

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΠΟΛΥΑΜΙΔΟΑΜΙΝΙΚΑ ΔΕΝΔΡΙΜΕΡΗ

Κ. Στειακάκης¹, Κ. Καρατάσος^{1,*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ελλάδα
(*karatas@eng.auth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη μέσω πλήρως ατομιστικών προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής (MD), νανοσύνθετων συστημάτων πολυαμιδοαμινικών (PAMAM) δεδριμερών και φύλλων οξειδίου του γραφενίου (GO) σε υδατικό περιβάλλον και ουδέτερο pH. Τα τρία συστήματα που μελετήθηκαν είχαν την ίδια κατά βάρος περιεκτικότητα σε GO και διέφεραν στην γενεά και στον αριθμό των μορίων του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, οι γενεές που μελετήθηκαν ήταν η 2η (G2), η 3η (G3) και η 4η (G4) με θετικά φορτισμένες μόνο τις αμινομάδες της εξωτερικής υπογενεάς, ενώ τα φυλλίδια του GO έφεραν αρνητικά φορτισμένες καρβοξυλομάδες, προσομοιώνοντας συνθήκες φυσιολογικού pH. Το κάθε σύστημα μελετήθηκε σε 3 θερμοκρασίες (300K, 325K και 350K). Στόχος της εργασίας αυτής ήταν η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και της δενδριτικής γενεάς σε μορφολογικά και δυναμικά χαρακτηριστικά των υπό εξέταση συστημάτων. Παρακάτω παρουσιάζονται αποτελέσματα μόνο όσον αφορά τα στατικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά των συστημάτων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

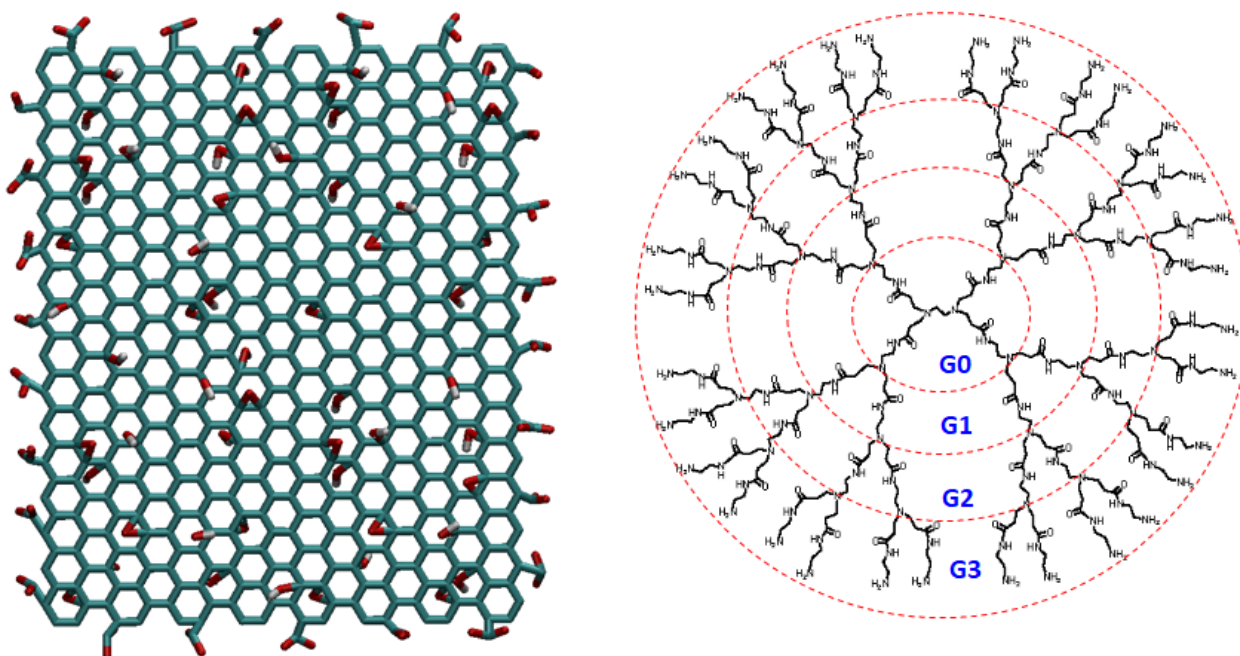
Το οξύδιο του γραφενίου (GO) είναι μια οξειδωμένη μορφή γραφενίου, που φέρει ομάδες οξυγόνου όπως υδροξύλια, εποξειδικές ομάδες και καρβοξύλια, οι οποίες το καθιστούν υδατοδιαλυτό. Λόγω των ενισχυμένων ηλεκτρικών, μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων του, το GO θεωρείται ως ένα εξαιρετικό πρόσθετο για υδρογέλες και μεμβράνες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιοϊατρικές, περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές.^[1-5]

