

УДК 541.64:539.26

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО НЕЙТРОННОГО И РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ<sup>1</sup>

© 2002 г. А. И. Куклин\*, Г. М. Игнатьева\*\*, Л. А. Озерина\*\*, А. Х. Исламов\*,  
Р. И. Мухамедзянов\*\*\*, Н. А. Шумилкина\*\*, В. Д. Мякушев\*\*,  
Е. Ю. Шарипов\*\*, В. И. Горделий\*\*\*\*, А. М. Музафаров\*\*, А. Н. Озерин\*\*

\*Объединенный институт ядерных исследований  
141980 Дубна Московской обл., ул. Жолио-Кюри, 6

\*\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*\*Центр биофизики и физико-химии надмолекулярных структур.  
Московский физико-технический институт  
141700 Долгопрудный Московской обл., Институтский пер., 9

\*\*\*\*Институт структурной биологии.  
Исследовательский центр Юлих  
52425 Юлих, ФРГ

Поступила в редакцию 10.01.2002 г.  
Принята в печать 22.07.2002 г.

Методами малоуглового нейтронного и рентгеновского рассеяния изучена структура аллилкарбосилиановых дендримеров пятой, шестой и седьмой генераций в растворах. Показано, что кривые малоуглового рассеяния дендримеров хорошо моделируются рассеянием от однородных глобуллярных частиц. Методом вариации контраста малоуглового нейтронного рассеяния установлено, что молекулы дендримеров в растворах не содержат закрытых внутренних полостей, не доступных растворителю. Из интенсивности малоуглового нейтронного рассеяния, измеренной в абсолютных единицах, определен парциальный объем дендримера в растворе и рассчитана объемная доля (30–40%) открытых внутренних полостей в эффективном объеме дендримера, доступных растворителю. Показано, что концевые группы дендримеров локализованы в его поверхностном слое.

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез и исследование структуры полимерных объектов с необычной пространственной архитектурой привлекают внимание многих исследователей. Особый интерес в этом отношении вызывает класс дендримерных (древоподобных) ациклических макромолекул, которые, благодаря своей компактной регулярной пространственной структуре и большому количеству функциональных групп на поверхности, открывают новые возможности для реализации принципов супрамолекулярной химии и молекулярных взаимодействий по типу “гость–хозяин”. Детальное описание синтеза этих интересных макромолекулярных структур можно найти в ряде содержа-

тельных обзоров и монографий [1–5]. Эффективность практического использования дендримеров тесно связана с возможностью получения дополнительной экспериментальной информации о распределении плотности внутри дендримеров, локализации концевых функциональных групп, наличии внутримолекулярных полостей для размещения атомов или молекул другого типа, форме дендритных макромолекул и характере их взаимодействий. К сожалению, количество публикаций в этой области до настоящего времени остается все еще ограниченным [6], а получение новых экспериментальных данных требует решения серьезных методических проблем и адекватной интерпретации результатов измерений.

Современное состояние вопроса о пространственной структуре и распределении плотности внутри дендримерных макромолекул является в значительной степени противоречивым и дискус-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33383а и 99-03-33379а).

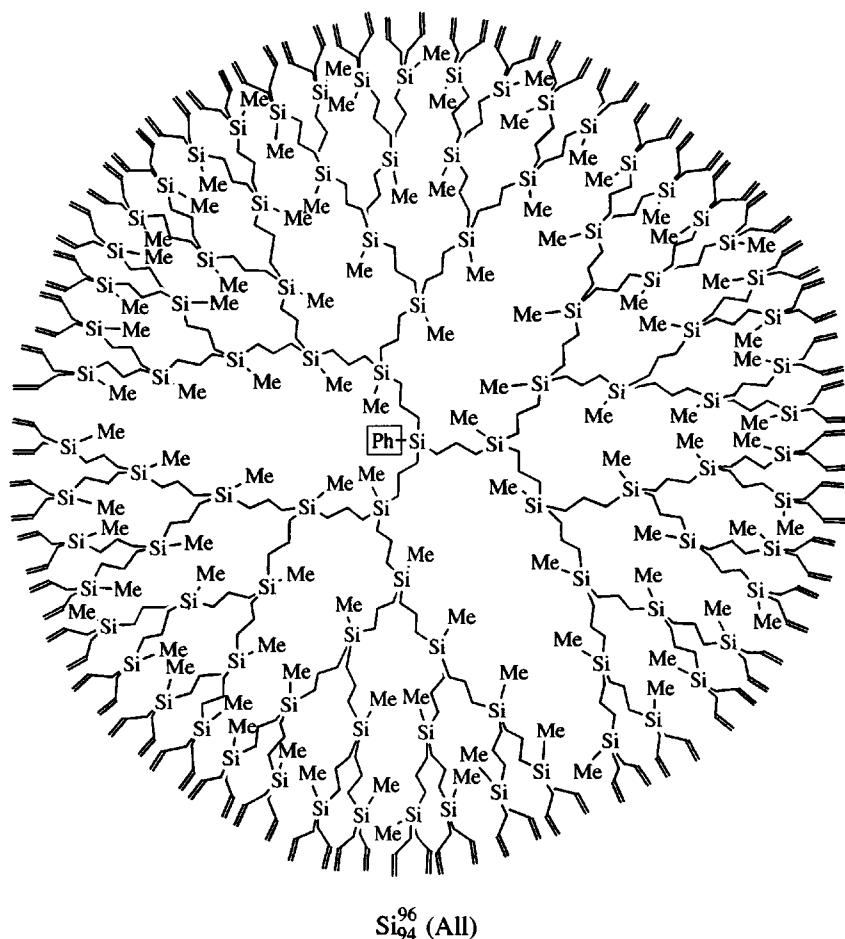
E-mail: ozerin@ispn.ru (Озерин Александр Никифорович).

