

Структура кремнийорганических дендримеров высоких генераций

© А.В. Рогачев^{*,**}, А.И. Куклин^{*}, А.Ю. Черный^{*}, А.Н. Озерин^{***}, А.М. Музафаров^{***},
Е.А. Татарина^{***}, В.И. Горделий^{****-*****}

* Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Московская обл., Россия

** Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

*** Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова,
Москва, Россия

**** Московский физико-технический институт,
Долгопрудный, Московская обл., Россия

***** IBI-2, Forschungszentrum,
Juelich, Germany

***** Institute for Structural Biology,
Grenoble, France

E-mail: rogachev@nf.jinr.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована структура кремнийорганических дендримеров девятой генерации с четырехфункциональным ядром и бутильными концевыми группами. Показано, что исследуемые дендримеры являются монодисперсными объектами анизометричной формы. С помощью метода вариации контраста определены значения парциального объема и средней рассеивающей плотности. Демонстрируется идентичность исследуемых дендримеров по габаритным размерам и распределению рассеивающей плотности. Установлено, что 20% габаритного объема дендримера доступно для проникновения растворителя. Выполнено моделирование с использованием метода Монте-Карло и восстановлено пространственное распределение плотности длины рассеяния в исследуемых дендримерах, обнаружено изменение исключенного объема для разных контрастов. Обсуждаются особенности пространственной структуры кремнийорганических дендримеров высоких генераций.

1. Введение

Дендримеры — сверхразветвленные каскадные полимеры регулярного строения, получаемые в результате регулируемого синтеза, относятся к особому классу полимерных материалов, называемому „молекулярными нанообъектами“ [1,2]. Дендримеры одновременно сочетают в себе свойства макромолекулы и частицы, обладают хорошей растворимостью и низкой вязкостью в растворах. Эти свойства представляют интерес в таких прикладных областях, как биология, медицина, фармакология, катализ и др. Например, дендримеры могут использоваться в качестве нанореакторов для формирования наночастиц. Однако эффективность применения дендримеров тесно связана со знанием деталей их внутренней структуры. Текущие представления о внутренней организации таких полимеров являются противоречивыми [3–5].

В работах [6,7] приведены результаты исследования четвертой–седьмой генерации кремнийорганических дендримеров, схема синтеза которых разработана в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН [8], с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей. Были определены линейные размеры и форма дендримеров, получены данные о локализации концевых групп в структуре дендримера, установлено проникновение растворителя во внутренний объем дендритов.

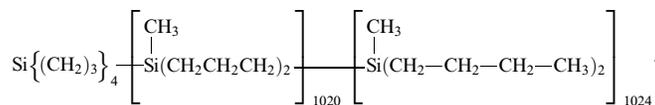
В работе [9] для дендримеров с трех- и четырехфункциональным ядром четвертой–восьмой генераций была установлена анизометричность их формы. Там же были восстановлены модели распределения рассеивающей плотности и отмечен дефицит плотности на периферии и в центре пространственной структуры дендримера.

В работе [10] предсказывается возможность образования закрытых полостей и прекращение дальнейшего регулярного роста ввиду пространственного переполнения в растущем поверхностном слое дендримерной макромолекулы. Такой эффект экспериментально может наблюдаться для высоких генераций дендримеров. Поэтому изучение дендримеров старших генераций представляет интерес с точки зрения выявления особенностей организации их внутренней структуры. Так, в работе [11] изучалась структура девятой генерации кремнийорганических дендримеров. Для описания экспериментальных данных была предложена модель, в рамках которой показано, что исследуемая структура должна иметь более сложную организацию, чем дендримеры низких генераций. Там же были сделаны предположения о существовании полостей, имеющих отличную от дендримеров и растворителя плотность (существование неоднородностей).

В настоящей работе с привлечением дополнительных методов анализа данных малоуглового рассеяния мы детально рассматриваем внутреннюю организацию девятой генерации кремнийорганических дендримеров.

2. Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлись растворы кремний-органических дендримеров девятой генерации с четырехфункциональным ядром и бутильными концевыми группами [8]. Химическая структура кремнийорганического дендримера девятой генерации



Линейный размер исследуемых дендримеров составляет около 100 \AA [8]. Данный тип дендримеров является стабильной нефункциональной формой полиаллилкарбосиланового дендримера. Ввиду отсутствия реакционной способности концевых групп такие дендримеры устойчивы к воздействию окружающей среды и обеспечивают долговременную стабильность химической структуры в условиях эксперимента.

Эксперимент по малоугловому рассеянию нейтронов осуществлен на спектрометре малоуглового рассеяния ЮМО (четвертый канал импульсного реактора ИБР-2, ОИЯИ, Дубна, Россия) в двухдетекторном варианте по методу времени пролета [12,13]. Диапазон векторов рассеяния составил $0.08\text{--}0.35 \text{ \AA}^{-1}$. Использование при нормировке ванадиевого стандарта позволило определить интенсивность рассеяния нейтронов в абсолютных единицах. При обработке экспериментальных данных учитывались эффективность регистрации нейтронов детекторами, функция разрешения установки для данных условий эксперимента, поправки на поглощение образцом, фоновые условия и некогерентное рассеяние [13–15].

Растворы дендримеров были помещены в кварцевые кюветы (Hellma) толщиной 1 mm . В качестве растворителя использовались смеси $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ со следующими весовыми процентными соотношениями (%): 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100. Концентрация дендримера в растворах составляла 20 mg/cm^3 . Измерения проводились в термостатическом боксе при температуре 20°C . Значение плотности длины рассеяния нейтронов для исследуемых дендримеров, рассчитанное из их структурной формулы для блочного состояния, составило $-0.37 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [11].

3. Результаты эксперимента и их анализ

Экспериментально полученные кривые малоуглового рассеяния нейтронов на растворах исследуемых дендримеров представлены на рис. 1.

Для экспериментальных кривых восстановлены функции распределения по расстояниям $p(R)$, которые связаны как с геометрией частицы, так и с распределением внутричастичных неоднородностей [16]. Результаты представлены на рис. 2. Колоколообразная форма

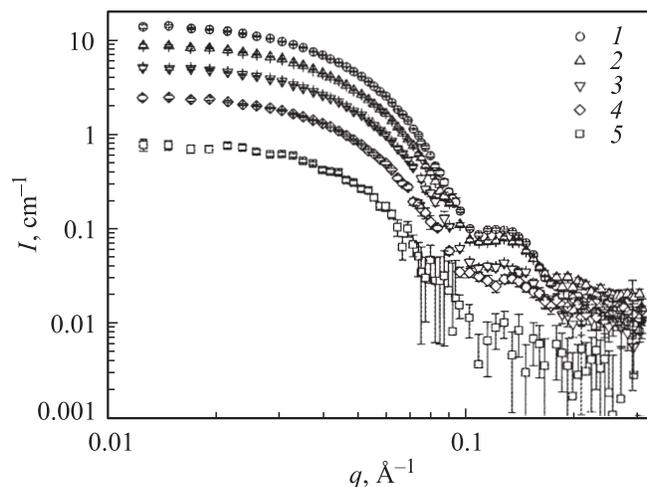


Рис. 1. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов на растворах кремнийорганических дендримеров девятой генерации. $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$, %: 1 — 100/0, 2 — 75/25, 3 — 50/50, 4 — 25/75, 5 — 0/100.

