

УДК 541.64:539.199:543.25

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛАХ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА¹

© 2002 г. М. А. Крыкин*, А. М. Вассерман**, М. В. Мотякин**,
О. Б. Горбацевич*, А. Н. Озерин*

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

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 31.10.2001 г.
Принята в печать 11.02.2002 г.

Методом спинового зонда изучена подвижность стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксила, введенного в кремнийорганические макромолекулы дендритного строения. В блочном состоянии исследованы регулярные поликарбосилановые дендримеры разных генераций, их нерегулярный сверхразветвленный аналог и регулярный поликарбосилоксановый дендример четвертой генерации. Показано, что увеличение ММ поликарбосилановых дендримеров регулярного строения сопровождается скачкообразным уменьшением вращательной подвижности введенного в них спинового зонда при переходе от третьей к четвертой генерации, что отражает появление кооперативных мод в спектре молекулярных движений дендримеров. Для области температур $-60\dots+30^\circ\text{C}$ установлена корреляция между изменением подвижности введенного в дендритные макромолекулы спинового зонда и коэффициентами проницаемости простых газов (O_2 , CO_2) через них. Полученный результат важен для выработки принципов построения “переключающих” функциональных структур на основе дендритных макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность использования полимеров дендритного строения в качестве основы для функциональных полимерных материалов обусловлена их специфическим пространственным строением и комплексом необычных для высокомолекулярных соединений физико-химических свойств [1, 2].

Перспектива использования дендритных макромолекул в качестве неких функциональных элементов базируется как на исследованиях их пространственной структуры [3], так и на изучении специфики движения в них молекулярных фрагментов [4].

Известно, что радиоспектроскопические методы являются информативными экспериментальными методами исследования молекулярной динами-

ки полимеров. Например, метод спинового зонда (стабильные нитроксильные радикалы) был использован для изучения межмолекулярных взаимодействий в многокомпонентных водных растворах, содержащих дендритные и биологически макромолекулы, такие как протеины и ДНК [5] что представляет интерес с точки зрения разработки новых биотехнологических приемов и подходов.

Вместе с тем, возможности применения метода спинового зонда для изучения молекулярной подвижности в макромолекулах дендритного строения, особенно в их блочном состоянии, до настоящего времени в полной мере не использованы, о чем свидетельствует отсутствие публикаций на эту тему в научной литературе.

Цель настоящей работы – изучение молекулярной подвижности в дендритных кремнийорганических макромолекулах методом спинового зонда.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33383а).

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

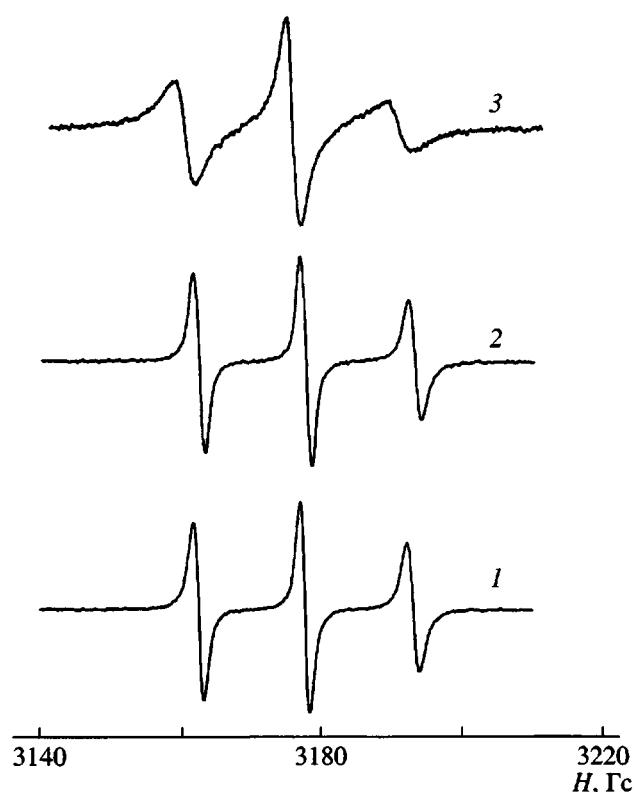


Рис. 1. Спектры ЭПР спинового зонда в образцах ДКС-2 (1), ДКС-3 (2) и ДКС-4 (3) при -25°C (1, 2) и -30°C (3).