сионным [6–21], что отражает недостаточность полученной к настоящему времени информации о той или иной конкретной дендримерной системе для ее обобщения на другие системы. Очевидно, что только детальное исследование и сопоставление между собой структуры и свойств различных типов дендримерных макромолекул позволит выявить действительно общие характеристики и свойства, присущие данному классу соединений. В этом отношении привлекательными для исследования объектами, синтез которых хорошо контролируется, являются карбосилановые дендримеры с химически и термически стойкой молекулярной структурой и высокой реакционной способностью функциональных групп [5, 22, 23]. Для получения количественных структурных характеристик дендримерных макромолекул удобными и информативными являются методы малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния (см., например, работу [6]).

Цель настоящей работы – исследование структуры дендримерных карбосилановых макромолекул в растворах этими методами.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

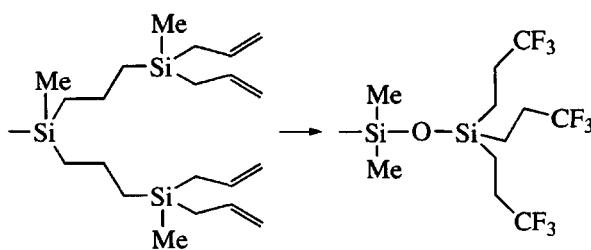
Исследовали структуру регулярных полиаллилкарбосилановых дендримеров  $\text{Si}_{94}^{96}$  (All) (образец Д-5),  $\text{Si}_{190}^{192}$  (All) (Д-6),  $\text{Si}_{382}^{384}$  (All) (Д-7) пятой, шестой и седьмой генерации с  $M = 11971, 23967$  и 48336 соответственно, синтез которых описан в работах [22, 23]. В обозначениях дендримеров верхний индекс – функциональность олигомера, нижний – количество атомов кремния в составе олигомера, в скобках указан вид функциональной группы [24]. Плоскостная проекция структурной формулы одного из дендримеров приведена ниже в качестве примера.



Для экспериментов по локализации пространственного положения концевых групп дендриме-

ра синтезировали дендример Д-6.5 со структурой, промежуточной между шестой и седьмой генера-

цией. По строению он эквивалентен Д-7, в котором протонированная периферийная часть заменена на "помеченную" фторсодержащую в соответствии со следующей схемой:



Синтезированные дендримеры Д-5–Д-7 при нормальных условиях представляли собой прозрачные вязкие жидкости с плотностью 0.910 г/см<sup>3</sup>.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов выполняли на модернизированной малоугловой установке ЮМО по методу времени пролета на высокопоточном импульсном реакторе ИБР-2 ОИЯИ (Дубна) [25]. Модуль вектора рассеяния  $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$  ( $\theta$  – угол дифракции,  $\lambda$  – длина волны излучения) при регистрации интенсивности рассеяния варьировали в диапазоне 0.08–4.0 нм<sup>-1</sup>. Использование ванадиевого стандарта позволяло определять интенсивность нейтронного рассеяния в абсолютных единицах. Обработка кривых рассеяния включала учет эффективности регистрации нейтронов детектором, разрешение установки, поправку на поглощение образцом, фон установки и некогерентное рассеяние. Определение формы и численных значений структурных параметров дендримеров проводили методом аппроксимации экспериментальных кривых рассеяния с помощью соответствующих модельных функций рассеяния, используя известный критерий  $\chi^2$  в качестве критерия значимости модели, что позволяло получать более полную и достоверную информацию по сравнению с классическим методом Гинье [26]. Для проведения измерений растворы дендримеров помещали в кварцевые кюветы. В качестве основных растворителей использовали бензол ( $C_6H_6$ , плотность длины рассеяния нейтронов  $1.178 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ), бензол-d<sub>6</sub> ( $C_6D_6$ ,  $5.441 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ), хлороформ-d ( $CCl_3D$ ,  $3.156 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) и смеси  $C_6D_6-C_6H_6$  разного состава. Плотность длины рассеяния нейтронов для исследуемых дендримеров Д-5–Д-7, рассчитанная для блочного со-

стояния из их структурной формулы, составила –  $0.06 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Плотность длины рассеяния тепловых нейтронов  $\rho$  рассчитывали из соотношения

$$\rho = \left( \sum_i b_i \right) / V,$$

где  $\sum_i b_i$  – сумма длин рассеяния всех атомов (см),

составляющих молекулу растворителя или макромолекулу дендримера,  $V$  – суммарный объем этих атомов (см<sup>3</sup>). Значения  $b_i$  взяты из работы [27].

