

УДК 541.64:539.2

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ ПОЛИМЕТАКРИЛАТА С МАССИВНЫМИ БОКОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ И ЕГО МОНОМЕРНОГО ПРЕКУРСОРА¹

© 1996 г. С. Н. Чвалун*, Y. K. Kwon**, J. Blackwell**, V. Percec**

* Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

** Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University
Cleveland, OH 44106-7202, USA

Поступила в редакцию 19.12.95 г.

Рентгенографическим методом изучены надмолекулярные колончатые структуры, организуемые ориентированным волокном полиметакрилата с массивными боковыми заместителями и его мономерным прекурсором. Близость картин рентгеновского рассеяния в больших и малых углах на исследуемых образцах свидетельствует о том, что внутреннее устройство упорядоченной колончатой фазы в них определяется в основном упаковкой жестких мезогенных боковых групп. Введение полимерной цепи приводит, с одной стороны, к небольшому увеличению диаметра цилиндров, с другой – к значительному увеличению температурного интервала существования неупорядоченной колончатой фазы. Проведенный расчет двумерной картины рентгеновского рассеяния на модельной цилиндрической структуре подтвердил, что большеугловые рефлексы определяются не трехмерной кристалличностью, а являются максимумами фурье-трансформанты единичного цилиндрического мотива.

Усилия химиков-синтетиков прежде были сосредоточены на понимании природы ковалентной связи и поисках методов ее модификации для создания новых соединений и материалов. Однако в последнее время фокус внимания многих из них сместился в область процессов молекулярного распознавания (molecular recognition), движущей силой которых являются слабые нековалентные взаимодействия. Самосборка надмолекулярных структур и самосинтез, управляемый процессами молекулярного распознавания, являются одними из наиболее активно развивающихся областей современной науки [1–5]. Именно эти процессы ответственны за появление многих природных объектов с уникальными свойствами.

Процесс образования надмолекулярных структур происходит через несколько основных стадий. Первая из них – молекулярное распознавание различных объектов: эндо- и экзорецепторов. Эндорецепторами могут быть всевозможные полости, такие, например, как краун-эфиры, циклофаны и т. п. Молекулярное распознавание экзорецепторов основано на объемном или поверхностном взаимодействии соответствующих элементов. На следующем этапе эндо- и экзорецепторы

образуют надмолекулярные объекты, которые организуют функциональные надмолекулярные структуры.

Классическим примером молекул, способных организовывать надмолекулярные структуры различной формы и типа, являются липиды. Форма надмолекулярной структуры определяется формой самого липида, которая в свою очередь является функцией температуры и количества гидратированной воды. Изменяя соотношение диаметров головной и хвостовой частей молекулы липида, число цепей в ней, можно получать надмолекулярные структуры различной формы: от цилиндрической мицеллы до везикул и инвертированной сферической мицеллы [6]. При высоких концентрациях цилиндрические мицеллы организуются в гексагональную колончатую мезофазу, сферические – в кубическую, в то время как слоевые структуры организуют ламелярную мезофазу.

Другим эффективным и достаточно хорошо изученным примером самособирающейся системы является вирус табачной мозаики, который состоит из протеиновых молекул одного типа и молекулы РНК [7, 8]. Цилиндрическая форма вируса определяется треугольной, секторной формой протеиновой молекулы, а виральная РНК несет информацию лишь о количестве протеиновых

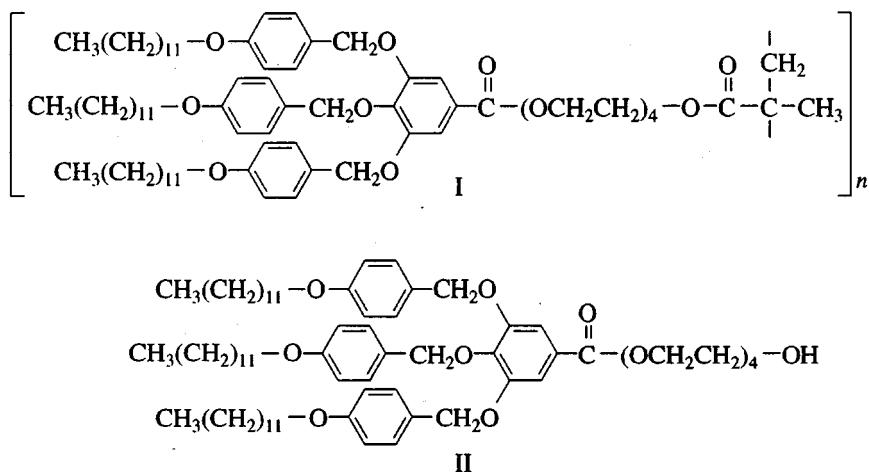
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08568а).

