

УДК 541.64:532.73

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКИХ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ В РАСТВОРАХ¹

© 2006 г. Н. В. Цветков*, С. К. Филиппов*,
Т. М. Кудрявцева*, В. О. Иванова*, З. Б. Шифрина**,
М. С. Аверина**, Н. В. Фирсова**, А. Л. Русанов**

*Санкт-Петербургский государственный университет.
Физический факультет

198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейanova Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 23.03.2005 г.
Принята в печать 16.11.2005 г.

Методами фотонной корреляционной спектроскопии и вискозиметрии исследованы гидродинамические свойства пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров третьей и четвертой генерации в хлороформе. Установлено, что гидродинамические характеристики их макромолекул в разбавленных растворах подобны таковым для непротекаемых сфер. Показано, что гидродинамический радиус этих дендримеров пропорционален их ММ в степени 1/3. Обнаружено, что макромолекулы исследованных дендримеров в растворах сохраняют неизменной свою конформацию и размеры при вариации температуры в широких пределах. Детальный анализ гидродинамических данных позволил сделать заключение о крайне низком содержании полимера внутри эквивалентной сферы для указанных дендримеров в растворах. Изученные соединения можно отнести к классу “жестких” дендритных систем.

ВВЕДЕНИЕ

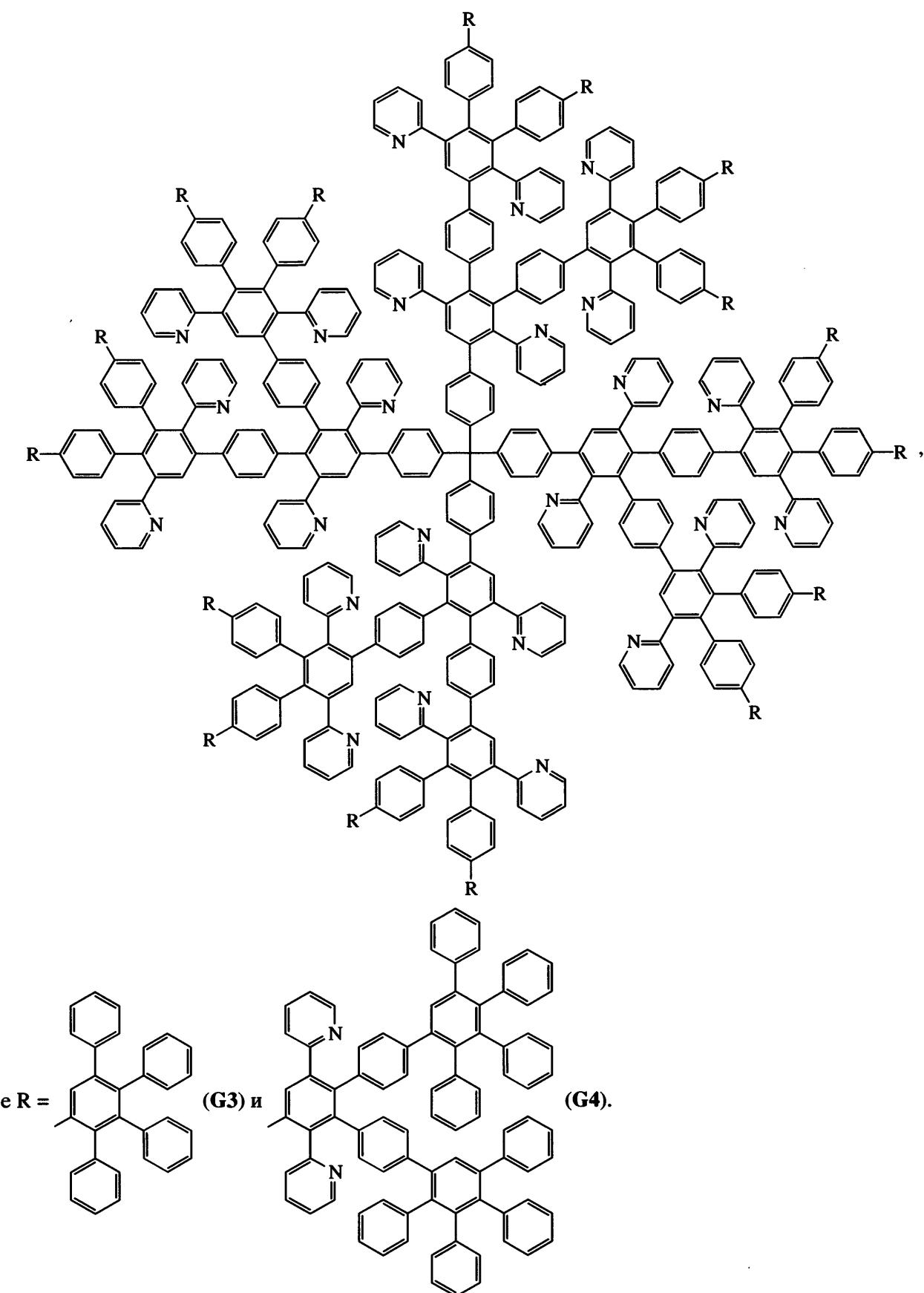
Постоянный интерес к синтезу и изучению свойств сферических дендримеров обусловлен уникальным дизайном их регулярно разветвленных макромолекул, а также возможностями дальнейшей модификации поверхности дендримеров разными функциональными группами. Кроме того, способность дендримеров инкапсулировать в себе различные агенты создает предпосылки для их широкого применения в медицине, фармакологии и т.д. Большинство работ по изучению свойств разветвленных мак-

