۶۴۹۷۳۱۴

چکیده : تهیهی پلیمرهای درختسان (دندریمر)

درختسانها درشت مولکولهای تکپخشی هستند که خواص منحصر به فردی دارند. این خواص ویژه، مربوط به ساختار و تکپخشی بودن آنها می‌باشد، به همین علت، تهیه آنها دشوار می‌باشد. روش تهیه بکار رفته روش واگرا می‌باشد. در روش واگرا، هسته بعنوان نقطه‌ی شروع واکنش است و در هر مرحله به سمت پیرامون هسته افزایش جرم را مشاهده می‌کنیم. واکنشها باید در هر مرحله آرام و با کنترل دمایی صورت گیرد تا واکنشهای ناخواسته و ساختارهای ناقص بوجود نیاید. خلوص محصول بدست آمده مساله مهمی می‌باشد که در هر مرحله باید مورد توجه قرار گیرد زیرا محصول هر مرحله ماده‌ی اولیه برای مرحله‌ی بعدی می‌باشد، که اگر رعایت نشود مواد واکنشگر اضافی در مرحله‌ی بعدی بعنوان هسته‌های اولیه شروع به رشد می‌کنند. در این پایان نامه درختسان پلی آمیدوآمین با روش واگرا تا نسل سه تهیه شده است. هسته‌ی بکار رفته، اتیلن دی آمین با ظرفیت چهار است که با متیل آکریلات وارد واکنش می‌شود که شامل واکنشهای پی در پی و منظم می‌باشد. درختسانهای پلی آمیدوآمین از مطرح ترین درختسانها می‌باشند و بدلیل کارایی بالا جایگاه بسیار مهمی در صنعت و پزشکی دارند. از بیشترین کاربردهای آن دارو رسانی هوشمند و ژن درمانی می‌باشد.

بخش اول - مقدمه

- ۱-۱ تاریخچه‌ی درخت‌سان..... ۱
- ۲-۱ واژه‌ها و اصطلاحات درخت‌سانها..... ۷
- ۳-۱ خواص شیمی فیزیکی درخت‌سانها..... ۹
- ۴-۱ شکل و صورت بندی‌های درخت‌سانها..... ۱۲
- ۵-۱ میسل‌های تک مولکولی درختی..... ۱۴
- ۶-۱ مقدمه‌ای بر ساختارهای درختی..... ۱۵
- ۷-۱ مفاهیم شاخه‌زایی درختی..... ۱۶
- ۸-۱ پلیمرهای درختی - چهارمین دسته‌ی اصلی از ساختارهای جدید..... ۱۶
- ۹-۱ درختچه‌ها و درخت‌سانها..... ۱۹
- ۱۰-۱ تهیه ۲۰
- ۱۱-۱ خصوصیات درخت‌سانها..... ۲۳
- ۱۲-۱ تغییرات شکل درخت‌سان..... ۲۵
- ۱۳-۱ فشرده چگال دجنس..... ۲۶
- ۱۴-۱ ویژگیهای جدید برگرفته از حالت درختی..... ۲۹
- ۱۵-۱ بررسی خواص منحصر به فرد تک‌پخشی درخت‌سان..... ۳۴
- ۱۶-۱ ویژگیهای حامل اسکلت بندی تک مولکولی ۳۴
- ۱۷-۱ افزایش گروههای سطحی پایانی..... ۳۵
- ۱۸-۱ پایداری اشکال و ابعاد درمقیاس نانو..... ۳۶
- ۱۹-۱ ساختارهای حدواسط گرمادوب‌ها و گرما سخت‌ها..... ۳۷
- ۲۰-۱ خواص و کاربردها..... ۴۰
- ۲۱-۱ ساختار ملکولی..... ۴۰