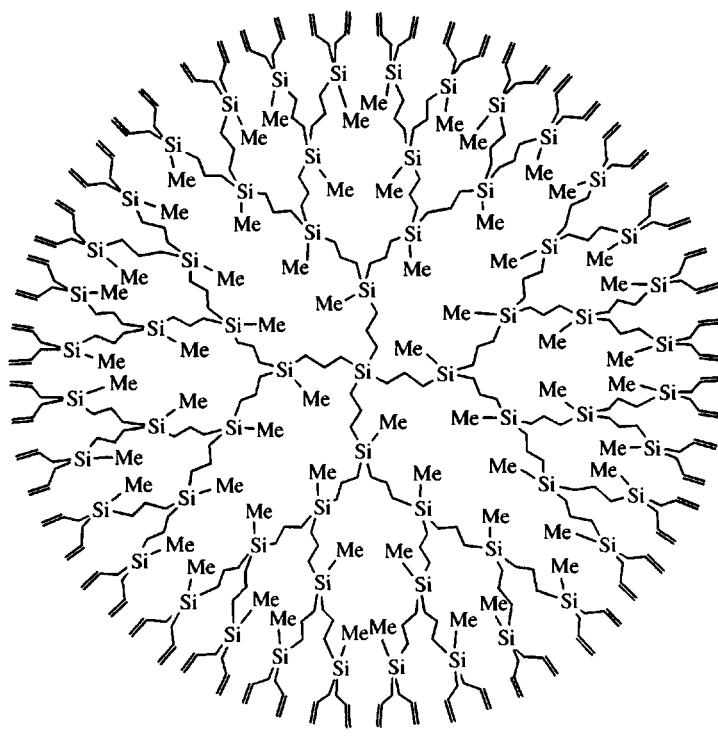
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования молекулярной подвижности в кремнийорганических дендритных макромолекулах радиоспектроскопическим методом выбрали образцы с различным химическим строением.

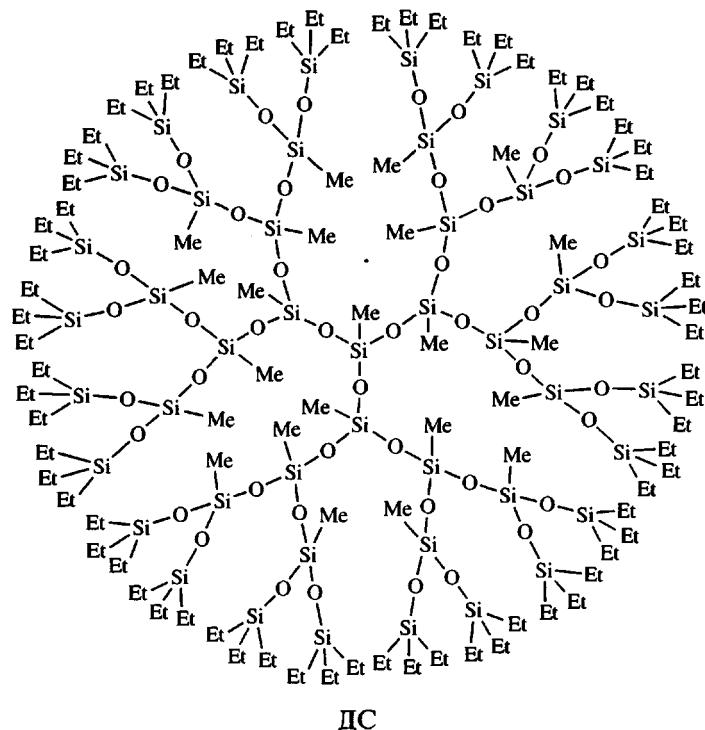
Группа карбосиленовых олигомеров включала регулярные полиаллилкарбосиленовые дендримеры Si_{13}^{16} (All) (ДКС-2), Si_{29}^{32} (All) (ДКС-3), Si_{61}^{64} (All) (ДКС-4) второй, третьей и четвертой генерации с $M = 1704, 3720$ и 7752 соответственно, описанные ранее в работе [6]. В обозначениях дендримеров верхний индекс – функциональность олигомера, нижний – количество атомов кремния в составе олигомера, в скобках указан вид функциональной группы [7]. Для сравнения в состав этой группы в качестве нерегулярного аналога выбранных дендримеров включили образец сверхразветвленного полиметил(аллил)карбосиленана дендритного строения общей формулы $\{[-\text{Si}(\text{Me})-]_m[-\text{Si}(\text{Me})\text{All}-]_n[-\text{Si}(\text{Me})\text{All}_2-]\}_m$ (СКС) со средним значением $M = 1.2 \times 10^4$ [8].