ромолекул выполнено с дендримерами, обладающими достаточно гибкой матрицей (карбосилиановой, пропиленимидной, полиамидоаминовой и т.д.) [1–7]. Такие дендримеры способны изменять свою конформацию в зависимости от внешних условий: температуры, ионной силы раствора в случае ионогенных систем и т.д. (см., например, работы [4, 6]).

В настоящей работе мы исследовали свойства дендримеров третьей (G3) и четвертой (G4) генерации, построенных исключительно из фенильных и пиридиновых циклов и не имеющих в составе каких-либо гибких фрагментов. Структура изученных дендримеров приведена ниже.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32822 и 03-03-33017) и гранта Президента РФ (грант МД-123.2003.03).

E-mail: N.Tsvetkov@paloma.spbu.ru (Цветков Николай Викторович).



Синтез дендримеров описан в работе [8]. Особенность их структуры заключается в том, что вследствие большого количества ароматических (фенильных и пиридиновых) фрагментов, расположенных вокруг центрального метанового фрагмента, возможные вращения "ветвей" затруднены из-за стерических препятствий, что снижает внутреннюю подвижность молекулы в целом.

Теоретические расчеты показали, что наиболее вероятная конформация макромолекул таких дендримеров повторяет тетрагональную форму их "сердцевины" [9].

Можно предположить, что изученные нами дендримеры G3 и G4 относятся к классу "жестких" дендримеров, понимая под этим термином способность макромолекул сохранять конформацию при изменении внешних условий. Таким образом, цель настоящей работы – изучение свойств макромолекул вновь синтезированных дендримеров G3 и G4 и их сопоставление с соответствующими характеристиками ранее исследованных дендримеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по динамическому рассеянию света методом фотонной корреляционной спектроскопии выполняли на установке "PhotoCor Complex" (фирма "Фотокор", Россия), снабженной автоматически управляемым гониометром, термостатом, коррелятором реального времени "PhotoCor-FC", работающим в режиме "multiple-t", и одномодовым гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632.8$ нм), дающим вертикально поляризованное излучение выходной мощностью 25 мВт. Измерения проводили при углах рассеяния 20°–50°. Автокорреляционные функции интенсивности обрабатывали с помощью программы "DyneLS" методом регуляризации. Это позволило получить функции распределения исследованных макромолекул в растворе по гидродинамическим радиусам R_h и временам релаксации τ .

Коэффициент поступательной диффузии D находили из наклона зависимости обратного времени релаксации τ от квадрата вектора рассеяния q по формуле

$$\frac{1}{\tau} = D q^2, \quad (1)$$

где $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta/2)$, n – показатель преломления

среды, λ_0 – длина волны света в вакууме, θ – угол рассеяния. Гидродинамический радиус R_h рассчитывали по формуле Энштейна–Стокса

$$R_h = kT/6\pi\eta_0 D \quad (2)$$

(η_0 – вязкость растворителя).

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли по стандартной методике в стеклянном вискозиметре Освальда с временем истечения растворителя 60–90 с. Все измерения методом фотонной корреляционной спектроскопии и вязкости выполняли в растворах в хлороформе.