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния определяли на дифрактометре КРМ-1 со щелевой схемой коллимации первичного пучка ( $CuK_\alpha$ -излучение с длиной волны 0.1542 нм, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор). Для рентгенографических измерений использовали растворы дендримеров в толуоле ( $C_6H_5CH_3$ ), помещенные в стеклянные капилляры. Измеряли зависимость интенсивности рассеяния от модуля вектора рассеяния  $Q$  в диапазоне значений  $Q = 0.07$ –4.26 нм<sup>-1</sup>. Предварительную обработку исходных кривых рассеяния (сглаживание, поправка на поглощение образцом, учет паразитного рассеяния и рассеяния буфером), а также внесение поправок на щелевую коллимацию и окончательный расчет интенсивности малоуглового рассеяния  $I(Q)$  проводили с помощью комплекса программ SYRENA [27].

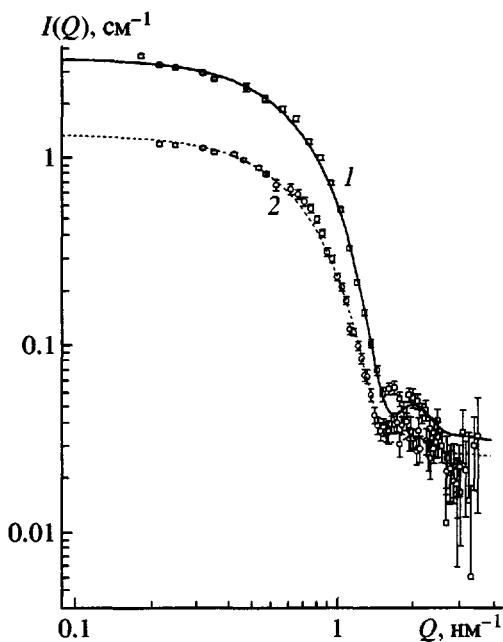
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворы дендримеров представляют собой систему произвольно ориентированных монодисперсных объектов, для которых интенсивность когерентного рассеяния  $I(Q)$  описывается соотношением вида [27]

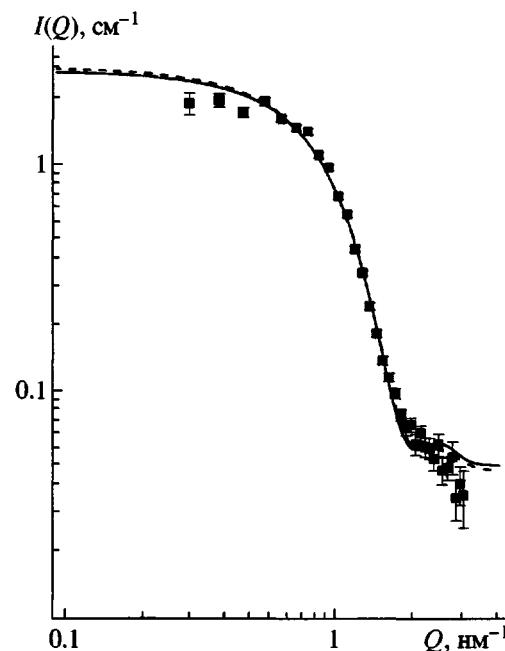
$$I(Q) = NI_0(Q)S(Q), \quad (1)$$

где  $N$  – количество рассеивающих частиц в единице объема,  $I_0(Q)$  – интенсивность рассеяния индивидуальной частицей в бесконечно разбавленном растворе (форм-фактор),  $S(Q)$  – структурный фактор, учитывающий межчастичную интерференцию.

В предельном случае при  $Q \rightarrow 0$  соотношение (1) для разбавленных растворов в отсутствии



**Рис. 1.** Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для растворов Д-7 в  $C_6D_6$  (1) и в  $CCl_3D$  (2). Сплошная и штриховая линии – аппроксимирующие зависимости, соответствующие рассеянию на однородной частице шаровой формы. Концентрация частиц  $c = 4$  мас. %.



**Рис. 2.** Аппроксимация кривой малоуглового рассеяния нейтронов для раствора Д-6 в  $C_6D_6$  модельными кривыми рассеяния на однородных частицах. Сплошная линия – рассеяние на шаре; штриховая – рассеяние на вытянутом эллипсоиде.  $c = 4$  мас. %.

вие межчастичной интерференции приобретает вид [27]

$$\begin{aligned} I(0) &= NI_0(0) = N(\rho_d - \rho_s)^2 V_p^2 = \\ &= \phi(\rho_d - \rho_s)^2 V_p \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $\phi$  – объемная доля дендримеров в растворе,  $\rho_d$  и  $\rho_s$  – плотность длины рассеяния нейтронов (метод малоуглового рассеяния нейтронов) или электронная плотность (метод малоуглового рентгеновского рассеяния) дендримера и растворителя соответственно,  $V_p$  – парциальный объем дендримера в растворе.

Форма и размеры дендримеров в растворе могут определяться как структурой дендримеров, так и динамикой их взаимодействия с молекулами растворителя. Для оценки влияния полярности растворителя на численные значения структурных характеристик дендримеров, найденных из экспериментов по малоугловому рассеянию, были выполнены измерения кривых малоуглового рассеяния нейтронов для разбавленных растворов образцов Д-5–Д-7 в  $C_6D_6$  и  $CCl_3D$ , для кото-

рых значения относительной диэлектрической проницаемости составляют 2.28 и 4.89.

На рис. 1 в качестве примера представлены кривые малоуглового рассеяния нейтронов для разбавленных растворов образца Д-7 в  $C_6D_6$  и  $CCl_3D$  с концентрацией  $c = 4$  мас. %.