۲۲-۱ ویژگیها..... ۴۲

۲۳-۱ کاربردها..... ۴۴

فصل دوم - بخش تجربی

۱-۲ مقدمه..... ۴۷

۲-۲ توضیحات کلی..... ۴۹

۳-۲ روشهای تجربی..... ۵۵

۱-۳-۲ تهیه نسل ۰/۵..... ۵۶

۲-۳-۲ تهیه نسل ۰..... ۵۶

۳-۳-۲ تهیه نسل ۰/۵..... ۵۷

۴-۳-۲ تهیه نسل ۱..... ۵۷

۵-۳-۲ تهیه نسل ۱/۵..... ۵۸

۶-۳-۲ تهیه نسل ۲..... ۵۸

۷-۳-۲ تهیه نسل ۲/۵..... ۵۹

۸-۳-۲ تهیه نسل ۳..... ۵۹

۹-۳-۲ کپسوله کردن..... ۶۰

فصل سوم - بحث و نتیجه گیری

۳- بحث و نتیجه گیری..... ۶۱

۱-۳ بررسی و تأیید تهیه نسل ۰/۵..... ۶۵

۲-۳ بررسی و تأیید تهیه نسل ۰..... ۶۹

۳-۳ طیف فرابنفش - مرئی..... ۷۱

۴-۳ بررسی و تأیید تهیه نسل ۰/۵..... ۷۲

- ۷۵..... ۵-۳ بررسی و تأیید تهیه نسل ۱
- ۷۷..... ۶-۳ بررسی و تأیید تهیه نسل ۱/۵
- ۸۰..... ۷-۳ بررسی و تأیید تهیه نسل ۲
- ۸۴..... ۸-۳ بررسی و تأیید تهیه نسل ۲/۵
- ۸۶..... ۹-۳ بررسی و تأیید تهیه نسل ۳
- ۹۰..... ۱۰-۳ بررسی و تأیید کیسوله کردن
- ۹۰..... ۱-۱۰-۳ کیسوله کردن

فصل چهارم - مراجع



فصل اول
مقدمه

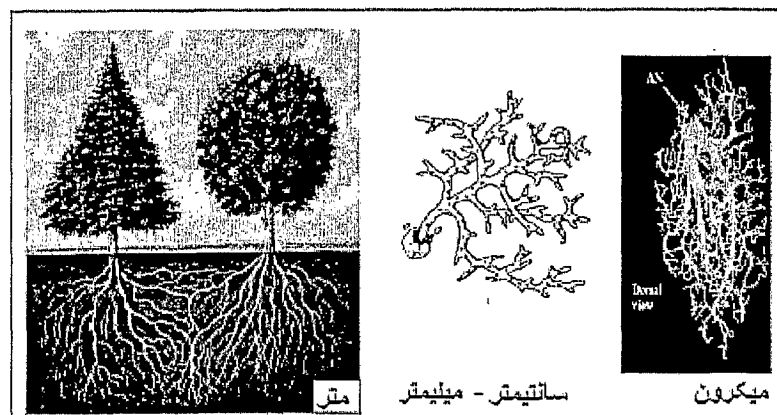
۱-۱ تاریخچه‌ی درخت‌سان^۱

ساختار درختی^۲ شاید یکی از موثرترین ساختارهای مشاهده شده در سیاره‌ی ماست [۱]. نمونه‌های بیشماری از این ساختارها را می‌توان در سیستم‌های بیجان (بعنوان مثال رعد برق [۱]، بلورهای برف) و هم در سیستم‌های جاندار (مثل شاخه‌های درختان، ریشه‌ها، نرونها، سیستم‌های آوندی و عروقی در گیاهان و جانوران) [۲] مشاهده کرد.

این ساختارهای درختی در سیستم‌های جاندار را می‌توان در اندازه‌های متفاوت مانند متر در درختان، سانتیمتر و میلیمتر در قارچ‌ها یا میکرون در نرونها مشاهده کرد که در تصویر زیر نشان داده شده است.

1.Dendrimer

2.Dendritic



اولین الهام برای تهیه این ساختارهای درختی، ساختاری شبیه درختی بود که از وسیله‌ی سر گرمی دوران کودکی یکی از ناشرین، تومالیا، پدیدار شد [۳]. اولین آزمایشگاه که موفق به تهیه این ساختارهای درختی شد اواخر دهه‌ی سال ۱۹۷۰ بود. تهیه این ساختارهای جدید منجر به تولید درشت‌مولکولهایی شد که تا حدودی تک‌پخش^۱ بودند، که سرانجام ساختارهای درشت‌مولکولی هسته-پوسته^۲ بوجود آمد، و در حال حاضر بعنوان درخت‌سانها شناخته شده‌اند.

