

P14-2008-192

А. В. Рогачев<sup>1,2,\*</sup>, А. И. Куклин<sup>1</sup>, А. Ю. Черный<sup>1</sup>,  
А. Н. Озерин<sup>3</sup>, А. М. Музафаров<sup>3</sup>, Е. А. Татарина<sup>3</sup>,  
В. И. Горделий<sup>1,4,5,6</sup>

## СТРУКТУРА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ ВЫСОКИХ ГЕНЕРАЦИЙ

Направлено в журнал «Физика твердого тела»

---

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики  
им. Д. В. Скобельцына МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова  
РАН, Москва

<sup>4</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный,  
Московская обл.

<sup>5</sup>IBI-2, Forschungszentrum, Юлих, Германия

<sup>6</sup>Institute for Structural Biology, Гренобль, Франция

\*E-mail: rogachev@nf.jinr.ru

Рогачев А. В. и др.

P14-2008-192

Структура кремнийорганических дендримеров высоких генераций

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 значение средней рассеивающей плотности. Демонстрируется идентичность друг другу 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.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2008

Rogachev A. V. et al.

P14-2008-192

The Structure of Carbosilane Dendrimers of Higher Generations

Using small-angle neutron scattering method, we investigate the structure of carbosilane dendrimers of the ninth generation with a four-function core and butyl terminal groups. It is shown that the dendrimers in question are monodisperse objects having anisometric form. The values of the partial volume and the mean scattering length density are determined with the contrast variation method. The studied dendrimers exhibit the same size and distribution of the scattering length density. It is found that about 20 % of the interior dendrimer volume is permeable to a solvent. Performing a Monte Carlo simulation, we reconstruct the spatial distribution of scattering length density over the dendrimers and reveal changing of the excluded volume for different contrasts. The spatial structure features of carbosilane dendrimers of higher generations are discussed.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2008

## 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 4–7 поколений 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 дендримеров. В работе [9] для дендримеров с трех- и четырехфункциональным ядром 4–8 поколений была установлена анизотричность их формы. Там же были восстановлены модели распределения рассеивающей плотности и отмечен дефицит плотности на периферии и в центре пространственной структуры дендримера.

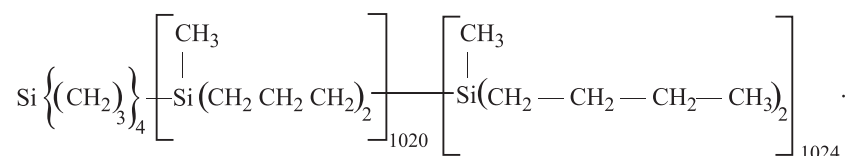
В работе [10] предсказываются возможность образования закрытых полостей и прекращение дальнейшего регулярного роста ввиду пространственного переполнения в растущем поверхностном слое дендримерной макромолекулы. Такой эффект экспериментально может наблюдаться для высоких поколений дендримеров. Поэтому изучение дендримеров старших поколений представляет интерес с точки зрения выявления особенностей организации их внутренней структуры. Так, в работе [11] изучалась структура девятого поколения 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.

## 1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

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



Линейный размер исследуемых дендримеров составляет около 100 Å [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) в двухдетекторном варианте по методу времени пролета [12, 13]. Диапазон векторов рассеяния составил 0,08–0,35 Å<sup>-1</sup>. 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 мм. В качестве растворителя использовались смеси C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> со следующими весовыми процентными соотношениями (%/%) : 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100. Концентрация дендримера в растворах составляла

20 мг/см<sup>3</sup>. Измерения проводились в термостатическом боксе при температуре 20 °С. Значение плотности длины рассеяния нейтронов для исследуемых дендримеров, рассчитанное из их структурной формулы для блочного состояния, составило  $-0,37 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  [11].

## 2. 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 функции  $p(R)$  — свидетельство глобулярности исследуемых дендримеров. Отсутствие отклонений положения максимума 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  $\chi^2$ -критерий. Результаты аппроксимации представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что степень дейтерирования растворителя не оказывает существенного влияния на параметры аппроксимирующих моде-