Результаты аппроксимации экспериментальных кривых малоуглового рассеяния нейтронов модельными кривыми рассеяния на однородных глобулярных частицах простой формы (шар, вытянутый эллипсоид) приведены в табл. 1. Видно, что тип растворителя не оказывает существенного влияния на определяемые из кривых рассеяния параметры той или иной модели рассеивающей частицы.

К сожалению, провести уточнение и однозначный выбор формы рассеивающих частиц для всей представленной в табл. 1 серии объектов измерений, включая дендримеры старших генераций, не представлялось возможным. На рис. 2 приведены данные малоуглового рассеяния нейтронов для разбавленного раствора образца Д-6 в  $C_6D_6$  и результаты их аппроксимации модельными кривыми рассеяния на однородных частицах в форме

**Таблица 1.** Размеры дендримеров в растворах для моделей частиц различной формы

Образец	Растворитель	Концентрация, мас. %	Параметры моделей			$\chi^2$
			$R$ , нм	$a = b$ , нм	$c$ , нм	
Д-7	$C_6D_6$	4	2.9	2.8	3.1	$\frac{3.1}{3.2}$
	$CCl_3D$	4	2.9	2.9	2.9	$\frac{1.7}{1.7}$
	$C_6D_6$	2	2.9	2.6	4.0	$\frac{12.8}{8.2}$
	$C_6D_6 : C_6H_6$ (3 : 1)	2	2.9	2.7	3.3	$\frac{3.1}{3.1}$
Д-6	$C_6D_6$	4	2.4	2.2	3.0	$\frac{4.4}{4.2}$
	$CCl_3D$	4	2.4	2.4	2.4	$\frac{1.5}{1.6}$
	$C_6D_6$	2	2.5	2.2	3.2	$\frac{7.0}{5.7}$
	$C_6D_6 : C_6H_6$ (3 : 1)	2	2.3	1.9	3.4	$\frac{6.9}{5.6}$
Д-5	$C_6D_6$	0	2.5	2.2	3.2	$\frac{1.3}{0.9}$
	$CCl_3D$	4	2.0	2.0	2.1	$\frac{1.5}{1.5}$
	$C_6D_6$	2	2.0	1.8	2.6	$\frac{3.3}{2.7}$
Д-6.5	$C_6H_5CH_3 : CD_3COCD_3$ (9 : 1)	0.5	2.7*	—	—	1.2

Примечание.  $R$  – радиус однородного шара;  $a, b, c$  – полуоси однородного эллипсоида. В числителе даны значения критерия  $\chi^2$  для шаровой модели, в знаменателе – для эллиптической.

\*  $R = R_1 = R_2$  – радиусы неоднородной частицы в модели “ядро ( $R_1, \rho_1$ )-оболочка ( $R_2, \rho_2$ )” с плотностями  $\rho_1 = \rho_2$ .

шара и вытянутого эллипсоида. Очевидно, что наблюдаемые различия между двумя моделями несущественны. По этой причине любая из них, например модель частицы шаровой формы, может быть выбрана в качестве основной, адекватно описывающей данные малоуглового рассеяния нейтронов и согласованной с ошибкой эксперимента. Отметим, что для надежного уточнения формы частиц необходимо выполнить регистрацию малоуглового рассеяния нейтронов при значениях параметра  $Q$ , существенно превосходящих возможности эксперимента.

Такая же степень детализации модели рассеивающей частицы была достигнута и при использовании дополняющего малоугловое рассеяние нейтронов метода малоуглового рентгеновского рассеяния. На рис. 3 приведена серия кривых малоуглового рентгеновского рассеяния для растворов Д-7 в  $C_6H_5CH_3$  при различных концентрациях. Известная процедура [27, стр. 62, 162] позволяет в этом случае провести экстраполяцию кривой рассеяния на бесконечно разбавленную систему с целью полного исключения влияния структурного фактора. Радиус инерции индивидуального дендримера  $R_g$ , рассчитанный из экстраполированной кривой малоуглового рентгеновского рассеяния, составил 2.3 нм, что для модели однородного шара отвечает радиусу частицы  $R = 3.0$  нм. Полученное для образца Д-7 из малоуглового рентгеновского рассеяния значение  $R$  практически совпадает с величиной  $R$ , найденной из данных малоуглового рассеяния нейтронов (табл. 1). Рисунок 4 демонстрирует хорошее согласие экспериментальных кривых малоуглового рентгеновского рассеяния и малоуглового рассеяния нейтронов для Д-7 с теоретической кривой рассеяния на однородном шаре с  $R_g = 2.3$  нм.

Возможная асимметрия рассеивающей частицы (табл. 1) не выходит за пределы так называемого “глобулярного приближения” [27], что позволяет использовать более простую модель частицы в форме шара как вполне адекватную для описания структуры дендримеров. Ранее такая же модель была обоснована и предложена [19] для дендримеров более низкой генерации.