اولین بار مفهوم رشد مکرر شاخه‌زایی توسط وگتل [۴] (دانشگاه بن آلمان) گزارش شد. او این روش را برای ساختن آمینهای با وزن مولکولی پایین بکار گرفت. این شیوه تا حدودی توسط گروه تومالیا [۵] در تهیه درخت‌سانها به روش واگرا^۳ بطور مستقل و همزمان دنبال می‌شد.

اولین مقاله [۶]، جزییات وسیعی از تهیه‌ی درخت‌سانهای پلی آمیدوآمین، که در سال ۱۹۸۵ کشف شده‌اند، توضیح می‌دهد. در همان سال، گزارشی از تهیه آربورولها^۴ [۷] توسط نیوکام و همکارانش منتشر شد.

شیوه‌ی تهیه واگرا که بر پایه‌ی منومرهای آکریلات بود در سال ۱۹۷۹ کشف شد، و در آزمایشگاه داو از سال ۱۹۷۹ تا ۱۹۸۵ توسعه پیدا کرد. این شیوه مشکل بازدهی پایین، خلوص یا خالص سازی

1. Monodisperse

2. Core-shell

3. Divergent

4. Arborols

که وگتل در تهیه آبشاری^۱ با آن مواجه بود را نداشت. این شیوه اولین خانواده‌ی درخت‌سانها را حمایت می‌کرد. درخت‌سانهای پلی آمیدوآمین^۲ با محدوده‌ی جرمهای مولکولی چند صد تا بالای یک میلیون دالتون (مانند نسل‌های یک تا سیزده) با بازدهی بالا، تهیه شده‌اند. در مقابل بکارگیری روش تکراری واگرا که شامل استفاده از آکریلونیتریل توسط گروه وگتل [۴] بود، بخاطر بازدهی پایین، مشکلات ایزوله کردن و در نهایت تولید نشدن مولکولهایی با اندازه‌ی تقریباً بزرگ برای نشان دادن خواص منحصربه‌فرد درخت‌سانها این گروه را دچار دردسر کرده بود.

اولین بار برای نشان دادن و توضیح این دسته‌ی جدید از پلیمرها از واژه‌ی درخت‌سان استفاده شد، که در طول آن سال در چندین مقاله چاپ شده نمایان شد.

بعد از منتشر شدن مقاله‌ی سال ۱۹۸۵ توسط گروه تومالیا، علاقه و توجه شدیدی در طراحی پلیمر درختی بوجود آمد. از طرف دیگر، مخالفت قابل توجهی برای پذیرفتن نتایج تحقیق، برای چاپ مقاله توسط تعداد زیادی از مجلات علمی مهم بوجود آمد. تعدادی از دلایل منتقدان در زیر ذکر می‌شود:

۱. امکان هم شکل بودن درخت‌سانهایی با وزن مولکولی بالاتر (بزرگتر از نسل دوم).
۲. درخت‌سانها تفاوتی با میکروژلها ندارند. آنها احتمالاً ذراتی با پیوندهای عرضی هستند، شبیه به لاتکسها.
۳. باور و درک تولید درخت‌سان از نسلی به نسل دیگر (خصوصاً نسل دوم) بدون حلقه زایی درون مولکولی، پیوند عرضی و شبکه‌ای مشکل بود.
۴. درخت‌سانها واقعاً ساختارهای مجزا از بقیه و مواد توصیفی و ترسیمی نیستند.
۵. برای فهمیدن هر ویژگی منحصربه‌فردی که در میکروژلها یا لاتکسها وجود ندارد در درخت‌سانها قابل پیش بینی نیست.

1.Cascade Synthesis

2.Polyamidoamine = PAMAM

این واضح است که فقط بعضی ساختارها مثل درخت‌سانهای پلی آمیدوآمین تومالیا شاید به منظور یک رشد واگرایی کنترل شده خود را خم می‌کنند.

روش همگرا^۱ برای تهیه درخت‌سانها در سال ۱۹۸۸-۱۹۸۹ توسط دو دانشجوی فوق دکترای با استعداد به نام‌های کرایگ و آتنا بوجود آمد.