молекул, участвующих в строительстве вируса (2130 единиц). Размеры цилиндра: диаметр – 180 Å, центральное отверстие в 40 Å определяются формой протеина. Более того, изменяя такие характеристики раствора, как его ионная сила и pH, можно воздействовать на форму надмолекулярного объекта: при определенных условиях – это дислокоподобная форма, а в других – спиралевидная.

Таким образом, основываясь на приведенных выше примерах, можно ожидать, что молекулы, в том числе и полимерные, имеющие фрагменты секторной формы, должны организовывать над-

молекулярные образования типа вируса табачной мозаики, т.е. цилиндрические структуры. В лаборатории проф. V. Percec были синтезированы подобные соединения на основе производных галликовой кислоты [9].

Основными объектами исследования служили полимер поли{2-[2-(2-метакрилоилокситокси)этокси]этокси}этил-3,4,5-три(*n*-додецилоксифензилокси)бензоат (I) и его мономерный прекурсор – гидроксилированная боковая цепь 2-[2-(2-гидрокситетокси)этокси]этокси}этил-3,4,5-три(*n*-додецилоксифензилокси)бензоат (II)



Детально их синтез описан в работе [9]. Химические формулы полимера и макромономера приведены ниже. ММ полимера, определенная методом ГПХ, составила 2.4×10^4 при полидисперсности 1.4, что соответствует степени полимеризации 19.

Предварительные исследования показали, что способность синтезированных соединений организовываться в надмолекулярные цилиндры и образовывать колончатую фазу является деликатной функцией химического строения мономера. Так, например, при более короткой алифатической концевой части (восемь атомов углерода вместо двенадцати) образование колончатой фазы не наблюдалось. В то же время удлинение алифатического фрагмента до 18 звеньев увеличивало температурную область существования колончатой фазы. Такая же тенденция наблюдалась при изменении количества этоксигрупп между головной и концевой частью. Важно отметить, что замена этоксигрупп на октиловую цепь сопровождалась исчезновением колончатой фазы; это свидетельствует о существенной роли водородных связей в процессе самоорганизации исследуемых соединений. К аналогичному выводу можно прийти из факта исчезновения колончатой фазы при замене в мономерном прекурсоре концевой гидроксильной группы на метиленовую.

На рис. 1 приведены термограммы нагревания исследуемых образцов полимера и мономера. Видно, что как полимер, так и мономер претерпевают два "фазовых" перехода. Первый из них в обоих случаях происходит при примерно одинаковых температурах ~42–45°C, а второй – при 55°C в мономере и при 102°C в полимере. Теплота первого перехода в мономере, равная ~60 кДж/моль, значительно выше теплоты второго перехода, ~4.1 кДж/моль. Аналогичные величины в полимере заметно ниже и составляют ~18.5 и 3.64 кДж/моль.

Проведенные предварительные исследования показали, что первый переход соответствует

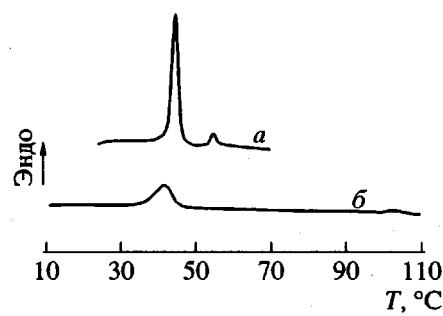


Рис. 1. Термограммы первого нагревания образцов II (a) и I (b).