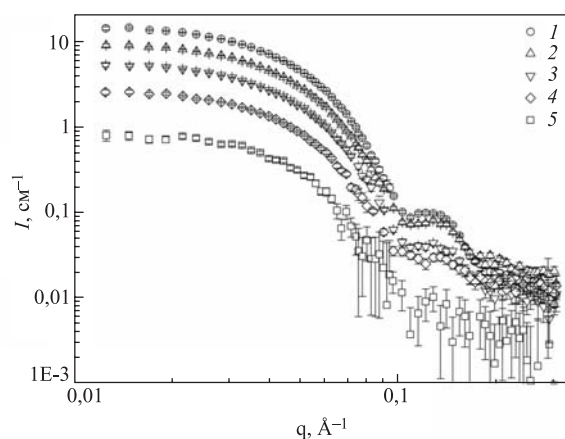


Рис. 1. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов на растворах кремнийорганических дендримеров девятой генерации:  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  (%/%) 1 — 100/0, 2 — 75/25, 3 — 50/50, 4 — 25/75, 5 — 0/100

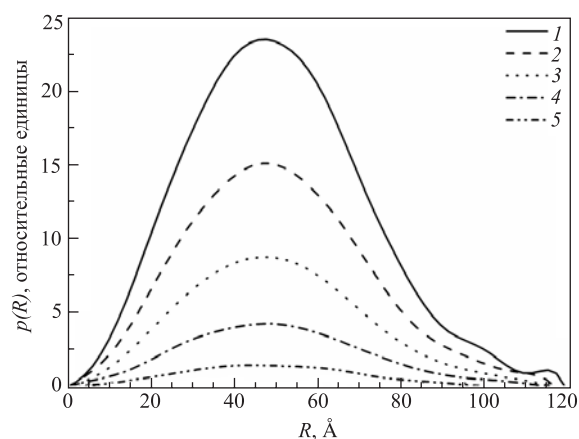


Рис. 2. Функции распределения по расстояниям, полученные из экспериментальных кривых рис. 1.  $C_6D_6/C_6H_6$  (%/%) : 1 — 100/0, 2 — 75/25, 3 — 50/50, 4 — 25/75, 5 — 0/100

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

Растворитель $C_6D_6/C_6H_6$ (%/%)	Шар		Эллипсоид вращения	
	$R, \text{Å}$	$\chi^2$	$a = b, \text{Å}$ $e, \text{Å}$	$\chi^2$
100/0	$46,17 \pm 0,07$	22,2	$40,40 \pm 0,12$ $1,58 \pm 0,02$	7,6
75/25	$46,24 \pm 0,09$	12,7	$40,00 \pm 0,16$ $1,63 \pm 0,03$	3,6
50/50	$46,37 \pm 0,14$	5,2	$39,75 \pm 0,25$ $1,64 \pm 0,04$	1
25/75	$46,43 \pm 0,21$	1,98	$39,76 \pm 0,4$ $1,64 \pm 0,05$	0,57
0/100	$46,63 \pm 0,6$	0,58	$41,6 \pm 1,92$ $1,4 \pm 0,18$	0,56

лей. По критерию  $\chi^2$  наиболее оптимальна модель эллипсоида вращения. Это позволяет сделать заключение, что исследуемые дендримеры являются глобулярными объектами анизометричной формы. В то же время отсутствие хорошего соответствия модельных кривых экспериментальным — свидетельство более сложной структуры исследуемых дендримеров.

Известно, что начальная часть кривой рассеяния вне зависимости от конкретного строения частицы описывается с помощью двух параметров:  $I(0)$  — характеризует общее количество рассеивающей материи;  $R_g$  — радиус инерции, несущий информацию о ее распределении относительно центра массы частицы [17]:

$$I(q) = I(0) \exp(-q^2 R_g^2 / 3).$$

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

**Таблица 2. Расчет инвариантов из графика Гинье**

Растворитель C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , %/%	$R_g$ , Å	$I(0)$ , см <sup>-1</sup>
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

В основе «метода вариации контраста» лежит анализ зависимости от контраста (разности между средними плотностями рассеяния растворителя и частицы  $\Delta\rho = \bar{\rho} - \rho_s$ ) геометрических и весовых инвариантов [17].

Анализ зависимости интенсивности рассеяния от контраста для нулевого угла:  $I(0) = nV_p^2(\Delta\rho)^2$ , где  $n$  — количество рассеивающих частиц в единице объема — позволяет определить парциальный объем частицы  $V_p$ .