روش رشد همگرایی اولین بار بواسطه‌ی درخت‌سانهای پلی اتری نشان داده شده‌اند. احتمالاً بعنوان بهترین توصیف برای دست یافتن یک شیمی دان آلی به درشت‌مولکولهای کروی می‌باشد، که نمایانگر توانایی یک دانشجوی طراز اول بخاطر کنترل بر رشد، ساختار و کار آمدی می‌باشد. در روش واگرا گسترش رشد مولکول از مرکز به سمت خارج، ولی در روش همگرا افزایش مراحل جفت شدن کناری را مشاهده می‌کنیم. درست عکس روش واگرا، رشد همگرا با جفت شدن تکه‌های پیش ساخته (درختچه‌ها)^۲ به یک مونومر شاخه‌ای، مولکول به سمت داخل پیش روی می‌کند.

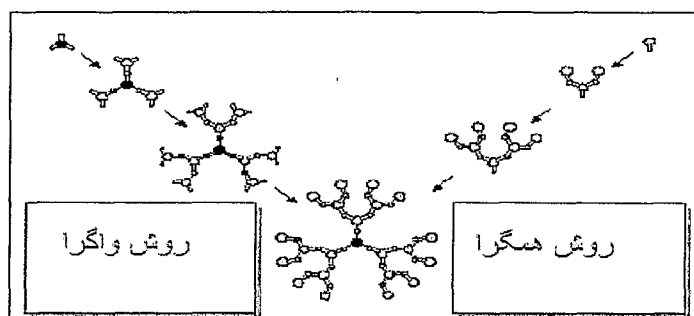
این روش به ما این امکان را می‌دهد که کاهش چشمگیری در مصرف مقدار واکنشگرها و توانایی در خلوص حدواسطها در هر مرحله از رشد داشته باشیم، و در نهایت ساختارهای مولکولی بی‌همتای بوجود آوریم.

مهمترین مساله این است که روش رشد همگرا این اجازه را به ما می‌دهد که یک کنترل غیر موازی بر عامل‌دار کردن مکانهای ویژه‌ای از درشت‌مولکولهای بوجود آمده داشته باشیم. این راهی است برای طراحی‌های جدید، که بخاطر چسبیدن درختچه‌ها به دیگر مولکولهاست. این روش درخت‌سانهای نو و خلاقانه که شامل بلوک‌های متفاوت، درخت‌سانهایی با لایه‌های مختلف شیمیایی یا ساختارهای کارآمد در کپسوله کردن، درخت‌سانهایی با گروههای سطحی متفاوت مثل درشت‌مولکولهای درختی - خطی ترکیبی و درشت‌مولکولهای درختچه‌ای تولید می‌کند.

شکل ۱ رشد درخت‌سان بوسیله‌ی هر دو روش واگرا و همگرا را نشان می‌دهد.

1. Convergent

2. Dendron



(شکل ۱)

مقایسه‌ای کلی از دو روش در زیر آمده است.



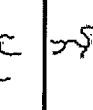
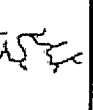
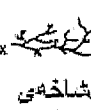
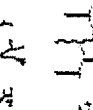
واگرا	همگرا
- واکنشها به ازای هر مرحله رشد افزایش می‌یابند.	- واکنشها به ازای هر مرحله رشد ثابت باقی می‌مانند.
- نقص‌های ساختاری کمی در درخت‌سازهای بزرگ اتفاق می‌افتد.	- ساختارهای ناقص بلافاصله براحتی جدا می‌شوند.
- افزایش جرم شبکه.	- کاهش جرم شبکه.

در حدود ۱۷ سال پیش، تعداد زیادی از این پیش‌گویی‌ها به سمت تجربیات واقعی سوق پیدا کردند. در حال حاضر پلیمرهای درختی بعنوان چهارمین دسته‌ی مهم از ساختارهای پلیمری شناخته

شده‌اند، که شامل سه زیر مجموعه می‌باشند. اول - پلیمرهای پرشاخه‌ی نامنظم^۱ دوم - پلیمرهای درخت پیوندی^۲ و سوم - درخت‌سانها.

در شکل ۲ ساختارهای اصلی درشت‌مولکولها نشان داده شده است.