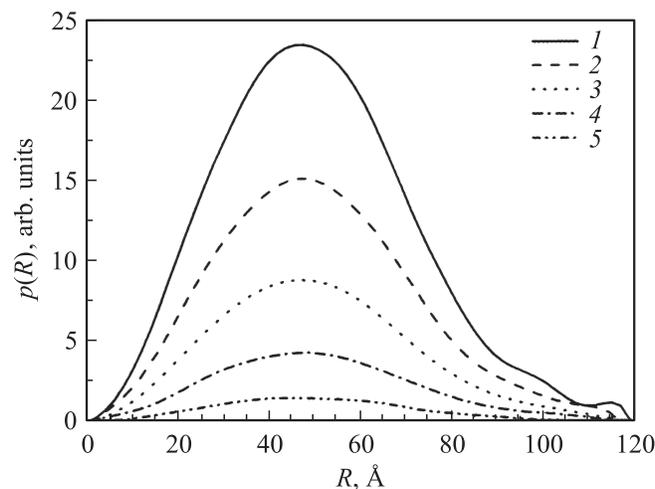


Рис. 2. Функции распределения по расстояниям, полученные из экспериментальных кривых рис. 1. $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$, %: 1 — 100/0, 2 — 75/25, 3 — 50/50, 4 — 25/75, 5 — 0/100.

функции $p(R)$ — свидетельство глобулярности исследуемых дендримеров. Совпадение положений максимумов функций $p(R)$ для всех контрастов означает отсутствие дисперсии по линейным размерам.

Для изучения влияния растворителя проведена аппроксимация экспериментальных данных малоуглового рассеяния нейтронов модельными кривыми рассеяния на однородных глобулярных частицах простой формы — шара и эллипсоида вращения. В качестве критерия значимости моделей использовался χ^2 -критерий. Результаты аппроксимации представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что степень дейтерирования растворителя не оказывает существенного влияния на параметры аппроксимирующих моделей. По критерию χ^2 наиболее оптимальной является модель эллип-

Таблица 1. Результаты аппроксимации экспериментальных кривых малоуглового рассеяния нейтронов модельными кривыми

Растворитель C ₆ D ₆ /C ₆ H ₆ , %	Шар		Эллипсоид вращения	
	R, Å	χ ²	a = b, Å e, Å	χ ²
100/0	46.17 ± 0.07	22.2	40.40 ± 0.12 1.58 ± 0.02	7.6
75/25	46.24 ± 0.09	12.7	40.00 ± 0.16 1.63 ± 0.03	3.6
50/50	46.37 ± 0.14	5.2	39.75 ± 0.25 1.64 ± 0.04	1
25/75	46.43 ± 0.21	1.98	39.76 ± 0.4 1.64 ± 0.05	0.57
0/100	46.63 ± 0.6	0.58	41.6 ± 1.92 1.4 ± 0.18	0.56

Таблица 2. Расчет инвариантов из графика Гинье

Растворитель C ₆ D ₆ /C ₆ H ₆ , %	R _g , Å	I(0), cm ⁻¹
100/0	38.6 ± 1.2	16.08 ± 0.3
75/25	37.9 ± 1.3	10.1 ± 0.2
50/50	38.1 ± 1.5	5.97 ± 0.14
25/75	37.6 ± 2.1	2.87 ± 0.1
0/100	36.9 ± 1.4	0.93 ± 0.04

соида вращения. Это позволяет сделать заключение, что исследуемые дендримеры являются глобулярными объектами анизотричной формы. В то же время недостаточно хорошее соответствие модельных кривых экспериментальным является свидетельством более сложной структуры исследуемых дендримеров.

Известно, что начальная часть кривой рассеяния вне зависимости от конкретного строения частицы описывается с помощью двух параметров — I(0), характеризующего общее количество рассеивающей материи, и радиуса инерции R_g, несущего информацию о ее распределении относительно центра массы частицы [17], I(q) = I(0) exp(-q²R_g²/3).