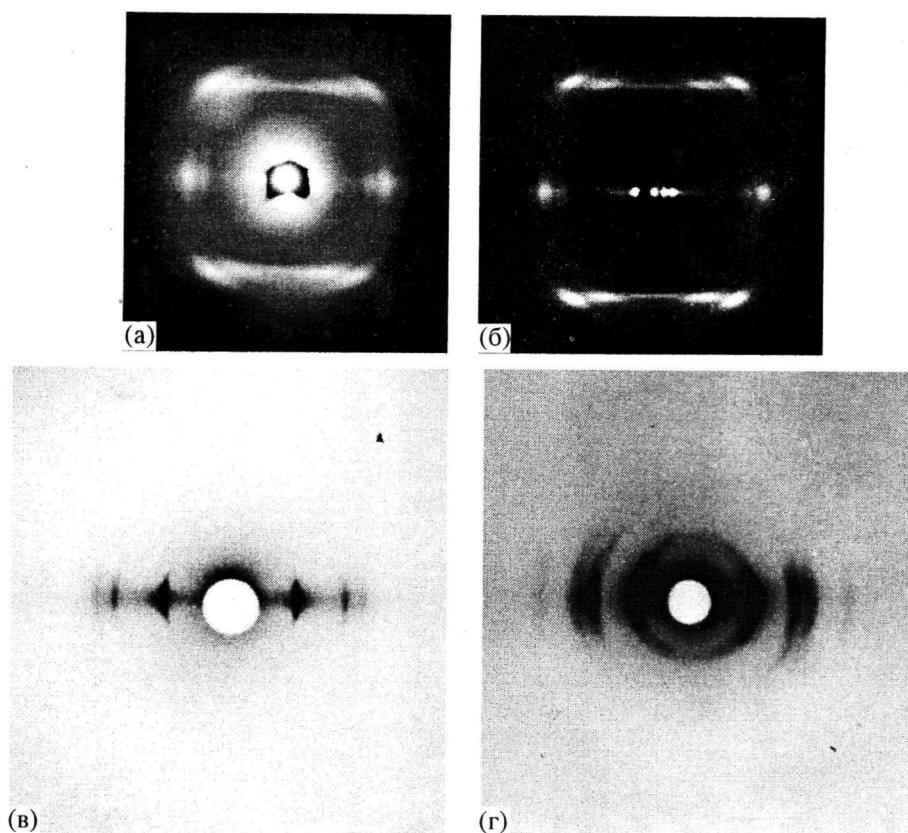


Рис. 2. Рентгенограммы ориентированных образцов II (а, в) и I (б, г) в больших (а, б) и малых углах (в, г).

ЖК-переходу в колончатую фазу ϕ_h , наблюдаемому в низкомолекулярных дискотических жидких кристаллах [10–12], а второй – изотропизации. Однако интерпретация полученных рентгеновских данных встретила очевидные трудности: наблюдаемая величина диаметра цилиндра значительно превосходила рассчитанные значения.

Для решения обнаруженной проблемы было предложено использовать ориентированные образцы как полимера, так и мономера. Действительно, образцы удалось растянуть при температурах около 50°C, слегка превышающих температуру первого перехода. Полученные ориентированные полимерные образцы подвергали отжигу при 80°C в магнитном поле напряженностью 2.0 Тл, что приводило к улучшению упорядочения в материале.

Структуру полученных волокон полимера и мономерного прекурсора исследовали рентгенографическим методом. Большеугловые и малоугловые рентгенограммы получали для моноволокна на фокусирующей торроидной камере "Searle", CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр. Для количественного анализа рентгенограмм использовали сканирующий микроденситометр "Optronics 1000". Малоугловые дифрактограммы были получены на установке КРМ-1 и блок-камере Кратки со щелевой коллимацией пучка. Ширина формирующей и

приемной щелей достигала 50 мкм. Макроскопическую плотность полученных образцов определяли флотационным способом при 25°C в системе вода–КІ. Калориметрические исследования выполняли на калориметре "Perkin-Elmer" (модель DSC-7) при скорости нагревания 20 град/мин.

Атомные координаты мономерного звена, необходимые для модельного расчета двумерной картины рентгеновского рассеяния, получали методом молекулярной механики с использованием стандартных длин и углов валентных связей. Процедуру минимизации энергии проводили, используя пакет программ SYBYL (Tripos Inc). При расчете рассеяния от минимизированной структуры атомы водорода не учитывали.