ساختارهای اصلی درشت مولکولی

۱	۲	۳	۴
خطی	اتصال عرضی	شاخه‌ای	درختی
			  
			<p>پرشاخه‌ی نامنظم</p> <p>درخت پیوندی</p> <p>درخت‌سان</p>

(شکل ۲)

ساختار درختی یک موضوع گسترده در طبیعت است. در بالای زمین، درختها برای افزایش در معرض قراردادن برگ‌هایشان در نور خورشید از حالت درختی استفاده می‌کنند. این برای زندگی و رشد از طریق فتوسنتز حیاتی و الزامی است. در شیمی خلق و طرح ترکیبات درختی نسبتاً یک رشته‌ی جدید است. اولین تلاش موفق برای ایجاد و طراحی ساختارهای درختی در سال ۱۹۷۸ توسط وگتل و همکارانش [۸] انجام شد. این مولکولهای کوچک در ابتدا مولکولهای آبشاری نام گذاری شدند و سپس وگتل و همکارانش دورنمایی از کاربرد این پلیمرها مانند حامل‌های مولکولی برای مولکولهای کوچک را مشاهده کردند. بعدها توسط تومالیا و همکارانش [۹ و ۱۰] دسته‌ی جدیدی از پلیمرهای آبشاری که شامل پیوندهای آمیدی بودند توسعه دادند. همچنین درخت‌سانها گاهی اوقات بعنوان پلیمرهای درختی یا بطور وسیع‌تر پلیمرهای پرشاخه ذکر شده‌اند. اگرچه درخت‌سانها ساختارهای مولکولی محدود و معینی دارند، می‌بایست زیر مجموعه‌ای از پلیمرهای پر شاخه در نظر گرفته شوند.

1. Random hyperbranch

2. Dendrigraft

۲-۱ واژه‌ها و اصطلاحات درخت‌سانها:

شیمی درخت‌سانها، همانند دیگر رشته‌های تخصصی، اصطلاحات و اختصارات خودش را دارد.

۱-۲-۱) پلیمرهای پرشاخه‌ی نامنظم: اصطلاحی است که یک گروه اصلی از پلیمرها را توضیح می‌دهد. این پلیمرها بیشتر از طریق پلیمریزاسیون نامنظم مونومرهای AB_n واکنشهای تک ظرفی بدست می‌آیند. درخت‌سانها دارای ساختاری نامحدود و تعریف شده‌ای هستند که زیر مجموعه‌ی خاصی از پلیمرهای پرشاخه هستند و خواص شیمی فیزیک پلیمرهای پرشاخه‌ی نامنظم جدواسطی بین پلیمرهای خطی و درخت‌سانها می‌باشد [۱۱].

۱-۲-۲) درخت پیوندی‌ها: دسته‌ای از پلیمرهای درختی شبه درخت‌سانها هستند، هرچند بر خلاف درخت‌سانها، درخت پیوندیها در اطراف زنجیره‌ی پلیمری خطی متمرکز شده‌اند که به زنجیره‌ی پلیمری خطی شاخه‌هایی شامل زنجیره‌های کوپلیمری متصل شده است، به این زنجیره‌های کوپلیمری زنجیره‌های کوپلیمری دیگری پیوند زده می‌شود [۱۲]، در حالیکه درخت‌سانها ساختاری شبیه به یک درخت پیدا می‌کنند قسمت هسته‌ی یک درخت پیوندی تا حدی شبیه به ساختار یک درخت نخل می‌شود.

۱-۲-۳) درختچه‌ها: اصطلاحی است که برای تکه‌ی درختی استفاده می‌شود. درخت‌سان می‌تواند از تجمع دو یا چند درختچه تهیه شود. همانطور که بعداً خواهیم دید درختچه‌ها ابزار مفیدی در تهیه درخت‌سانها توسط شیوه‌ی جفت شدن قطعه‌ای هستند. درختچه‌های نوع فرچت [۱۳-۱۵] دسته‌ای از درختچه‌ها هستند که به صورت تجاری قابل دسترس می‌باشند. این نوع درختچه‌ها از طریق تجمع‌های کووالانسی یا غیر کووالانسی درخت‌سانها را بوجود می‌آورند. این درختچه‌ها تکه‌های درختی هستند که پر از ساختارهای پلی بنزیل اتر پرشاخه هستند مانند درخت‌سانهای از نوع فرچت. این درختچه‌ها در تولید تعدادی از درخت‌سانها با کاربردها و ساختارهای مختلف بکار رفته‌اند.