Силоксановые олигомеры представлены регулярным полиметилсиллесквиоксановым дендримером Si_{46}^{72} (Et) (ДС) с $M = 4435$, описанным ранее в работах [3, 7].

Плоскостные проекции структурных формул ДКС-4 и ДС приведены ниже.



ДКС-4



Все синтезированные олигомеры при нормальных условиях представляли собой прозрачные вязкие жидкости.

Выбранные полимерные объекты исследовали методом спинового зонда. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил (ТЕМПО), который вводили в полимер из газовой фазы. Концентрация зонда, определенная методом ЭПР, не превышала 10^{-4} моль/л для всех образцов.

Вращательную подвижность зонда определяли методом ЭПР на спектрометре "Radiopan SEX-2544" (Х-диапазон). Температуру образцов варьировали от -60 до $+30^{\circ}\text{C}$. В качестве примера на рис. 1 представлены экспериментальные спектры ЭПР спинового зонда в образцах первой группы при разных температурах. Поскольку экспериментальные спектры ЭПР спинового зонда имели форму симметричного триплета, процедура вычисления его вращательной подвижности не вызывала затруднений.

Для характеристики вращательной подвижности зонда v использовали величину, обратную характерному времени корреляции его вращения τ_c , так что $v = (\tau_c)^{-1}$. В предположении об изотропном характере вращения радикала зонда значе-

ние τ_c определяли в соответствии с известным соотношением [9, 10]

$$\tau_c = 6.65 \times 10^{-10} \Delta H_{(+1)} \left(\sqrt{\frac{I_{(+1)}}{I_{(-1)}}} - 1 \right),$$

где τ_c – время корреляции (с), $\Delta H_{(+1)}$ – ширина компоненты спектра в слабом поле (Гц), $I_{(+1)}$ и $I_{(-1)}$ – интенсивность спектра в слабом и сильном полях соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости времени корреляции τ_c вращения спинового зонда, введенного в поликарбосилановые дендримеры различных генераций ДКС-2 – ДКС-4 и в образцы СКС и ДС, приведены на рис. 2. Все исследованные в настоящей работе температурные зависимости подвижности спинового зонда имели аррениусский характер.

Для поликарбосилановых дендримеров малых номеров генераций (ДКС-2, ДКС-3) зависимости $\tau_c(T)$ совпадают. Однако при переходе от третьей к четвертой генерации подвижность зонда $v = 1/\tau_c$ резко уменьшается. При этом меняются не только абсолютные значения подвижности, но и характер ее температурной зависимости, в частности, кажущаяся энергия активации E . Рассчитанные значения E для образцов ДКС-2 и ДКС-3

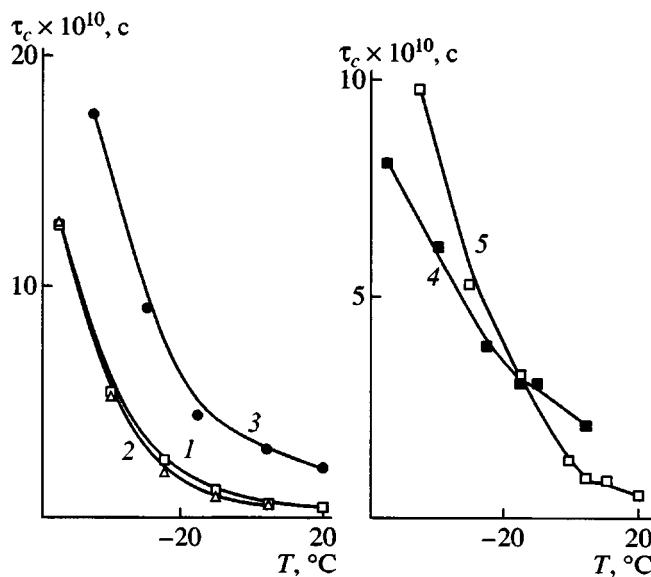


Рис. 2. Зависимость времени корреляции τ_c вращения спинового зонда от температуры для ДКС-2 (1), ДКС-3 (2), ДКС-4 (3), ДС (4) и СКС (5).