На рис. 2 представлены рентгенограммы ориентированных образцов I и II в больших и малых углах. В силу трудностей фотографического воспроизведения мы приводим также схемы этих рентгенограмм (рис. 3). Рассчитанные величины межплоскостных расстояний d приведены в таблице. На рентгенограммах наблюдается несколько малоугловых экваториальных рефлексов (вплоть до восьми для полимера) плюс широкие интенсивные максимумы на экваторе в больших углах, а также ряд слоевых линий. Для полимера характерны две, а для образца мономера – четыре слоевые линии.

Малоугловые рефлексы как для полимера, так и для мономера хорошо индицируются гексагональной ячейкой с размером $a = 60.4$ и $53.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$. Меньший диаметр цилиндра, соответствующий величине a , для ориентированных образцов мономера легко объяснить отсутствием полимерного хребта в центральной части цилиндра. Важно отметить, что радиальная полуширина этих рефлексов чрезвычайно мала.

На рис. 4 приведены малоугловые экваториальные дифрактограммы ориентированных волокон полимера и мономера, полученные при комнатной температуре с инкрементом 0.5 угл. мин. В представленном угловом диапазоне наблюдаются три интенсивных рефлекса, соответствующих гексагональной решетке. В соответствии со сказанным выше параметр решетки и диаметр цилиндра в мономерном волокне заметно меньше, чем в полимере. Полуширины рефлексов чрезвычайно малы и составляют 2–3 угловые минуты, что отвечает размерам доменов более 2000 \AA даже без введения каких-либо поправок на инструментальное уширение рефлексов.

В то же время, как уже было отмечено, большеугловые экваториальные и квадрантные максимумы характеризовались большой радиальной полушириной, и определенные из нее характерные размеры не превышали 60 \AA . Исключение составляет "меридиональный" максимум, полуширина которого отвечает размерам корреляции около 200 \AA . Это важное наблюдение будет использовано в дальнейшем при построении структурной модели колончатой фазы как полимерного, так и мономерного образца.

Сравнение картин большеуглового рентгеновского рассеяния ориентированных образцов полимера и мономера показывает их качественное сходство: для обеих картин характерна интенсивная слоевая линия, соответствующая межплоско-

стному расстоянию $d \sim 5.03 \text{ \AA}$ и содержащая наиболее сильные рефлексы с $d \sim 4.3\text{--}4.4 \text{ \AA}$ и с $d \sim 3.8 \text{ \AA}$, и менее интенсивная слоевая с $d \sim 2.51 \text{ \AA}$. Однако более тщательный анализ рентгенограммы ориентированного мономерного образца указывает на появление дополнительной слабой слоевой линии с межплоскостным расстоянием 3.35 \AA , а также едва заметного рассеяния в области $z \sim 10 \text{ \AA}$.

Хронологически наше исследование мы начали с полимерного образца, поэтому описание структурной модели также начнем с него. При

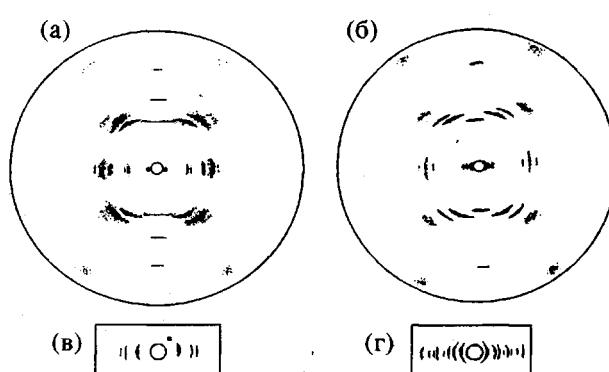


Рис. 3. Схематическое представление большеугловых (а, б) и малоугловых (в, г) рентгенограмм ориентированных образцов II (а, в) и I (б, г).