۱-۲-۴ نسل^۱: این اصطلاح برای تمامی طراحی‌های درخت‌سانی و نیز برای شاخه‌زایی درخت‌سان از مرکز به سمت اطراف بکار می‌رود، در نتیجه لایه‌های هم ساختاری بین نقاط انشعابی تولید می‌شود. تعداد نقاط انشعابی که از مرکز به سمت سطح پیش می‌رود نمایانگر تعداد نسل می‌باشد، یعنی آن درخت‌سانی که از هسته به سمت سطح شامل پنج نقطه‌ی انشعابی می‌باشد بعنوان پنجمین نسل درخت‌سان مشخص می‌شود.

۱-۲-۵ پوسته: پوسته‌ی درخت‌سان یک بخش فضایی هم ساختار می‌باشد که بین محدوده‌ی فضایی نسل و نقاط انشعابی قرار گرفته است. پوسته‌ی بیرونی فضایی ما بین آخرین نقطه‌ی انشعابی خارجی و سطح درخت‌سان می‌باشد. پوسته‌ی درونی عموماً به درون درخت‌سان اطلاق می‌شود.

۱-۲-۶ گروه انتهایی: عموماً به گروه پایانی یا گروه سطحی درخت‌سان اشاره می‌کند. واژه‌ی گروه سطحی به میزان جزئی نادرست می‌باشد زیرا بعضی اوقات بدلیل پدیده‌ی خمش برگشتی^۲ گروه انتهایی به درون درخت‌سان برمی‌گردد.

۱-۲-۷ درخت‌سانهای استاربرست^۳: این اصطلاح بعنوان نامی تجاری برای زیرمجموعه‌ای از درخت‌سانهای پلی آمیدوآمین بکار می‌رود که هسته‌ی آنها تریس(آمینواتیلن) ایمین می‌باشد. به خاطر شباهت ساختار دوبردی نسل بالای این نوع درخت‌سان به شکل ستاره، این نام را برای آن نهادند.

۱-۲-۸ تهیه درخت‌سان: درحالت کلی دو روش برای تهیه‌ی درخت‌سانها بعنوان واگرا و همگرا وجود دارد، که هر دو مکمل یکدیگر هستند به طور کلی روش همگرا برای کنترل ساختاری و خالص سازی حدواسط‌های بوجود آمده در مراحل رشد روش بهتری است. همچنین توانایی برای عامل‌دار کردن گروههای انتهایی درخت‌سانها با تنوع زیاد را دارا می‌باشد. در مقابل خلوص و هم شکل بودن ساختاری در روش واگرا مشکل‌تر بدست می‌آید، زیرا تعداد واکنش‌هایی که در هر مرحله از رشد انجام

1. Generation
2. Back Folding
3. Starburst

می‌گیرد بصورت تابع نمایی افزایش می‌یابد، به علاوه مقدار اضافی مواد واکنشگر مورد نیاز است، اما این روش برای مقادیر زیاد و درخت‌سانهایی با نسلهای بالا مناسب است.

اگرچه قسمت عظیمی از درخت‌سانها توسط پیوندهای کووالانسی تهیه می‌شوند [۲۵-۳۲]، تعداد زیادی از درخت‌سانهای غیرکووالانسی هم از طریق فرآیندهای خودسامانی^۱ مانند پیوندهای هیدروژنی [۳۳] یا کوئوردیناسیون ابرمولکولی [۳۴] تهیه می‌شوند.

شیوهی واگرا: این شیوه ساختن درخت‌سان را از یک نقطه به نام هسته شروع می‌کند که در نهایت به پیرامون هسته گسترش می‌یابد که بر پایه‌ی دو عملکرد بنا نهاده شده است ۱. جفت شدن مونومرها ۲. انتقال یا بی‌حفاظ کردن^۲ مونومرهای گروههای انتهایی به یک گروه سطحی فعال جدید و سپس جفت شدن با یک مونومر جدید.

شیوهی همگرا: این شیوه درخت‌سانها را از اتصال درختچه‌ها بوجود می‌آورد.

۱-۳ خواص شیمی فیزیکی درخت‌سانها

در طی رشد درخت‌سان اجزای مختلفی از ساختار درختی شروع به بروز ویژگیهای مجزا می‌کنند، که بوسیله‌ی افزایش نسل تقویت می‌شوند. درخت‌سانها بعنوان تقلیدهای پروتئینی^۳ مورد استفاده قرار می‌گیرند، این مطلب دانشمندان را به مقایسه و بررسی خواص درخت‌سانها با پروتئین‌ها تحریک کرده است. ساختار درخت‌سانها اتصالات بسیار زیادی را در خود جای داده است که شامل شبکه‌ای از پیوندهای کووالانسی است این ویژگی باعث می‌شود تا ساختار درخت‌سان نسبت به پروتئین‌ها انعطاف پذیری کمتری داشته باشد.