составили 30 кДж/моль, а для образца ДКС-4 17 кДж/моль.

Данный результат хорошо согласуется с полученными ранее методом флуоресцентной спектроскопии экспериментальными данными [11] о резком уменьшении коэффициента диффузии тушителя (диметиланилин) флуоресцентных меток (пиренил), введенных в центр поликарбосилановых дендримеров, при переходе от третьей к четвертой генерации. Наблюдавшееся в работе [11] скачкообразное уменьшение коэффициента диффузии тушителя является “трансляционным” аналогом эффекта изменения вращательной подвижности спинового зонда.

Подобное поведение зонда нельзя объяснить возможным уплотнением дендримера при переходе от начальных к более высоким генерациям, поскольку макроплотность образцов ДКС-2–ДКС-4 ($0.907 \text{ г}/\text{см}^3$) остается неизменной при увеличении номера генерации [12]. Более вероятно, что изменение подвижности спинового зонда отражает изменение спектра молекулярных движений дендримерных макромолекул с ростом номера генерации.

Действительно, именно при переходе от третьей к четвертой генерации дендримеров их температура стеклования, как правило, перестает зависеть от ММ [12], а сами дендримеры приобретают форму плотных макромолекул-частиц [3] с малой величиной относительной флуктуации объема. Это означает, что кооперативные моды в спектре

молекулярных движений дендримеров становятся преобладающими. Спектр быстрых молекулярных движений (времена корреляции 10^{-11} – 10^{-8} с) для дендримеров высоких генераций разделяется [13] на быстрое движение концевых молекулярных фрагментов на поверхности дендримеров и существенно более медленное движение фрагментов, принадлежащих ядру дендримера. Таким образом, для дендримеров высокой генерации введенный спиновый зонд оказывается “зажатым” сохраняющими свою форму дендримерными макромолекулами, и его подвижность резко уменьшается по сравнению с подвижностью в окружении более мягких дендримерных макромолекул низкой генерации.

К сожалению, выбранный в данной работе способ введения спинового зонда в исследуемые системы не позволяет определить степень проникновения зонда внутрь макромолекулярных структур. Более полная интерпретация полученных результатов могла бы быть получена при изучении аналогичных структур, содержащих химически связанный спиновый зонд (метку), локализованный в центре или на периферии макромолекулы.

Разделение спектра молекулярных движений дендримеров на быстрое движение молекулярных фрагментов на поверхности и медленное движение в центральной части, отражающееся в изменении вращательной подвижности введенного зонда, открывает интересную перспективу создания на их основе высокоселективного материала для транспорта газовых молекул между дендримерными макромолекулами, образованными контактирующими поверхностями, поскольку сами дендримерные макромолекулы не проникают друг в друга [14].

Ранее в работе [15] были изучены транспортные свойства исследуемых в данной работе образцов СКС и ДС. На рис. 3 представлены температурные зависимости отношений коэффициентов проницаемости мембран на основе ДС (P_1) и СКС (P_2) по кислороду и по диоксиду углерода из работы [15], а также отношение вращательных подвижностей зонда v_1/v_2 в ДС (v_1) и СКС (v_2), рассчитанных из данных рис. 2 настоящей работы.

С увеличением температуры отношение P_1/P_2 уменьшается для обоих газов, что обусловлено [15] характером температурных зависимостей коэффициентов диффузии D_1/D_2 молекул этих газов в ДС и СКС. Симбатно изменениям D_1/D_2 изменяется отношение вращательных подвижностей зонда v_1/v_2 в исследуемых образцах, что находит отраже-