ММ дендримеров определены лазерной десорбционно-ионизационной масс-спектроскопией с участием матрицы (MALDI-TOF) [10]. Метод основан на ионизации молекулы за счет поглощения энергии из материала матрицы, ее переходе в газообразное состояние с последующей регистрацией на детекторе и позволяет определять ММ полимеров и индивидуальных высокомолекулярных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены корреляционная функция и функция распределения по размерам для образца G4 в хлороформе при концентрации $c = 0.5\%$. Рисунок показывает существование пика в области нескольких нанометров. Тот факт, что величина $1/\tau \sim q^2$ (рис. 2), однозначно указывает на следующее: изучаемый процесс обусловлен поступательной диффузией макромолекул. Из наклона экспериментальных зависимостей определены коэффициенты поступательной диффузии D при соответствующих концентрациях растворов. Для нахождения истинного коэффициента диффузии были проведены измерения D при разных концентрациях. Экстраполяция к нулевой концентрации позволила определить истинные коэффициенты поступательной диффузии, которые для G3 и G4 представлены в таблице. Здесь же приведены значения их ММ.

Подчеркнем, что в случае многокомпонентной системы вязкость является усредненной характеристикой, зависящей от вязкости и доли каждого из компонентов, тогда как данные, полученные методом фотонной корреляционной спектроско-

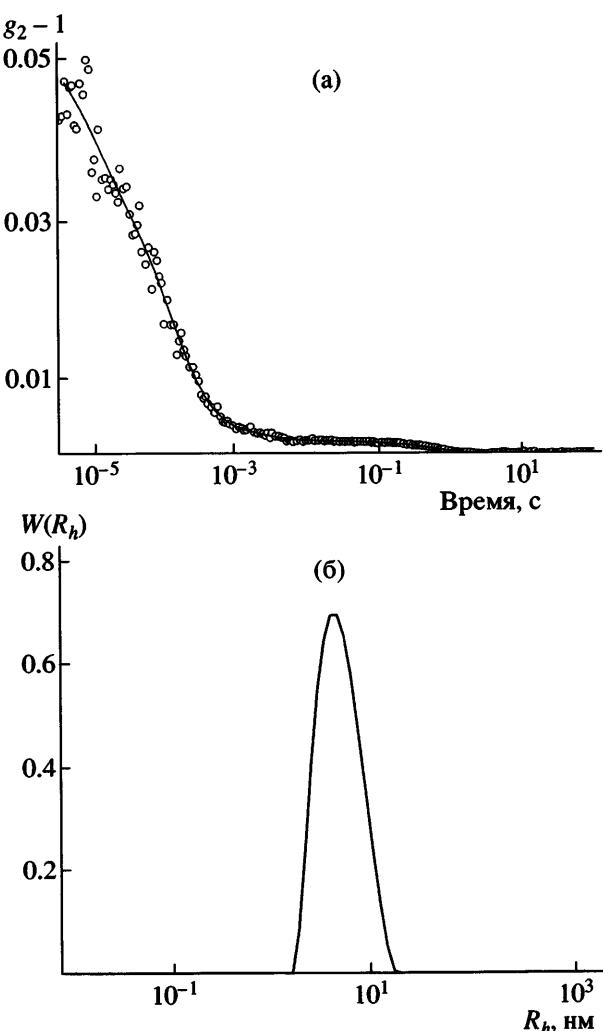


Рис. 1. Автокорреляционная функция g_2 (а) и распределение по гидродинамическим радиусам R_h (б) для образца G4 в хлороформе при угле рассеяния $\theta = 35^\circ$.

ции, позволяют непосредственно судить о распределении компонентов по размерам. Именно это обстоятельство позволило нам установить, что дендримеры второй генерации G2 не образуют молекулярно-дисперсных растворов в использованных растворителях, несмотря на вполне разумные значения их характеристических вязкостей $[\eta]$. Растворы G2 в хлороформе и в ряде других органических растворителей содержат существенную долю ассоциатов с размерами, на два порядка превышающими характерные размеры единичных макромолекул. В связи с этим в настоящей работе мы не обсуждаем результаты, полученные для дендримера G2 и рассматриваем данные только для дендримеров G3 и G4, молеку-