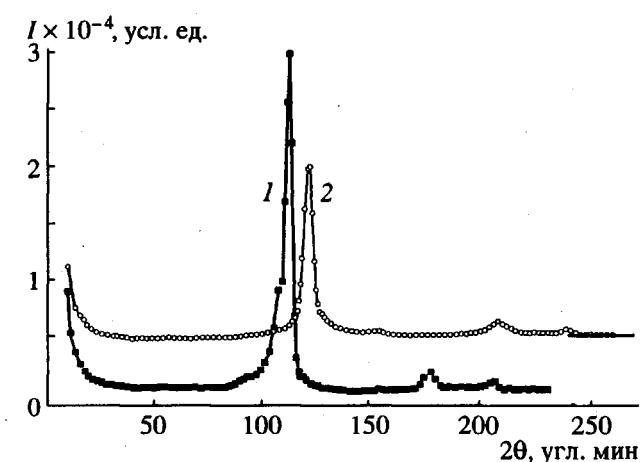


Рис. 4. Экваториальное распределение малоуглового рассеяния при комнатной температуре для полимерного (1) и мономерного волокна (2).

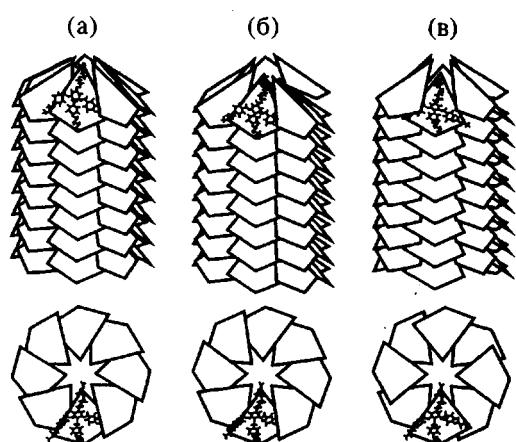


Рис. 5. Возможные модели строения надмолекулярного цилиндра полимера I при комнатной температуре, а – дископодобная структура с восьмикратной симметрией, б – спираль 8₁, в – симметрия 8₄. Показаны осевая и боковые проекции. Мономерные звенья представлены в виде наклоненных плоскостей. Для одного из мономеров показана атомная структура с удаленной для простоты полимерной цепью.

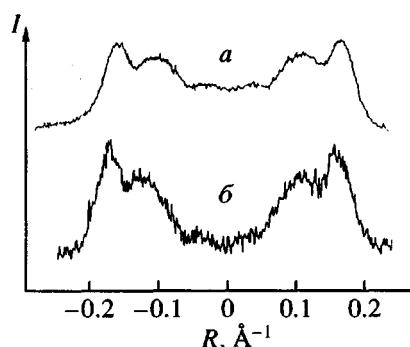


Рис. 6. Распределение интенсивности вдоль второй слоевой линии для мономера (а) и вдоль первой слоевой линии для полимера (б). Из картины рассеяния полимерного волокна вычтено аморфное гало.

комнатной температуре полимерное волокно содержит цилиндры диаметром $60.4 \pm 0.5 \text{ \AA}$, упакованные гексагональным образом. Наличие большеугловых рефлексов на слоевых линиях можно интерпретировать как наличие трехмерной кристалличности. Однако на основании принципиальной разницы в полуширинах мало- и большеугловых рефлексов, нами было высказано предположение, что эти максимумы являются просто максимумами фурье-трансформантами единичного цилиндрического мотива, и трехмерный порядок существует лишь внутри цилиндров, которые упакованы в двумерную решетку.

На основании измеренной макроскопической плотности ориентированных волокон полимера $\rho = 1.033 \pm 0.005 \text{ г/см}^3$ и величин $a = 60.4 \pm 0.5 \text{ \AA}$,

$c = 5.03 \text{ \AA}$ было рассчитано число звеньев, приходящееся на период идентичности n . Оказалось, что для $n = 8$ наблюдается хорошее соответствие между измеренной и рассчитанной $\rho = 1.034 \text{ г/см}^3$ плотностями. Другим важным экспериментальным фактом, используемым при построении структурной модели, явилось расположение наиболее интенсивного рефлекса с $d \sim 3.8 \text{ \AA}$. Известно, что такое значение межплоскостного расстояния соответствует примерно толщине бензольного кольца ($\sim 3.74 \text{ \AA}$). На основании этого факта мы предположили, что указанный квадрантный максимум на первой слоевой линии соответствует стопкам ароматических колец, которые наклонены по отношению к оси цилиндра под углом $\sim 50^\circ$.