Τα δενδριτικά πολυ(αμιδοαμινικά) μόρια (PAMAM) είναι πολυμερή που φέρουν ένα κανονικό δενδριτικό μοτίβο διακλάδωσης, το οποίο ξεκινά από ένα εστιακό σημείο και αναπτύσσεται ακτινικά προς τα έξω σχηματίζοντας τα αποκαλούμενα «γενετικά κελύφη» (σχήμα 1). Ο μέγιστος αριθμός τέτοιων γενετικών κελυφών ορίζει την γενεά του δενδριμερούς. Ο μεγάλος αριθμός επιφανειακών ομάδων προσδίδει σε αυτά τα μόρια υψηλή λειτουργικότητα, ενώ η διαλυτότητά τους στο νερό, οι νανο-διαστάσεις τους, η ανταπόκριση των δομικών χαρακτηριστικών τους στο pH και η βιοσυμβατότητά τους (σε χαμηλές γενιές) επιτρέπουν τη χρήση τους σε ένα ευρύ φάσμα βιοϊατρικών και άλλων σύγχρονων εφαρμογών στη νανοκλίμακα.^[6-9]

Ο συνδυασμός των προαναφερθέντων επιθυμητών ιδιοτήτων των δενδριμερών PAMAM και του GO, αναμένεται να οδηγήσει στην παρασκευή ανταποκρινόμενων, εξαιρετικά αγώγιμων, θερμικά και μηχανικά σταθερών μεμβρανών με πιθανές χρήσεις στους τομείς της ενέργειας (π.χ. κυψέλες καυσίμου, μπαταρίες) και του περιβάλλοντος (π.χ. απορροφητικά ρύπων), καθώς και σε ποικίλες άλλες βιομηχανικές εφαρμογές (π.χ. αφαλάτωση, εκλεκτικότητα ιόντων, διήθηση). Η βελτιστοποίηση της απόδοσης τέτοιων συστημάτων απαιτεί έναν λεπτομερή σχεδιασμό, ο οποίος μπορεί να επιτευχθεί εφόσον υπάρχει γνώση των μικροσκοπικών παραμέτρων (όπως οι δομικές λεπτομέρειες στο μοριακό επίπεδο που μπορεί να επηρεάσουν τη μακροσκοπική μηχανική απόκριση), της φύσης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φυλλιδίων του GO και των δενδριμερών, της δυναμικής συμπεριφοράς των συστατικών και του τοπικού ηλεκτροστατικού περιβάλλοντος (δηλαδή τα χαρακτηριστικά της κατανομής φορτίου γύρω από τα συστατικά) κλπ.

Προς αυτή την κατεύθυνση, προχωρήσαμε στην λεπτομερή εξέταση, μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής, δομικών, δυναμικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων σύνθετων μεμβρανών που σχηματίζονται από κατινικά δενδριμερή PAMAM και οξύδιο του γραφενίου.

Τέτοια συστήματα έχουν μελετηθεί πρόσφατα πειραματικά^[10] σε μία προσπάθεια να αποκτηθούν πληροφορίες σχετικά με τους μηχανισμούς αυτοοργάνωσης PAMAM δενδριμερών και GO σε σύνθετες υδρογέλες. Παρόλο που εξήχθησαν χρήσιμες πληροφορίες, οι λεπτομέρειες των μικροσκοπικών μηχανισμών που ελέγχουν αυτή τη διαδικασία, δεν ήταν πειραματικά προσβάσιμες. Από όσο γνωρίζουμε, μέχρι σήμερα καμία άλλη υπολογιστική μελέτη δεν έχει πραγματοποιηθεί σε σύνθετα συστήματα GO / PAMAM.



Σχήμα 1. Μοριακά μοντέλα φυλλιδίου GO (αριστερά) και δενδριμερούς PAMAM 4^{ης} γενεάς (δεξιά) που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις. Στο μοντέλο του GO, τα άτομα άνθρακα αναπαρίστανται με σκούρο κυανό, ενώ τα άτομα οξυγόνου με κόκκινο χρώμα.