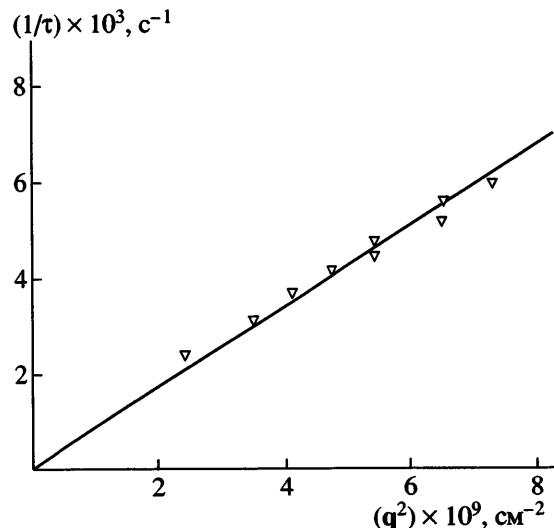


Рис. 2. Зависимость скорости релаксации $1/\tau$ от квадрата вектора рассеяния q^2 для образца G4 в хлороформе.

лярная дисперсность растворов которых в хлороформе не вызывает сомнений.

По экспериментально определенным значениям D и соотношению (2) рассчитаны гидродинамические радиусы R_h дендримеров G3 и G4, которые представлены в таблице. Эти значения коррелируют с результатами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (в соответствии с которыми размер дендримера третьей генерации составляет 5.2 нм, а четвертой – 6.4 нм [11]) и разумно согласуются со структурой изученных соединений.

На рис. 3 приведена зависимость R_h от $M^{1/3}$. Экспериментальные точки, лежащие на прямолинейной зависимости (в соответствии с теориями Стокса и Перрена [12]), однозначно свидетельствуют о том, что по гидродинамическим свойствам в растворах изученные дендримеры G3 и G4 подобны непротекаемым частицам с неизменной асимметрией формы при вариации их размеров. Этот вывод полностью согласуется с результа-

Гидродинамические характеристики дендримеров в хлороформе

Дендример	M	$[\eta]_{12^\circ\text{C}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$[\eta]_{56^\circ\text{C}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$D \times 10^7$, $\text{cm}^2/\text{с}$	$R_h \times 10^8$, см
G3	10984	9.4	8.5	11.2	36
G4	23205	9.7	8.7	8.7	46

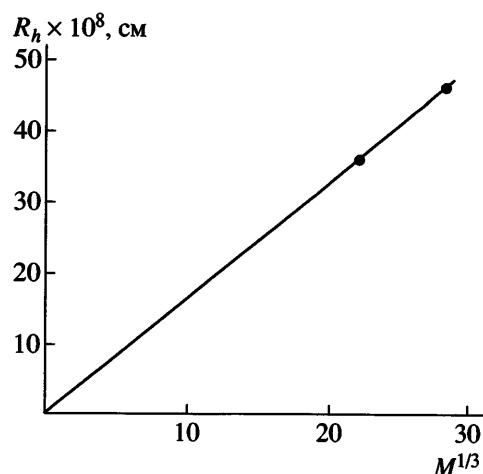


Рис. 3. Зависимость гидродинамического радиуса R_h от $M^{1/3}$ для изученных дендримеров.

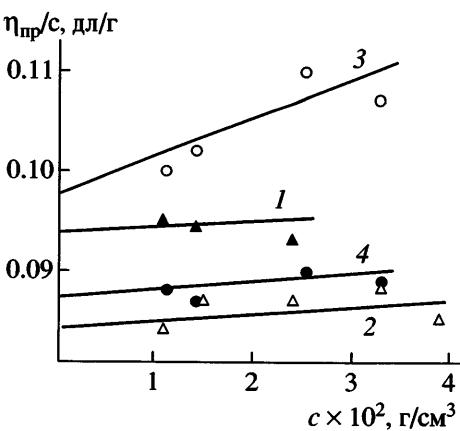


Рис. 4. Концентрационные зависимости приведенной вязкости для дендримеров G3 (1, 2) и G4 (3, 4) при 12 (1, 3) и 56°C (2, 4).

тами, полученными ранее для различных сферических дендримеров (см., например, работы [4, 5]). Поскольку у нас нет никаких оснований приписать дендримерам G3 и G4 ту или иную асимметрию формы, при дальнейшем обсуждении мы будем отождествлять их с непротекаемыми сферами.