۱-۳-۱ درخت‌سانها و اثر رشد مولکولی: عملکرد صورت‌بندی یک درخت‌سان در هنگام رشد به نسلهای بالاتر از طریق موارد زیر تعیین می‌شود ۱. ابعاد مولکولی مونومرها ۲. انعطاف پذیری

1. Self - Assembly

2. Deprotection

3. Protein Mimics

درختچه‌ها ۳. توانایی گروه‌های انتهایی در برهم کنش با یکدیگر مثل بوجود آمدن پوسته‌ی خارجی چگال از طریق پیوندهای هیدروژنی.

۱-۳-۲ درخت‌سانها و اثر pH : درخت‌سانهای پلی آمیدوآمین و پلی پروپیلن ایمین با انتهای آمینی، درون و سطحی با خصلت بازی دارند. این درخت‌سانها که درون آنها شامل آمینهای نوع سوم است عموماً در ناحیه‌ی pH پایین ساختاری وسیع و گسترده به خود می‌گیرند که ناشی از دفع الکترواستاتیک بین بارهای مثبت گروههای آمونیم می‌باشد.

در pH پایین (کمتر از چهار) درون درخت‌سان بطور فزاینده‌ای توخالی می‌شود. در pH خنثی خمش برگشتی رخ می‌دهد که احتمالاً ناشی از پیوندهای هیدروژنی ما بین آمینهای نوع سوم بدون بار و آمینهای سطحی باردار است.

بار قراردادی درخت‌سان در pH بالاتر از ۱۰ خنثی می‌باشد و درخت‌سان ساختاری کروی به خود می‌گیرد بطوری که نیروهای دفع کننده بین گروه‌های سطحی و بازوها به کمینه مقدار خود می‌رسد [۱۶].

در این pH صورت بندی خمش برگشتی بالاترین درجه‌ی خود را دارد که این بخاطر نیروهای جذب کننده‌ی ضعیف درون درخت‌سانی است.

۱-۳-۳ تاثیر حلال بر درخت‌سانها : حضور حلال منجر به تورم درخت‌سان (برای نسل پنجم، ۳۳ درصد تورم داشته است) می‌شود. بررسی نشان داده است که با کاهش pH محلول برای pH بالا (تقریباً ۱۰، بدون پروتونه شدن) به خنثی (تقریباً هفت، فقط آمینهای نوع اول پروتونه می‌شوند) تا pH پایین (تقریباً چهار، آمینهای نوع سوم پروتونه می‌شوند)، شعاع چرخشی برای نسل پنجم به ترتیب از ۲۱ به ۲۲ و سپس به ۲۵ آنگستروم تغییر می‌یابد.

نفوذ آب به داخل درخت‌سان با نسبت ۳ برای آب به امین نوع سوم در pH بالا و نسبت ۶ برای آب به امین نوع سوم در pH پایین (در نسل پنجم) نشان می‌دهد، درون درخت‌سان که حاوی

حفره‌های درونی می‌باشد برای جا دادن مولکولهای مهمان کاملاً باز است، این مطلب استفاده از درخت‌سانهای پلی آمیدو آمین را برای کاربردهای مهمان - میزبان پیشنهاد می‌کند.

درخت‌سانهای پلی آمیدو آمین حاوی گروههای آمین نوع اول در انتهای زنجیره و آمین نوع سوم در نقاط شاخه‌ای می‌باشد.

بعضی از کاربردهای درخت‌سانها نیازمند این است که درخت‌سانها حاوی حفرات داخلی برای نگه داشتن مولکولهای مهمان برای کاربرد مهمان - میزبان باشند. اندازه‌ی حفرات درونی می‌تواند به اندازه‌ی کافی برای جا دادن مولکولهای بزرگ مثل بنگال رز [۱۷ و ۱۸] بزرگ شود. از سوی دیگر، اطلاعات کمی درباره‌ی ساختارهای درونی و دسترسی حفرات درونی برای درخت‌سانهای پلی آمیدو آمین در شرایط مختلف حلال موجود می‌باشد.