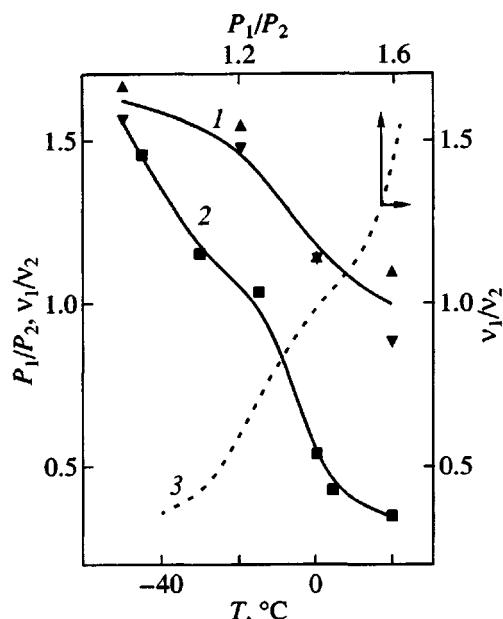


Рис. 3. Температурные зависимости отношений коэффициентов P_1/P_2 проницаемости мембран на основе ДС и СКС по кислороду и диоксиду углерода (1) и отношение вращательных подвижностей зонда v_1/v_2 (2) в ДС (v_1) и СКС (v_2). Значения $v = (\tau_c)^{-1}$ из рис. 2. Кривая 3 отражает корреляцию между изменениями P_1/P_2 (1) и v_1/v_2 (2). Кривые 1–3 аппроксимированы кубическими В-сплайнами.

ние в строгой корреляции между изменением этих величин (рис. 3, кривая 3).

Существование подобной корреляции позволяет предположить, что переход от третьей к четвертой генерации дендримера ДКС, характеризующийся резким уменьшением вращательной подвижности введенного зонда, должен сопровождаться образованием в жидкой мемbrane на основе ДКС селективных каналов для транспорта молекул газов с низкими значениями коэффициентов диффузии. Ожидаемое при этом падение коэффициента проницаемости можно скомпенсировать увеличением коэффициента растворимости молекул газов в поверхностных слоях дендримеров, выполнив соответствующую химическую модификацию концевых функциональных групп с помощью хорошо отработанных синтетических приемов [2]. Дополнительную возможность регулирования транспортных свойств такой системы открывает способность дендримеров изменять свою форму под действием приложенных напряжений [14].

Полученные результаты важны для выработки принципов построения управляемых “переключающих” функциональных структур на основе дендритных макромолекул.

Авторы выражают благодарность А.М. Музарову за предоставленные для исследований образцы полимеров и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dvornic P.R., Tomalia D.A. // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 1996. № 1. С. 221.
2. Музаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
3. Ребров А.В., Фадеев М.А., Озерин А.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 2. С. 224.
4. Перов Н.С., Мартиросов В.А., Грищенко О.Т., Аульев В.А., Никольский О.Г., Озерин А.Н. // Докл. РАН. 2000. Т. 372. № 1. С. 56.
5. Ottaviani M.F., Sacchi B., Turro N.J., Chen W., Jockusch S., Tomalia D.A. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 7. P. 2275.
6. Василенко Н.Г., Гетманова Е.В., Мякушев В.Д., Ребров Е.А., Меллер М., Музаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1449.
7. Музаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
8. Музаров А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 1867.
9. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. С. 49.
10. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. С. 8.
11. Красовский В.Г., Садовский Н.А., Горбацевич О.Б., Музаров А.М., Мякушев В.Д., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Стрелкова Т.В. Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 714.
12. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Музаров А.М., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1302.
13. Meltzer A.D., Tirrell D.A., Jones A.A., Inglefield P.T., Hedstrand D.M., Tomalia D.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4541.
14. Фадеев М.А., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 641.
15. Синевич Е.А., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1893.

Molecular Mobility in Organosilicon Dendritic Macromolecules Studied by the Spin Probe Technique

M. A. Krykin*, A. M. Wasserman**, M. V. Motyakin**, O. B. Gorbachevich*, and A. N. Ozerin*

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

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The mobility of stable nitroxyl radicals 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy introduced into dendritic macromolecules was studied by the spin probe technique. Regular polycarbosilane dendrimers of various generations, their irregular hyperbranched analog, and a regular polycarbosilane dendrimer of the fourth generation in the block state were examined. It was shown that an increase in the molecular mass of regular polycarbosilane dendrimers is accompanied by a stepwise reduction in the rotational mobility of spin probes introduced into these polymers on passing from the third to fourth generation, thereby reflecting the appearance of cooperative modes in the spectra of molecular motions of dendrimers. It was demonstrated that, within the temperature interval from -60 to +30°C, there is a correlation between a change in the mobility of a spin probe incorporated into dendritic macromolecules and coefficients of permeability of simple gases (O_2 , CO_2) through these molecules. This finding is of significance for designing “switching” functional structures based on dendritic macromolecules.