Перейдем к обсуждению результатов, полученных вискозиметрическим методом. Экспериментальные зависимости приведенной вязкости для образцов G3 и G4 иллюстрирует рис. 4. Прежде всего следует подчеркнуть, что величины характеристической вязкости $[\eta]$ не зависят от номера генерации изученных дендримеров. Это полностью согласуется со сделанным выше выводом о том, что их гидродинамические свойства подобны таковым для непротекаемых сферических частиц.

Вискозиметрические исследования дендримеров G3 и G4 были выполнены в широком температурном интервале 12–56°C. Для иллюстрации в таблице приведены значения $[\eta]$ при наименьшей и наибольшей температурах из указанного интервала. Видно, что в пределах погрешности эксперимента характеристическая вязкость $[\eta]$ как для дендримера G3, так и для дендримера G4 практически не зависит от температуры при вариации последней в широких пределах. Это свойство — характерная особенность изученных дендримеров. Напомним, что для ранее исследованных дендримеров с “гибкими” матрицами, например карбосилановых, величина $[\eta]$ падала с повыше-

нием температуры, что соответствовало уменьшению размеров макромолекул в растворах с ростом температуры [4]. Напротив, результаты настоящей работы свидетельствуют о “жесткости” изученных нами дендримеров, т.е. о неизменности их конформаций при вариации внешних условий. По-видимому, это является следствием крайне ограниченного конформационного набора, который присущ их макромолекулам.

Абсолютные значения характеристической вязкости изученных дендримеров G3 и G4 достаточно велики и заметно превосходят соответствующие величины для карбосилановых дендримеров без мезогенных концевых групп [4, 5]. Это в соответствии с хорошо известным соотношением Эйнштейна для непротекаемых сфер

$$[\eta] = 2.5/\rho, \quad (3)$$

формально означает малую плотность изучаемых частиц. Оцененное по данным $[\eta]$ значение ρ для образцов G3 и G4 составляет всего 0.25 г/см³, тогда как для карбосилановых дендримеров $\rho = 0.7$ –0.8 г/см³, а для тех же дендримеров с мезогенной “короной” $\rho = 0.33$ –0.36 г/см³. Если попытаться, воспользовавшись соотношением (3), оценить величину гидродинамического радиуса дендримеров по данным вискозиметрических исследований $R_h = (3[\eta]M/10\pi N_A)^{1/3}$, то для образцов G3 и G4 получатся значения заметно (на ~30%) меньшие, чем по результатам фотонной корреляционной спектроскопии. Любопытно, что к аналогичному заключению можно прийти,

анализируя данные работы [5] для карбосилановых дендримеров с мезогенной "короной". Наоборот, для карбосилановых дендримеров без длинных концевых групп величины R_h , полученные по результатам вискозиметрии и поступательной диффузии, удовлетворительно коррелируют друг с другом.

Причина такого несоответствия, по-видимому, заключается в том, что под массой частицы, входящей в выражение, связывающее $[\eta]$ и R_h , в случае дендримеров G3 и G4 следует принимать не массу собственно молекулы дендримера, а полную массу эквивалентной частицы радиуса R_h , включающую в себя и растворитель. Тогда выражение для $[\eta]$ можно представить в виде

$$[\eta] = \frac{10}{3} \frac{\pi R_h^3}{\frac{M}{N_A} + m_p}, \quad (4)$$

где m_p – масса растворителя "захваченного" дендримером. Если предположить, что величины R_h в случае вращательного и поступательного движения частиц близки между собой, можно оценить массовую долю дендримера в эквивалентной сфере, подставив в соотношение (4) R_h по данным фотонной корреляционной спектроскопии. Для дендримеров G3 и G4 доля оказалась одинаковой и равной 36%. Это очень невысокое значение по сравнению, например, с карбосилановыми дендримерами, для которых аналогичные оценки приводят к величинами порядка 70% (и 50% для дендримеров с длинными мезогенными концевыми группами). Таким образом, изученные нами дендримеры в растворах представляют собой весьма "рыхлые" образования (по сравнению с изученными ранее), характеризующиеся крайне невысоким содержанием полимера внутри эквивалентной сферы. Вместе с тем они абсолютно непротекаемы, т.е. растворитель полностью увлекается движущейся макромолекулой.