Определение точки компенсации, в которой  $\Delta\rho = 0$ , а  $\bar{\rho} = \rho_s$ , дает значение средней рассеивающей плотности частицы. Зависимость  $\sqrt{I(0)}$  от контраста  $\rho_s$  представлена на рис. 3. Отсутствие отклонения от линейной зависимости означает идентичность внутренней структуры исследуемых дендримеров. Получено значение парциального объема  $V_p = 3,60(\pm 0,05) \cdot 10^5 \text{ Å}^3$ . Значение средней рассеивающей плотности исследуемого дендримера составило  $\bar{\rho} = -0,040(\pm 0,015) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , 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  $R_g^2$ , рассчитанного из аппроксимации Гинье для различных значений плотности длины рассеяния растворителя  $\rho_s$  (смеси C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), от величины, обратной контрасту  $1/\Delta\rho$ . Отсутствие в пределах экспериментальной

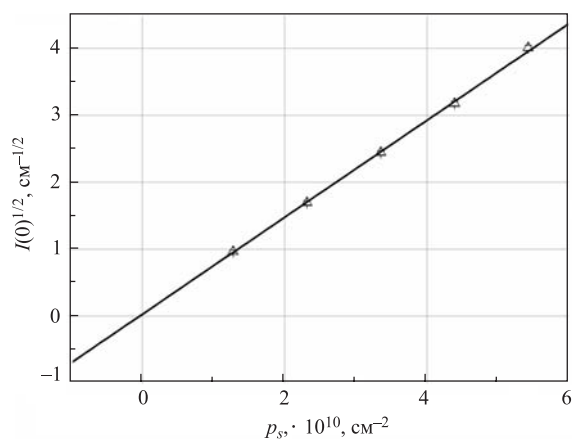


Рис. 3. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния от контраста  $\Delta\rho = \bar{\rho} - \rho_s$  для нулевого угла и ее линейная аппроксимация

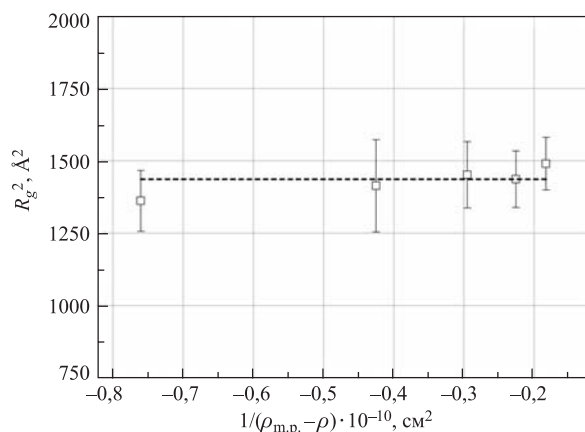


Рис. 4. Значение квадрата радиуса инерции  $R_g^2$  в зависимости от величины, обратной контрасту  $1/\Delta\rho$ , и его среднее значение

ошибки зависимости значений  $R_g^2$  от  $1/\Delta\rho$  позволяет сделать заключение о равномерном распределении рассеивающей плотности в объеме исследуемых дендримеров.

Более детальную информацию из малоугловых данных о структуре 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.



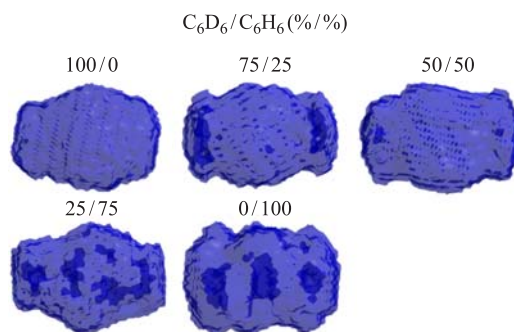


Рис. 5. Модельные структуры, восстановленные программой DAMMIN, в зависимости от степени дейтерирования растворителя. Представление в полупрозрачном виде

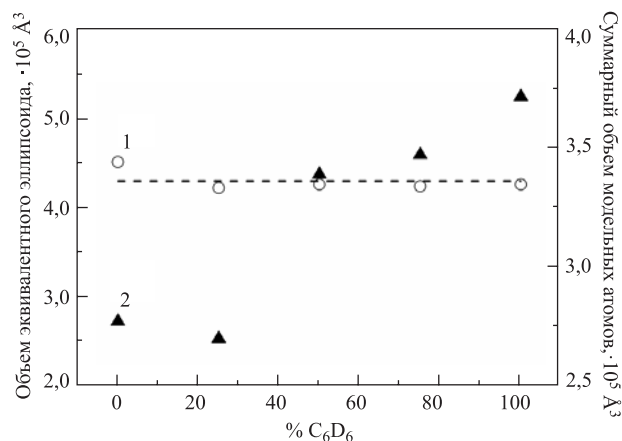


Рис. 6. Значения объемов моделей в зависимости от степени дейтерирования растворителя: 1 — объем эквивалентного эллипсоида, 2 — суммарный объем модельных атомов

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]. Восстановленные 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