Из сходства картин рентгеновского рассеяния полимерного и мономерного образцов можно заключить, что внутреннее устройство цилиндров определяется упаковкой жестких фрагментов боковых цепей. Полимерная цепь и спайсеры, соединяющие ее с жесткими фрагментами, характеризуются, вероятно, нерегулярной конформацией и заполняют промежуток между ароматическими фрагментами. В рамках полученных экспериментальных результатов существует несколько возможных моделей устройства цилиндров (рис. 5), характерной особенностью которых является структура типа “елочки” с наклоненными секторообразными боковыми цепями. Кроме наклона возможен также поворот этих звеньев вокруг собственных осей, подобно плоскостям пропеллера. Упомянутые выше структурные особенности позволяют привести в соответствие рассчитанные и наблюдаемые размеры цилиндров даже при выпрямленных конформациях концевых алифатических групп и спайсеров. Отметим, что приведенные на рис. 5 модели получены методом молекулярного моделирования.

На первый взгляд, присутствие меридионального рассеяния на первой и второй слоевых линиях запрещает какие-либо спиральные конформации и свидетельствует в пользу дископодобного устройства, когда восемь мономерных звеньев лежат в одной плоскости (рис. 5а). Однако измерение распределения интенсивности на рентгенограмме мономера в меридиональной области вдоль второй слоевой линии (рис. 6) показало, что в действительности максимум расщепляется и является немеридиональным, в полном соответствии с профилем функции Бесселя ненулевого порядка, описывающей рассеяние от спиральной структуры [13]. Аналогичная картина для полимерного волокна (рис. 6б) наблюдалась лишь после вычитания аморфного гало из общей картины рассеяния. Необходимо отметить, что полимерный образец характеризовался существенно более интенсивным аморфным гало, чем волокно мономера. Этот факт, а также низкую энталпию первого перехода в полимере можно объяснить

тем, что в отличие от мономера не весь полимерный материал организован в колончатую фазу.

Таким образом, из данных рис. 6 следует, что более предпочтительной является модель с симметрией полимерной цепи 8_M . Представленная модель 8_4 заслуживает особого внимания из-за относительной слабости меридионального рассеяния на первой слоевой линии по сравнению со второй. Структура состоит из двух дисков, повернутых относительно друг друга на 45° и содержащих по четыре мономерных звена. Аналогичное строение с симметрией 10_5 было обнаружено недавно на нитевидном бактериофаге M13 [14]. Конечно сделать выбор в пользу одной из представленных моделей в силу бедности дифракционной картины весьма затруднительно. Особую проблему представляет устройство основной полимерной цепи и спейсеров, относительная гибкость которых по сравнению с жесткими фрагментами может приводить к появлению конформаций, далеких от оптимальных. Предложенные выше надмолекулярные структуры типа "елочки" напоминают наблюдавшиеся ранее пирамidalные мезофазы [15–17].

Одна из предложенных выше моделей, а точнее характеризующаяся симметрией 8_1 , была использована для расчета картины рентгеновского рассеяния от изолированного цилиндра. Цель этого расчета состояла в подтверждении высказанного предположения о том, что рассеяние в больших углах определяется особенностями структурного фактора изолированного цилиндра, а не интерференционными эффектами. Известно [13], что интенсивность рассеяния для цепной спиральной молекулы имеет вид

$$I(R, Z) = \sum_n \left(\sum_j f_j J_n(Rr_j) \cos(Zz_j - n\phi_j)^2 + \right. \\ \left. + \sum_n \left(\sum_j f_j J_n(Rr_j) \sin(Zz_j - n\phi_j)^2 \right) \right),$$

где r_j, z_j, ϕ_j – цилиндрические полярные координаты j -го атома, J_n – бессель-функция n -го порядка. Естественно, для симметрии 8_1 в это выражение входят лишь функции Бесселя кратные восьми.