К аналогичному заключению можно прийти, оценив величину средней плотности растворенного дендримера в эквивалентной сфере $\rho = M/4\pi R_h^3 N_A$. Для дендримеров G3 и G4 указанная величина составляет всего $\rho \approx 0.09 \text{ г}/\text{см}^3$, тогда как для карбосилановых дендримеров $\rho \approx 0.5 \text{ г}/\text{см}^3$ (и $0.18 \text{ г}/\text{см}^3$ для дендримеров с мезогенной "короной"). В этой связи уместно провести определен-

ные аналогии с линейными полимерами, в которых величина равновесной жесткости как известно, характеризуется длиной сегмента Куна A . Для гауссовых клубков в идеальных растворителях величина $\rho \sim 1/A^{3/2}$, т.е. чем выше жесткость, тем более развернутым ("рыхлым") будет клубок (естественно при неизменной длине L и молекулярной массе единицы длины M_L). Таким образом, тот факт, что изученные нами дендримеры оказались в растворе весьма "рыхлыми" можно также, в известном смысле, интерпретировать как проявление их жесткости.

Небезынтересно оценить величину гидродинамического инварианта $A_0 = ([\eta]M/100)^{1/3}\eta_0 D/T$ [12]. Для дендримеров G3 и G4 она оказалась равной 2.1×10^{-10} эрг/К, что заметно ниже теоретического значения 2.9×10^{-10} эрг/К для непротекаемых сфер. Однако, если учесть (как указано выше) наличие растворителя в эквивалентной сфере, то величина A_0 , разумеется, полностью совпадает с теоретической.

В заключение отметим, что сочетание в изученных нами дендримерах высокой устойчивости к изменению конформации при вариации внешних условий, низкой плотности полимера в эквивалентной сфере и способности полностью увлекать при своем движении попавший внутрь растворитель создает чрезвычайно благоприятные условия для инкапсулирования в них различных агентов, в том числе весьма значительных по своим размерам (в сравнении с размерами самих дендримеров). Такая возможность была реализована при инкапсулировании в эти дендримеры наночастиц Pd с размером ~2 нм [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Музафаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
- Frey H., Lach C., Lorenz K. // Adv. Mater. 1998. V. 10. № 4. P. 279.
- Scherrenberg R., Cousens B., Vliet P., Edouard G., Brackman J., Brabander E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 456.
- Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Коссмель Э., Рюмцев Е.И., Шибаев В.П. // Докл. АН. 1998. Т. 362. № 5. С. 638.
- Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Антонов Е.А., Новицкая М.Е., Бойко Н.И., Понома-

- ренко С.А., Ребров Е.А., Шибаев В.П., Рюмцев Е.И., Музадаров А.М. // Докл. РАН. 2001. Т. 381. № 1. С. 69.
6. Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 7. P. 1665.
 7. Ryumtsev E.I., Evlampieva N.P., Lezov A.V., Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 4. P. 475.
 8. Шифрина З.Б., Аверина М.С., Фирсова Н.В., Русланов А.Л., Мюллен К. // Докл. РАН. 2005. Т. 400. № 6. С. 774.
 9. Wiesler U.M., Weil T., Mullen K. // Topics in Current Chemistry. Dendrimers III, Design, Dimension, Function. 2001. V. 212. P. 1.
 10. Creel H. // Trends in Polymer Science. Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, 1993. V. 1. № 11. P. 336.
 11. Shifrina Z., Averina M., Firsova N., Bronstein L., Rusanov A., Muellen K. // Macromolecules (in press).
 12. Tsvetkov N.V. Rigid Chain Polymers. New York: Plenum Press, 1989.

Hydrodynamic Properties of Rigid Pyridine-Containing Poly(phenylene) Dendrimers in Solutions

N. V. Tsvetkov*, S. K. Filippov*, T. M. Kudryavtseva*, V. O. Ivanova*,
Z. B. Shifrina**, M. S. Averina**, N. V. Firsova**, and A. L. Rusanov**

**Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198904 Russia*

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The hydrodynamic properties of pyridine-containing polyphenylene dendrimers of the third and fourth generations in chloroform are studied by photon correlation spectroscopy and viscometry. It has been demonstrated that the hydrodynamic characteristics of these macromolecules in dilute solutions are similar to those of nondraining spheres. The hydrodynamic radius of these dendrimers is shown to be proportional to their molecular mass to a power of 1/3. It has been established that the macromolecules of the dendrimers under examination in solutions conserve the conformation and size over a wide temperature range. The detailed analysis of hydrodynamic data allowed conclusion concerning an extremely low content of the polymer inside the equivalent sphere for the above dendrimers in solutions. The compounds of interest may be referred to as rigid dendritic systems.