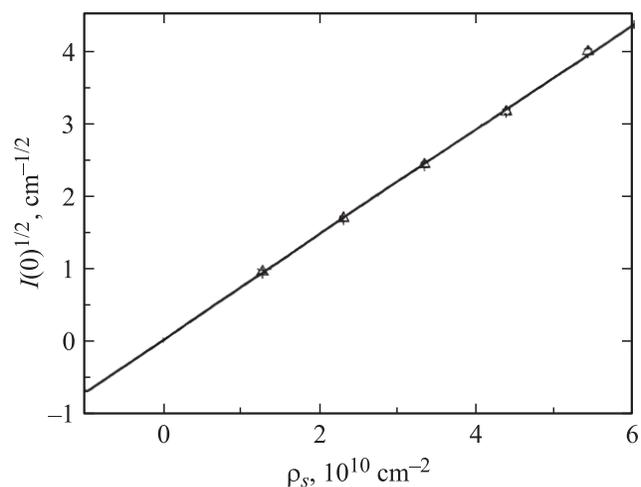
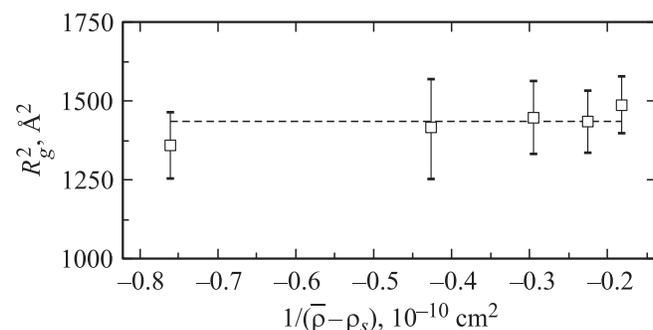
Поэтому из наклона прямолинейного участка зависимости ln I(q) от q² (аппроксимация Гинье) можно определить значения I(0) и R_g. Результаты аппроксимации для экспериментальных кривых представлены в табл. 2.

В основе „метода вариации контраста“ лежит анализ зависимости от контраста (разности между средними плотностями рассеяния растворителя и частицы Δρ = ρ̄ - ρ_s) геометрических и весовых инвариантов [17].

Анализ зависимости интенсивности рассеяния от контраста для нулевого угла I(0) = nV_p²(Δρ)², где n — количество рассеивающих частиц в единице объема, позволяет определить парциальный объем частицы V_p.

Определение точки компенсации, в которой Δρ = 0 (в этой точке ρ̄ = ρ_s) дает значение средней рассеивающей плотности частицы. Зависимость √I(0) от плотности длины рассеяния растворителя ρ_s представлена на рис. 3. Отсутствие отклонения от линейной зависимости означает идентичность внутренней структуры исследуемых дендримеров. Получено значение парциального объема V_p = 3.60(±0.05) · 10⁵ Å³. Значение средней рассеивающей плотности исследуемого дендримера составило ρ̄ = -0.040(±0.015) · 10¹⁰ cm⁻², что в пределах доверительного интервала удовлетворительно согласуется со значениями, рассчитанными для блочного состояния, а также со значениями, полученными в работах [6,7,9] для дендримеров низких генераций.

На рис. 4 представлена зависимость значения квадрата радиуса инерции R_g², рассчитанного из аппроксимации Гинье для различных значений плотности длины рассеяния растворителя ρ_s (смеси C₆D₆/C₆H₆), от величины, обратной контрасту, 1/Δρ. Отсутствие в пределах экспериментальной ошибки зависимости значений R_g² от 1/Δρ

**Рис. 3.** Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния от плотности длины рассеяния растворителя ρ_s для нулевого угла и ее линейная аппроксимация.**Рис. 4.** Значение квадрата радиуса инерции R_g² в зависимости от величины, обратной контрасту, 1/Δρ и его среднее значение.

позволяет сделать заключение о равномерном распределении рассеивающей плотности в объеме исследуемых дендримеров.

Более детальную информацию о структуре из малоугловых данных можно получить моделированием с использованием метода Монте-Карло. Для этого объект представляется совокупностью n однородных шаров с заданными радиусами и рассеивающей плотностью. Шары плотно упаковываются в объем. Наиболее подходящая модельная кривая выбирается перебором всевозможных комбинаций расположения модельных центров рассеяния. Смоделированная структура показывает распределение рассеивающей плотности в исследуемом объекте.