فقط در حضور یک حلال مناسب مثل آب و در pH بالا بدون پروتونه شدن، اندازه‌ی درخت‌سان تقریباً ۱۰ تا ۱۵ درصد افزایش می‌یابد. در pH خنثی وقتی که تمام آمینهای نوع اول پروتونه شده‌اند هیچ تغییر چشمگیری در اندازه‌ی درخت‌سان مشاهده نمی‌شود. در pH های پایین‌تر، که همه‌ی آمینهای نوع سوم پروتونه شده‌اند تقریباً ۳۰ تا ۴۰ درصد افزایش در شعاع چرخشی مشاهده می‌شود. تمام موارد بالا نسبت به نمونه‌هایی که در حلال وجود ندارند قیاس شده‌اند.

در حضور یک حلال قطبی مثل آب، نفوذی چشمگیر از آب به درون درخت‌سان مشاهده می‌شود، که منجر به متورم شدن ساختار درخت‌سان می‌شود. این مسأله از برهم‌کنش مطلوب حلال با آمینهای نوع اول و سوم ناشی می‌شود. برهم‌کنشهای بین آمینهای پروتونه شده‌ی نوع اول و سوم در مقادیر مختلف پروتونه شدن باعث افزایش شعاع چرخشی آمینها می‌شود. توانایی حل کردن ساختار درخت‌سان، عامل مهمی در بررسی صورت بندی درخت‌سان است.

بررسی‌های تجربی و تئوری بر روی درخت‌سانهای پلی آمیدو آمین و پلی پروپیلن ایمین (درخت‌سانهای قطبی) که شامل آمینهای انتهایی می‌باشند انجام گرفته است.

حلالهای آپروتیک غیرقطبی (ضعیف) چگالی‌های مولکولی بالاتری در ناحیه‌ی هسته بدلیل پدیده‌ی خمش برگشتی القاء می‌کنند، در حالیکه حلالهای قطبی (مناسب) [۱۹] بازوهای درخت‌سان را در خود حل می‌کنند و چگالی مولکولی بالایی را در سطح درخت‌سان القاء می‌کنند [۲۰].

۳-۴-۱ تاثیر نمک بر درخت‌سانها: نمک‌هایی با غلظت‌های بالا تأثیر شدیدی بر پلیمرهای پروپیلن‌ایمین‌باردار شده دارند. آنها کمک به پدیده‌ی خمش برگشتی در pH بالا و اثر حلال ضعیف بر روی درخت‌سانها می‌کنند، در حالیکه در نمک‌های با غلظت پایین، درخت‌سانها مثل وقتی که درون حلال مناسب یا در pH پایین قرار می‌گیرند گسترده می‌شوند [۲۱ و ۲۲].

۴-۱ شکل و صورت بندی های درخت‌سانها

از زمانی که درخت‌سانها در سال ۱۹۸۵ توسط تومالیا و همکارانش [۲۳] و نیوکام و همکارانش [۲۴] مطرح شدند، توجه خاصی نسبت به آنها پدیدار شد. زیرا، درخت‌سانها خواص منحصر به فرد و ساختار جذابی دارند [۲۵ و ۲۶].

درخت‌سانها درشت‌مولکولهای کروی و تک‌پخشی هستند، که به طور شعاعی از نقطه کانونی یا هسته منشعب می‌شوند. این ساختارها دارای واحدهای تکراری و منظمی هستند. همه‌ی مولکولهای شاخه‌دار منظم بعنوان درخت‌سان مطرح نمی‌شوند. زیرا، خواص ساختار درختی [۲۶]، مثل کپسوله کردن [۲۷ و ۲۸] و پایین بودن غیر معمول گرانشی ذاتی در محلول [۲۹] زمانی مطرح می‌شود که ساختار کروی درخت‌سان در یک نسل خاص یا اندازه‌ی خاص به وجود آید.

بنابراین درختچه‌های با نسل پایین یا مولکولهای آبشاری اولیه‌ی وگتل و همکارانش [۳۰] خیلی کوچکتر از این هستند که خواص درخت‌سانها را نشان دهند، اما از آنها به وفور بعنوان بلوک‌های ساختمانی شاخه‌دار در ساختمان درخت‌سانها استفاده می‌شوند.