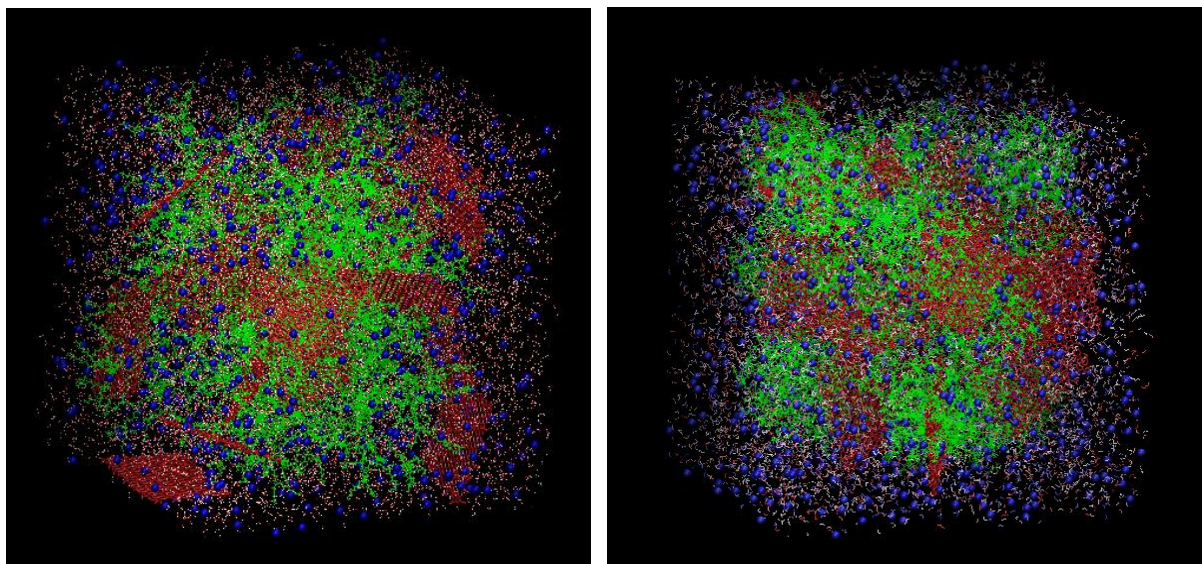
ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ-ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Κατασκευάστηκαν 3 μοντέλα με σταθερή κατά βάρος σύσταση σε GO και PAMAM αλλά με διαφορετικό αριθμό δενδριμέρων, ανάλογα με την γενεά, όπως φαίνονται στον πίνακα 1. Για την ηλεκτρική ουδετερότητα των συστημάτων, συμπεριλήφθηκαν αντισταθμιστικά ιόντα κατάλληλου φορτίου (εδώ αρνητικού), καθώς και ένας αριθμός από μόρια νερού ο οποίος αντιστοιχούσε σε ποσοστό ~35% κ.β.. Σε τέτοιο βαθμό ενυδάτωσης, τόσο οι καρβοξυλομάδες του GO, όσο και οι πρωτοταγείς αμίνες του PAMAM είναι φορτισμένες, προσομοιώνοντας κατά καλή προσέγγιση συνθήκες φυσιολογικού pH^[11,12].

Πίνακας 1. Περιγραφή των χαρακτηριστικών των μελετηθέντων συστημάτων.

Σύστημα	Φορτίο ανά PAMAM/GO	Πλήθος Φυλ. GO	Πλήθος PAMAM	Πλήθος Αντ. Ιόντων	Πλήθος νερών
GORAMAM2 (G2)	+16/-26	18	88	940	15266
GORAMAM3 (G3)	+32/-26	18	44	940	15266
GORAMAM4 (G4)	+64/-26	18	22	940	15266

Το καθένα από τα συστήματα του πίνακα 1, προσομοιώθηκε σε 3 θερμοκρασίες, T=300K, 325K και 350K. Οι αρχικές διαμορφώσεις κατασκευάστηκαν με την χρήση του ελεύθερου λογισμικού Packmol^[13]. Στο σχήμα 2 παρουσιάζονται αρχικές διαμορφώσεις για τα σύνθετα συστήματα GORAMAM2 και GORAMAM3. Για τον καθορισμό των δεσμικών και μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων, χρησιμοποιήθηκαν παράμετροι από το πεδίο δυνάμεων (forcefield) OPLS^[14].