Рассчитанная двумерная картина рассеяния для цилиндра с наклоном мезогенных групп 50° к оси цилиндра и тангенциальным поворотом 8° приведена на рис. 7. Видно хорошее соответствие между наблюдаемой и рассчитанной картинами. На первой слоевой линии наиболее интенсивными являются максимумы с $d \sim 4.4$ и 3.7 \AA в полном согласии с экспериментальными значениями. На этом же рисунке приведено рассчитанное распределение интенсивности вдоль первой слоевой линии. Оно также указывает на правильность пред-

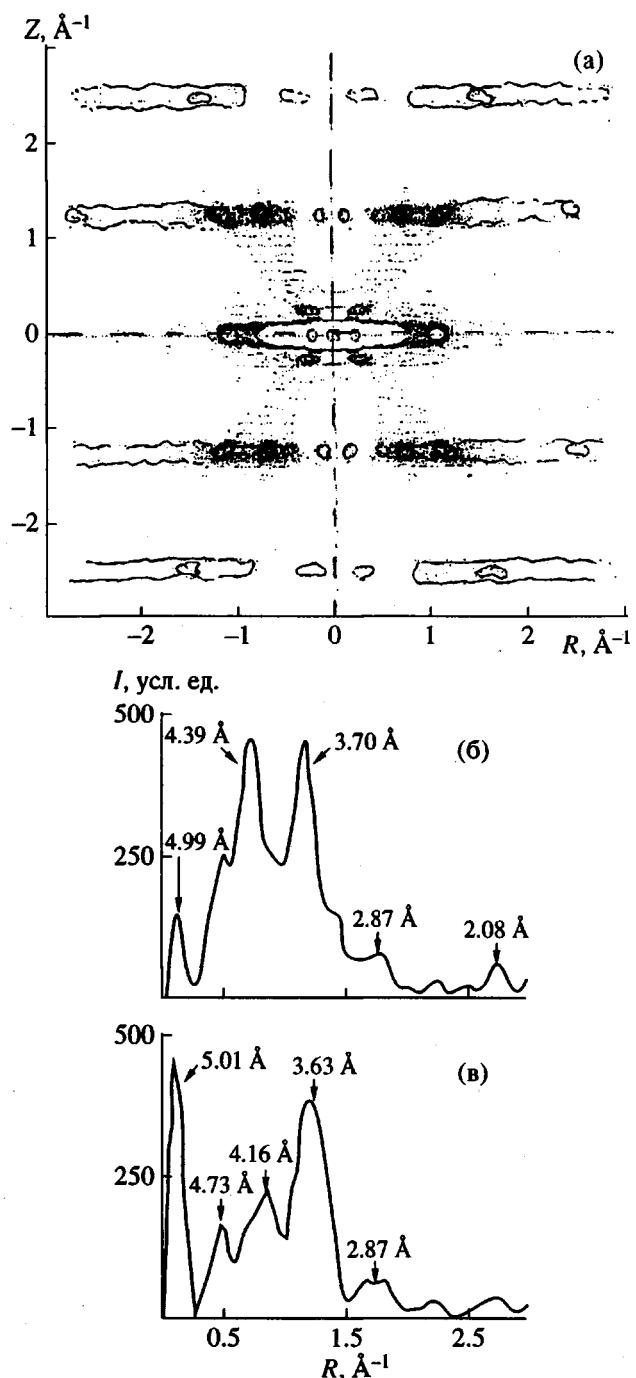


Рис. 7. Рассчитанная двумерная картина рентгеновского рассеяния (а) и распределение интенсивности вдоль первой слоевой линии (б, в) для цепной молекулы полимера I с симметрией 8_1 (б) и для той же молекулы с удаленными алкильными концевыми фрагментами (в).

ложенной выше интерпретации, согласно которой рассеяние в больших углах определяется рассеянием от изолированного цилиндра. Здесь же представлено распределение интенсивности на первой слоевой линии при учете рассеяния от

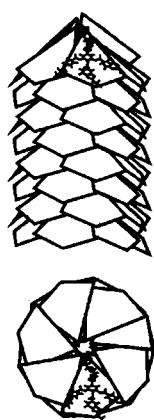


Рис. 8. Возможная модель с симметрией 13_2 надмолекулярной организации мономера II в ориентированном состоянии.

основной полимерной цепи и мезогенных боковых участков, но без алкильных концов. Заметно уменьшающаяся интенсивность максимума при $d \sim 4.4 \text{ \AA}$ свидетельствует о том, что экспериментально наблюдаемый максимум при $d \sim 4.3\text{--}4.4 \text{ \AA}$ обязан своим происхождением рассеянию на алкильных цепях. Более того, отметим, что высокотемпературная гексагональная фаза ПЭ характеризуется наличием рефлекса с примерно таким же значением d [18].