Совокупность полученных результатов показывает, что исследуемые дендримеры в разных растворителях в первом приближении имеют

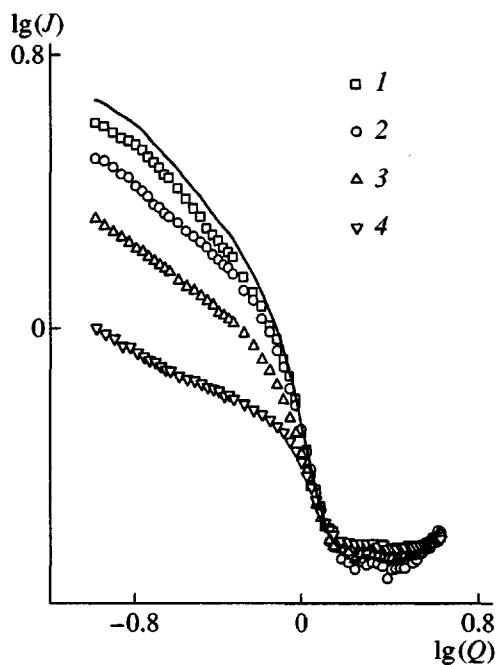


Рис. 3. Малоугловое рентгеновское рассеяние для растворов Д-7 в  $C_6H_5CH_3$ ,  $c = 2.5$  (1), 5 (2), 10 (3) и 20 мас. % (4); сплошная кривая – экстраполяция на бесконечно большое разбавление ( $c = 0$ ). Измерения выполнены при щелевой схеме коллимации первичного пучка.

форму глобулярной частицы и однотипный характер распределения массы в пределах частицы.

При интерпретации результатов малоуглового рассеяния нейтронов и малоуглового рентгеновского рассеяния в качестве априорной модели была использована модель однородной рассеивающей частицы, для которой выполняется условие постоянства плотности в любой ее части. Данное предположение нуждается в экспериментальном подтверждении.

На рис. 5 представлены радиусы инерции  $R_g$ , рассчитанные из кривых малоуглового рассеяния нейтронов для растворов Д-5–Д-7 при различных значениях плотности длины рассеяния  $\rho$  растворителя (смеси  $C_6D_6/C_6H_6$ ). Средние значения  $R_g$ , найденные из рис. 5, составили 1.4, 1.9 и 2.3 нм для образцов Д-5, Д-6 и Д-7 соответственно. Наблюдаемое при вариации плотности длины рассеяния растворителя постоянство значений  $R_g$  хорошо согласуется с моделью однородного распределения плотности внутри частицы [27].

Один из наиболее интересных вопросов при структурных исследованиях дендримеров – зада-

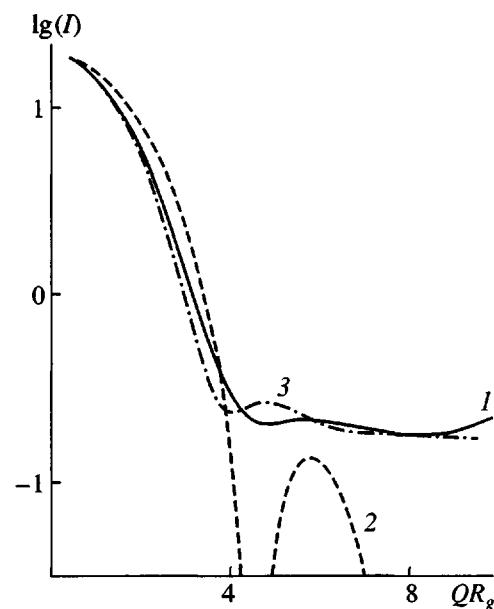


Рис. 4. Рассеяние от образца Д-7 в координатах  $\lg(I)-QR_g$ : 1 – кривая малоуглового рентгеновского рассеяния при  $c = 0$ ; 2 – теоретическая кривая рассеяния на однородной шаровой частице с  $R_g = 2.3$  нм; 3 – малоугловое рассеяние нейтронов при  $c = 4$  мас. %, аппроксимированное кривой рассеяния на однородном шаре.

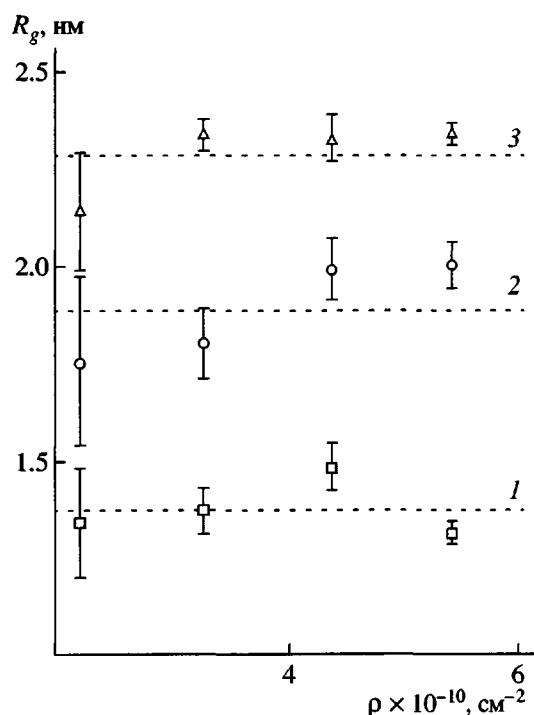
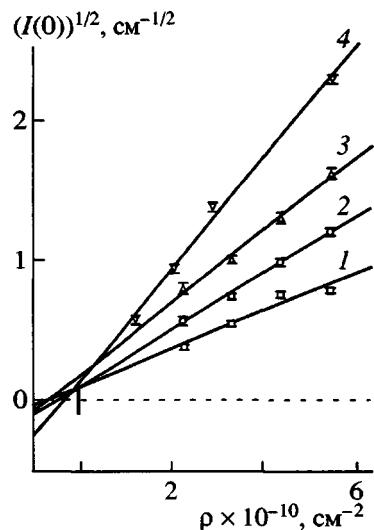


Рис. 5. Радиус инерции  $R_g$  рассеивающих частиц в растворах ( $c = 4$  мас. %) Д-5 (1), Д-6 (2) и Д-7 (3) в зависимости от плотности длины рассеяния нейтронов растворителя  $\rho$ .