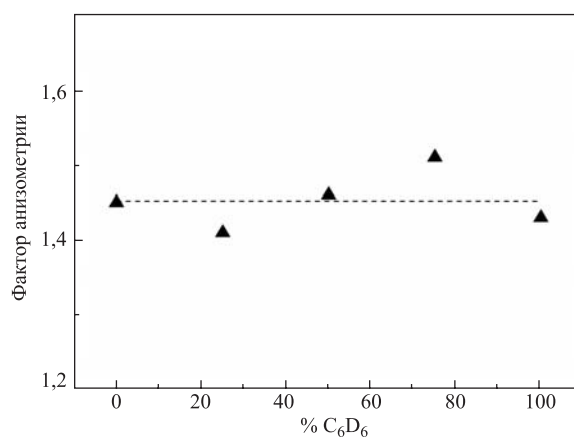


Рис. 7. Значение фактора анизотрии моделей (отношение длин осей эллипсоида вращения) в зависимости от степени дейтерирования растворителя

массы и оболочки (рис. 6), параметры анизотрии 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).

## 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, меньше, 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 своего отдельного рассмотрения и объяснения, поскольку выше было показано (рис. 4),

что дендример является однородным рассеивающим объектом. Возможно, что наблюдаемый эффект — следствие 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].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Tomalia D.A., Naylov A.M., Goddard W.A. // *Angew. Chem. Inter. Ed. Eng.* 1990. V. 29/2. P. 138.
2. Muzafarov A.M., Rebrov E.A. // *Polymer Sci. Ser. C.* 2000. V. 42, No. 1. P. 55–77.
3. Scherrenberg R., Coussens B., van Vliet P., Edouard G., Brackman J., de Brabander E., Mortensen K. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 456–461.
4. Prosa T.J., Bauer B.J., Amis E.J. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 4897–4906.
5. Лебедев Б.В., Рябков М.В., Татарина Е.А., Ребров Е.А., Музафаров А.М. // *Известия РАН. Серия химическая.* 2003. № 3. С. 523–529.
6. Kuklin A.I., Ignat'eva G.M., Ozerina L.A., Islamov A.Kh., Mukhamedzyanov R.I., Shumilkina N.A., Myakushev V.D., Sharipov E.Yu., Gordeliy V.I., Muzafarov A.M., Ozerin A.N. // *Polym. Sci. A.* 2002. V. 44. No. 12. P. 1–10.
7. Kuklin A.I., Ozerin A.N., Islamov A.Kh., Muzafarov A.M., Gordeliy V.I., Rebrov E.A., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A., Mukhamedzyanov R.I., Ozerina L.A., Sharipov E.Yu. // *J. Appl. Cryst.* 2003. V. 36. P. 679–683.
8. Татарина Е.А., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Мешков И.Б., Демченко Н.В., Быстрова А.В., Лебедева О.В., Музафаров А.М. // *Известия РАН. Серия химическая.* 2004. № 11. С. 2484–2493.
9. Ozerin A.N., Svergun D.I., Volkov V.V., Kuklin A.I., Gordeliy V.I., Islamov A.Kh., Ozerina L.A., Zavorotnyuk D.S. // *J. Appl. Cryst.* 2005. V. 38. P. 996–1003.
10. de Gennes P., Hervet H. // *J. Phys.* 1993. Paris. V. 44. P. L351.
11. Rogachev A.V., Cherny A.Yu., Ozerin A.N., Gordeliy V.I., Kuklin A.I. // *Crys. Rep.* 2007. V. 52. No. 3. P. 500–504.
12. Kuklin A.I., Islamov A.Kh., Gordeliy V.I. // *Neutron News.* 2005. V. 16, No. 3. P. 16–18.
13. Куклин А.И., Исламов А.Х., Ковалев Ю.С., Утробин П.К., Горделий В.И. // *Поверхность.* 2006. № 6. С. 74–83.

14. *Ostanevich Yu. M.* // J. Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1988. V. 15. P. 91–103.
15. *Соловьев А. Г., Соловьева Т. М., Стадник А. В., Исламов А. Х., Куклин А. И.* Сообщение ОИЯИ Р10-2003-86. Дубна, 2003.
16. *Svergun D. I.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495–503.
17. *Свергун Д. И., Фейгин Л. А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
18. *Svergun D. I.* // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 485–492.
19. *Svergun D. I.* // Biophys. J. 1999. V. 76. P. 2879–2886.
20. *Svergun D. I.* // J. Appl. Cryst. 2000. V. 33. P. 530–534.

Получено 22 декабря 2008 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 18.02.2009.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,81. Уч.-изд. л. 0,92. Тираж 290 экз. Заказ № 56507.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)