Такой подход реализован с использованием программы DAMMIN программного комплекса ATSAS [16,18–20]. Восстановление структуры для различных значений контрастов представлены на рис. 5. Форма структур близка к эллипсоиду вращения. Эквивалентный структуре эллипсоид вращения далее будем называть оболочкой. Рассчитаны объемы рассеивающей массы и оболочки (рис. 6), параметры анизотрии

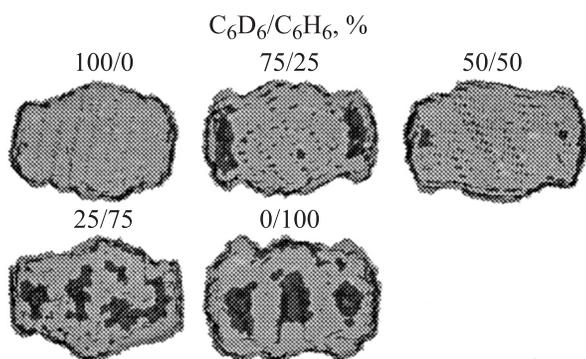


Рис. 5. Модельные структуры, восстановленные программой DAMMIN, в зависимости от степени дейтерирования растворителя. Представление в полупрозрачном виде.

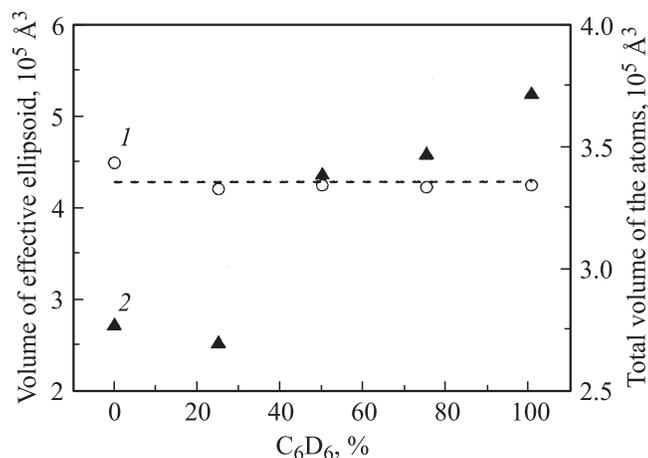


Рис. 6. Значения объемов моделей в зависимости от степени дейтерирования растворителя. 1 — объем эквивалентного эллипсоида, 2 — суммарный объем модельных атомов.

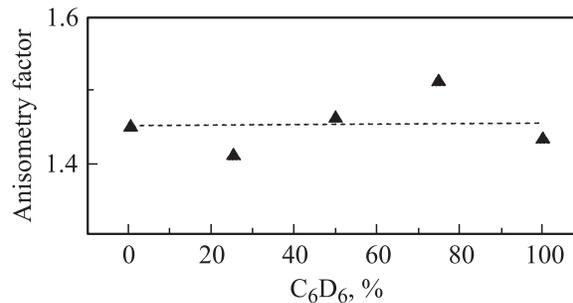


Рис. 7. Значение фактора анизотрии моделей (отношение длин осей эллипсоида вращения) в зависимости от степени дейтерирования растворителя.

оболочки (рис. 7). Среднее значение объема оболочки составляет $4.29(\pm 0.05) \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$. Сопоставление этого значения с парциальным объемом позволяет сделать заключение о наличии в пределах габаритного объема кремнийорганических дендримеров девятой генерации областей, доступных для проникновения растворителя. Объемная доля таких областей составляет около 20%. Такая же величина получена в работе [11].

В модельных структурах (рис. 5) с изменением контраста в сторону уменьшения содержания дейтерированного бензола суммарный объем модельных атомов уменьшается (при этом внешняя оболочка остается практически без изменений), а соответствующий объем исключенной области растет (рис. 6).

4. Заключение

Исследованные кремнийорганические дендримеры девятой генерации имеют общие черты с дендримерами низких генераций: глобулярность, монодисперсность и анизотрия формы. Как и дендримеры низких генераций, исследуемые дендримеры имеют идентичное распределение рассеивающей плотности. Однако полученная доля объема, доступная проникновению растворителя, является меньшей, чем для дендримеров низких генераций.