**Рис. 6.** Малоугловое рассеяние нейтронов для растворов Д-5 (1), Д-6 (2) и Д-7 (3, 4) при вариации контраста – изменении плотности длины рассеяния нейтронов растворителя  $\rho$ .  $c = 2$  (1–3) и 4 мас. % (4).

ча об определении степени проникновения молекул растворителя внутрь объема, занимаемого дендримерной макромолекулой. Решение этой задачи связано с проблемой надежного определения численного значения парциального объема  $V_p$  полимера в растворе. Для этого можно использовать два подхода, основанных на применении соотношения (2). Оба они требуют измерения интенсивности рассеяния в абсолютных единицах, что при исследовании аллилкарбосилановых дендримеров впервые реализовано в данной работе.

В первом подходе, который носит название “метод вариации контраста” и широко используется в методе малоуглового рассеяния нейтронов, определяется интенсивность  $I(0)$  рассеяния при нулевом угле (см. соотношение (2)) для растворов известной концентрации при вариации контраста, т.е. величины  $(\rho_d - \rho_s)$ . Наклон соответствующих прямых, представленных в координатах  $(I(0))^{1/2}$ – $\rho_s$ , позволяет рассчитать величину  $V_p$ , а выполнение условия  $I(0) = 0$  при  $\rho_d = \rho_s$  (полная прозрачность рассеивающей системы) дает возможность определить плотность длины рассеяния нейтронов дендримера в растворе.

На рис. 6 представлены результаты применения метода вариации контраста (контраст варьировали, изменения состав смеси  $C_6D_6$ – $C_6H_6$ ). Усреднение по всем четырем линейным зависимостям дает значение  $\rho_d = (-0.5 \pm 0.3) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , что с

точностью экспериментальной ошибки практически совпадает с величиной  $\rho_d = -0.06 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , рассчитанной выше для дендримеров в блочном состоянии.

Таким образом, метод вариации контраста показывает, что молекулы дендримеров в растворах не содержат закрытых внутренних полостей, не доступных растворителю, наличие которых приводило бы к существенному отклонению определяемой величины  $\rho_d$  от значения, рассчитанного для блочного состояния дендримеров.

Применение метода вариации контраста для определения параметра  $V_p$  оказалось, однако, не столь эффективным. Рассчитанные из данных рис. 6 величины  $V_p$  имели заниженные значения. Соответствующие им значения плотности дендримеров,  $\rho_v = 1.3$ – $1.5 \text{ г}/\text{см}^3$ , существенно превышали плотность дендримеров в блоке ( $0.91 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Единственное возможное объяснение наблюдаемого расхождения в численных значениях  $V_p$  состоит в наличии межчастичной интерференции и соответственно в необходимости учета структурного фактора при вычислениях  $V_p$  даже при значительном разбавлении системы. Отметим, что сам по себе факт структурного упорядочения при столь малых концентрациях дендримеров в растворе не является тривиальным и требует введения в рассмотрение некоторого дальнодействующего потенциала межмолекулярного взаимодействия. Более подробное обсуждение этого результата выходит за рамки данной работы и будет выполнено в дальнейшем.

Вторая возможность нахождения параметра  $V_p$  из данных малоуглового рассеяния нейтронов заключается в прямом расчете  $V_p$  из абсолютных значений  $I(0)$  по соотношению (2) при условии полного исключения влияния структурного фактора. Для этого по той же процедуре, что и в методе малоуглового рентгеновского рассеяния, экстраполировали кривую рассеяния раствора дендримера на бесконечно большое разбавление. Для повышения достоверности расчетов использовали самый “контрастный” из используемых в работе растворителей –  $C_6D_6$ . Соответствующие нормированные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для образца Д-6 представлены на рис. 7. Результаты аппроксимации кривой, экстраполированной на бесконечное разбавление модельными кривыми рассеяния, даны в табл. 1 (Д-6,  $c = 0$ ). Радиус

инерции  $R_g$ , рассчитанный для Д-6 из экстраполированной кривой малоуглового рассеяния нейтронов, составил 1.9 нм.

В табл. 2 приведены дополнительные структурные характеристики дендримера Д-6 в растворе, рассчитанные из экстраполированной кривой малоуглового рассеяния нейтронов и соотношения (2). Обращает на себя внимание то, что значения плотности дендримера, соответствующие найденным из соотношения (2) величинам параметра  $V_p$  ( $\rho_v = 1.0-1.1 \text{ г}/\text{см}^3$ ), существенно ближе к плотности дендримеров в блоке ( $0.91 \text{ г}/\text{см}^3$ ), чем приведенные выше значения  $\rho_v$ , полученные при применении метода вариации контраста (без учета влияния межчастичной интерференции).