На основании измеренной макроскопической плотности мономерного волокна, наблюдавшегося периода идентичности 10.04 \AA и диаметра цилиндра 53.5 \AA было определено количество мономерных звеньев, приходящихся на период. Это число составило ~ 13 мономерных звеньев, что меньше чем для полимерного волокна — 16 звеньев на $\sim 10 \text{ \AA}$. Предполагаемая модель надмолекулярной организации макромономера с симметрией 13_2 приведена на рис. 8. Сравнение внутреннего устройства надмолекулярной цилиндрической структуры полимерного волокна и мономера указывает на то, что их общие черты определяются упаковкой жестких мезогенных боковых групп. Удаление центральной полимерной цепи приводит к сдвигу жестких фрагментов к центру, что может быть достигнуто при более тугом закручивании спирали и уменьшением числа мономерных звеньев на один оборот спирали.

Проведенные исследования ярко проявили роль полимерной цепи в процессе надмолекулярной самоорганизации полиметакрилата с массивными боковыми группами в цилиндрические канальные структуры, моделирующие устройство вируса табачной мозаики. Хотя основные черты колончатой фазы определяются геометрией же-

сткого ароматического фрагмента, введение полимерного хребта приводило к небольшим изменениям геометрии цилиндра. Второй эффект — стабилизирующий заключается в увеличении температурной области существования неупорядоченной колончатой фазы. Высокая чувствительность структурных параметров исследованных надмолекулярных объектов к химическому строению заместителя, к температурным изменениям, возможность их превращения в ионные или электронные каналы делает этот полимер весьма интересным как материал для биологических мембран или микроэлектронного применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lehn J.M. // Science. 1985. V. 227. P. 849.
2. Lehn J.M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988. B. 27. S. 89.
3. Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988. B. 27. S. 113.
4. Schneider H.J., Durr H. Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry. New York: VCH, 1993.
5. Lehn J.M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 169. P. 1.
6. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. New York, 1992. P. 380.
7. Klug A. // Angew. Chem. 1983. B. 22. S. 565.
8. Klug A. // Phil Trans. Roy. Soc. London. A. 1994. V. 348. № 1686. P. 167.
9. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Ungar G. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A. 1994. V. 31. № 8. P. 1031.
10. Fontes E., Heiney P., Jeu W.H. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 10. P. 1202.
11. Fontes E., Heiney P., Ohba M., Haseltine J.N., Smith A.B. // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. P. 1329.
12. Adam D., Schuhmacher P., Simmerer J., Haussling L., Siemensmeyer K., Etzbach K.H., Ringsdorf H., Haarer D. // Nature. 1994. V. 371. P. 141.
13. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 372.
14. Glukzman M.J., Bhattacharjee S., Makowsky L. // J. Mol. Biol. 1992. V. 226. P. 455.
15. Levelut A.M., Malthete J. Collette // J. Phys. 1986. V. 47. P. 351.
16. Cometti G., Dalcanale E., Du Vosel A., Levelut A.M. // Liq. Cryst. 1992. V. 11. № 1. P. 93.
17. Komori T., Shinkai S. // Chem. Lett. 1993. V. 8. P. 1445.
18. Чвалун С.Н., Бессонова Н.П., Константинопольская М.Б., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1418.

A Comparative Study of Supramolecular Self-Organization of Polymethacrylate Containing Bulky Side Substituents and Its Monomer Precursor

S. N. Chvalun*, Y. K. Kwon**, J. Blackwell**, and V. Percec**

*Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University,
Cleveland, OH 44106-7202, USA

Abstract—In oriented fibers of polymethacrylate containing bulky side substituents and of the corresponding monomer precursor, supramolecular columnar structures were studied by X-ray analysis. Similar wide-angle and small-angle X-ray scattering patterns suggested that the internal structure of the ordered columnar phase is primarily controlled by the arrangement of rigid mesogenic side groups. Introduction of the polymer chain leads, on the one hand, to a slight increase in the diameter of cylinders and, on the other hand, to a marked broadening of the temperature interval in which the disordered columnar phase exists. For a model cylindrical structure, two-dimensional X-ray scattering pattern was calculated, and the results proved that the wide-angle X-ray reflections were independent of three-dimensional crystallinity but were the maxima of Fourier transform of an isolated cylinder.