Восстановленные структуры для разных контрастов имеют близкие габаритные размеры, но при этом наблюдается изменение внутренней структуры и уменьшение исключенного объема модели. Этот результат требует отдельного рассмотрения и объяснения, поскольку выше было показано (рис. 4), что дендример является однородным рассеивающим объектом. Возможно, что наблюдаемый эффект является следствием частичного дейтерообмена при проведении измерений. Более подробно этот вопрос предполагается изучить в рамках дальнейших исследований.

Полученные результаты подтверждают предположения о более сложной, чем для дендримеров низких генераций, структуре дендримеров высоких генераций [10].

Список литературы

- [1] D.A. Tomalia, A.M. Naylov, W.A. Goddard. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 2, 138 (1990).
- [2] A.M. Muzafarov, E.A. Rebrov. *Polymer Sci. C* **42**, 1, 55 (2000).
- [3] R. Scherrenberg, B. Coussens, P. van Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. de Brabander, K. Mortensen. *Macromolecules* **31**, 456 (1998).
- [4] T.J. Prosa, B.J. Bauer, E.J. Amis. *Macromolecules* **34**, 4897 (2001).
- [5] Б.В. Лебедев, М.В. Рябков, Е.А. Татарина, Е.А. Ребров, А.М. Музафаров. *Изв. АН. Сер. хим.* **3**, 523 (2003).
- [6] A.I. Kuklin, G.M. Ignat'eva, L.A. Ozerina, A.Kh. Islamov, R.I. Mukhamedzyanov, N.A. Shumilkina, V.D. Myakushev, E.Yu. Sharipov, V.I. Gordeliy, A.M. Muzafarov, A.N. Ozerin. *Polymer Sci. A* **44**, 12, 1 (2002).
- [7] A.I. Kuklin, A.N. Ozerin, A.Kh. Islamov, A.M. Muzafarov, V.I. Gordeliy, E.A. Rebrov, G.M. Ignat'eva, E.A. Tatarinova, R.I. Mukhamedzyanov, L.A. Ozerina, E.Yu. Sharipov. *J. Appl. Cryst.* **36**, 679 (2003).
- [8] Е.А. Татарина, Е.А. Ребров, В.Д. Мякушев, И.Б. Мешков, Н.В. Демченко, А.В. Быстрова, О.В. Лебедева, А.М. Музафаров. *Изв. АН. Сер. хим.* **11**, 2484 (2004).
- [9] A.N. Ozerin, D.I. Svergun, V.V. Volkov, A.I. Kuklin, V.I. Gordeliy, A.Kh. Islamov, L.A. Ozerina, D.S. Zavorotnyuk. *J. Appl. Cryst.* **38**, 996 (2005).
- [10] P.-G. de Gennes, H. Hervet. *J. Phys. Lett.* **44**, L 351 (1983).
- [11] A.V. Rogachev, A.Yu. Cherny, A.N. Ozerin, V.I. Gordeliy, A.I. Kuklin. *Cryst. Rep.* **52**, 3, 500 (2007).
- [12] A.I. Kuklin, A.Kh. Islamov, V.I. Gordeliy. *Neutron News* **16**, 3, 16 (2005).
- [13] А.И. Куклин, А.Х. Исламов, Ю.С. Ковалев, П.К. Утробин, В.И. Горделий. *Поверхность* **6**, 74 (2006).
- [14] Y.M. Ostanevich. *J. Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **15**, 91 (1988).
- [15] А.Г. Соловьев, Т.М. Соловьева, А.В. Стадник, А.Х. Исламов, А.И. Куклин. *Сообщ. ОИЯИ. P10-2003-86*. Дубна (2003).
- [16] D.I. Svergun. *J. Appl. Cryst.* **25**, 495 (1992).
- [17] Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. Наука, М. (1986).
- [18] D.I. Svergun. *J. Appl. Cryst.* **24**, 485 (1991).
- [19] D.I. Svergun. *Biophys. J.* **76**, 2879 (1999).
- [20] D.I. Svergun. *J. Appl. Cryst.* **33**, 530 (2000).