Результаты выполненного исследования, включая вывод о том, что значительная часть всего эффективного объема дендримера (30–40%) оказывается доступной для проникновения растворителя (табл. 2), имеют большое значение для развития работ по функционализации дендримерных молекулярных структур.

В этой связи не менее важным представляется вопрос о пространственной локализации концевых групп в структуре дендримера. Прямые экспериментальные исследования в этой области на сегодняшний день представлены единственной работой [28], в которой методом малоуглового рассеяния нейтронов для растворов дендримеров типа Starburst® (PAMAM-OH) установлено, что концевые группы дендримера и примерно половина всех его мономерных звеньев расположены вблизи поверхности макромолекулы. С целью проверки общности полученного в работе [28] результата для дендримеров другой химической структуры в данной работе исследовали рассеяние от дендримера Д-6.5 с “меченными” концами.

Переход к фторсодержащим концевым группам в структуре дендримера в соответствии с приведенной выше схемой давал 288 концевых групп  $\text{CF}_3$ , молекулярная масса которых составляет 19872 атомных единиц, что сопоставимо с молекулярными массами Д-6 и Д-7 (23967 и 48336 соответственно). Для проведения эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов образцом Д-6.5 был подобран специальный растворитель (смесь  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 : \text{CD}_3\text{COCD}_3 = 9 : 1$ ), плотность длины рассеяния которого равнялась таковой для концевых групп  $\text{CF}_3$ . В этом случае концевые групп-

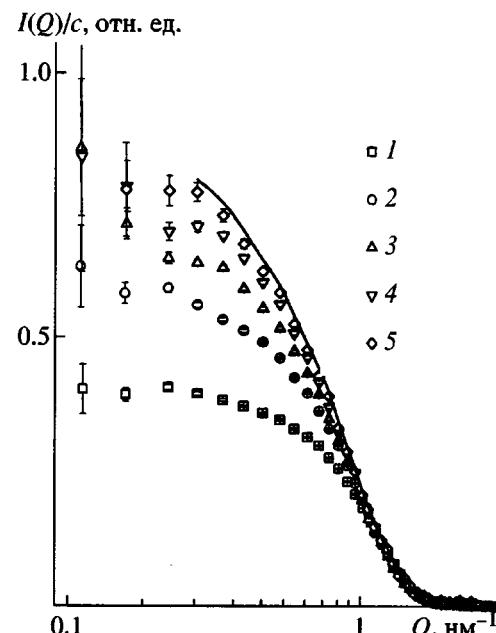


Рис. 7. Малоугловое рассеяние нейтронов растворами Д-6 в  $\text{C}_6\text{D}_6$ .  $c = 8$  (1), 4 (2), 2 (3), 1 (4) и 0.5 мас. % (5). Сплошная кривая – экстраполяция на бесконечно большое разбавление ( $c = 0$ ).

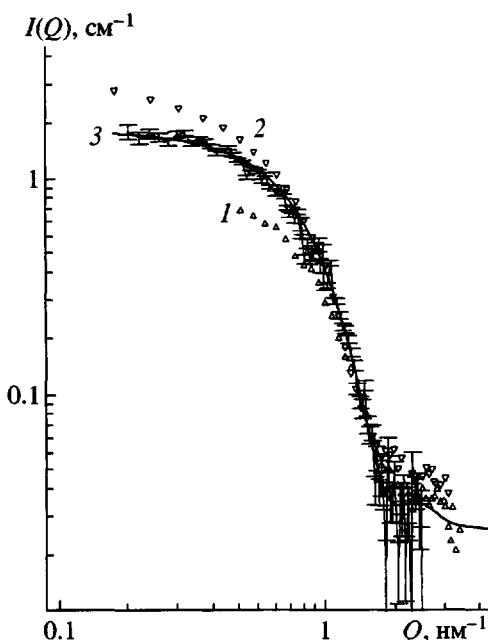
пы становились “невидимыми” в картине рассеяния. Если бы концевые группы находились во внутренней части дендримера, исключение их вклада из рассеяния приводило бы к резкому увеличению регистрируемого радиуса инерции, отражающего характер распределения плотности рассеяния относительно центра структуры.

Результаты выполненных измерений представлены на рис. 8 и в табл. 1. Видно, что радиус дендримера Д-6.5 (2.7 нм), определенный методом апп-

Таблица 2. Структурные характеристики дендримера Д-6 в растворе

Форма однородной модельной частицы	$I(0)/c, \text{ см}^{-1}$	$V_p, \text{ нм}^3$	$V_0, \text{ нм}^3$	$\Phi_s/\Phi_0$	$\rho_v, \text{ г}/\text{см}^3$
Шар	0.874	37.0	61.6	0.40	1.0
Эллипсоид	0.818	35.5	62.0	0.43	1.1

Примечание.  $I(0)/c$  – интенсивность рассеяния при нулевом угле для экстраполированной кривой малоуглового рассеяния нейтронов;  $V_0 = (4/3)\pi R^3$  (шар) и  $(4/3)\pi abc$  (эллипсоид) – эффективный объем дендримера;  $\Phi_s/\Phi_0 = (V_0 - V_p)/V_0$  – объемная доля растворителя в объеме дендримера;  $\rho_v$  – плотность дендримера, соответствующая значению  $V_p$ .



**Рис. 8.** Малоугловое рассеяние нейтронов растворами Д-6 (1), Д-7 (2) в  $C_6D_6$  и Д-6.5 (3) в смеси  $C_6D_5CD_3 : CD_3COCD_3 = 9 : 1$ .  $c = 0.5$  (1) и 2 мас. % (2, 3).

роксимации кривой рассеяния для Д-6.5 модельной кривой рассеяния на неоднородной частице со структурой типа ядро-оболочка, находится между значениями радиусов дендримеров Д-6 и Д-7; это однозначно указывает на локализацию концевых групп Д-6.5 в поверхностном слое дендримера.

Таким образом, в настоящей работе методами малоуглового рассеяния нейтронов и малоуглового рентгеновского рассеяния изучена структура аллилкарбосилановых дендримеров пятой, шестой и седьмой генераций в растворах. Показано, что малоугловое рассеяние дендримеров хорошо моделируется рассеянием от однородных глобулярных частиц. Методом вариации контраста малоуглового рассеяния нейтронов установлено, что молекулы дендримеров в растворах не содержат закрытых внутренних полостей, не доступных растворителю. Из интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов, измеренной в абсолютных единицах, определен парциальный объем дендримера в растворе и рассчитана объемная доля (30–40%) открытых внутренних полостей в эффективном объеме дендримера, доступных растворителю. Показано, что концевые группы дендримеров локализованы в его поверхностном слое.

Полученные результаты имеют важное значение для развития работ по функционализации дендримерных молекулярных структур.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Dvornik P.R. // *Polymeric Materials Encyclopedia* / Ed. by Salamone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996.
2. Narayanan V.V., Newcome G.R. // *Top. Cur. Chem.* 1998. № 197. P. 19.
3. Matthews O.A., Shipway A.N., Stoddart J.F. // *Prog. Polym. Sci.* 1998. V. 1. № 1. P. 23.
4. Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. // *Chem. Rev.* 1999. № 7. P. 1665.
5. Музагаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
6. Ozerin A.N. // *Macromol. Symp.* 2001. № 174. P. 93.
7. Tomalia D.A., Durst H.D. // *Top. Cur. Chem.* 1993. № 165. P. 193.
8. Mansfield M.L., Klushin L.I. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 16. P. 4262.
9. Welch P., Muthukumar M. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5892.
10. Jansen J.F.G.A., Meijer E.W., de Brabander-van den Berg E.M.M. // *Macromol. Symp.* 1996. № 102. P. 27.
11. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 15. P. 5142.
12. Gröhn F., Bauer B.J., Akpalu Y.A., Jackson C.L., Amis E.J. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 16. P. 6042.
13. Mansfield M.L. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 9. P. 1827.
14. Murat M., Grest G.S. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 4. P. 1278.
15. Boris D., Rubinstein M. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 22. P. 7251.
16. Elsharke M., Atallah A.S., Santos S., Grigoras S. // *Comp. Theor. Polym. Sci.* 2000. V. 10. P. 21.
17. Prosa T.J., Bauer B.J., Amis E.J., Tomalia D.A., Scherrenberg R. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1997. V. 35. № 17. P. 2913.
18. Scherrenberg R., Coussens B., van Vliet P., Edourad G., Brackman J., de Brabander E., Mortensen K. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 2. P. 456.

19. Ребров А.В., Фадеев М.А., Озерин А.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 2. С. 224.
20. Pötschke D., Ballauff M., Linder P., Fischer M., Vögtle F. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4079.
21. Nisato G., Ivkov R., Amis E.J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 18. P. 5895.
22. Поляков Д.К., Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Василенко Н.Г., Музрафов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1421.
23. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музрафов А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.
24. Музрафов А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
25. Ostanevich Yu.M. // Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1988. V. 15. P. 91.
26. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-rays. New York: Wiley, 1955.
27. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
28. Topp A., Bauer B.J., Klimash J.W., Spindler R., Tomalia D.A., Amis E.J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 7726.

## SANS and SAXS Study of the Structure of Organosilicon Dendrimers in Solutions

**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. Gordelii\*\*\*\*, A. M. Muzafov\*\*, and A. N. Ozerin\*\***

\*Joint Institute for Nuclear Research,  
ul. Zholio-Kyuri 6, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

\*\*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

\*\*\*Center of Biophysics and Physical Chemistry of Supramolecular Structures, Moscow Institute of Physics and Technology,  
Institutskii per. 9, Dolgoprudnyi, Moscow oblast, 141700 Russia

\*\*\*\*Institute of Structural Biology, Juelich Research Center,  
52425 Juelich, FRG

**Abstract**—The structure of allylcarbosilane dendrimers of the fifth, sixth, and seventh generations in solutions was studied by SANS and SAXS methods. It was shown that small-angle scattering profiles of dendrimers can be accurately modeled by scattering from uniform globular particles. Using SANS contrast variation method, it was demonstrated that dendrimer molecules in solutions do not contain closed inner cavities inaccessible to the solvent. Based on the intensity of small-angle neutron scattering measured in absolute units, the partial volume of the dendrimer in solution was determined and the volume fraction (30–40%) of open inner cavities in the efficient dendrimer volume accessible to the solvent was calculated. It was discovered that the end groups of dendrimers are localized in their surface layer.