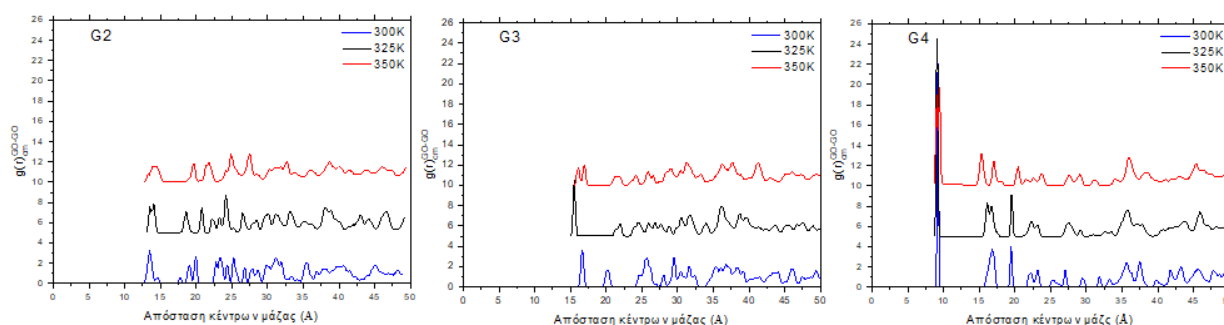
Σχήμα 2. Μοριακά μοντέλα για τα συστήματα GOPAMAM2 (αριστερά) και GOPAMAM3 (δεξιά). Με κόκκινο χρώμα αναπαρίστανται τα φυλλίδια του GO, με πράσινο τα μόρια των δενδριμερών, με μπλε τα αντισταθμιστικά ιόντα, και με κόκκινο/άσπρο τα μόρια του νερού.

Για την εξισορρόπηση των μοντέλων ακολουθήθηκε ένα πρωτόκολλο όμοιο με αυτό που περιγράφηκε σε προηγούμενη εργασία^[15]. Σε συντομία, αρχικά σε κάθε θερμοκρασία τα συστήματα υποβλήθηκαν σε ελαχιστοποίηση της ενέργειας, την οποία ακολούθησε εξισορρόπηση με την χρήση μοριακής δυναμικής στην ισοβαρή-ισόθερμη κατανομή (NPT) για περίπου 400ns, κατόπιν της οποίας ενεργειακές και μορφολογικές παράμετροι (σχετική χωρική διευθέτηση των μορίων, μέσο μέγεθος των δενδριμερών) είχαν σταθεροποιηθεί. Μετά την εξισορρόπηση ακολούθησε η παραγωγή τροχιών μήκους περίπου 400ns στην NPT κατανομή και σε πίεση $P=1\text{bar}$, με περιοδικές οριακές συνθήκες. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις λήφθηκαν υπόψη με την μέθοδο Particle Mesh Ewald (PME)^[16], ενώ όλες οι προσομοιώσεις έγιναν με το λογισμικό NAMD^[17].

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1. Μορφολογικά χαρακτηριστικά

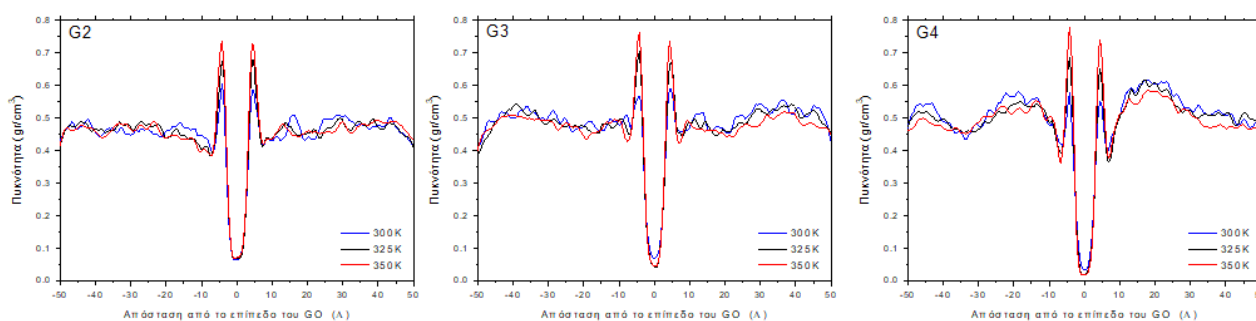
Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται οι ακτινικές συναρτήσεις κατανομής (ΑΣΚ) των κέντρων μάζας του GO.



Σχήμα 3. Ακτινικές συναρτήσεις κατανομής των κέντρων μάζας του GO για τα συστήματα GOPAMAM2 (αριστερά), GOPAMAM3 (στη μέση) και GOPAMAM4 (δεξιά).

Όπως γίνεται φανερό από την μορφή των ΑΣΚ, αυτές προσομοιάζουν την συμπεριφορά ενός ημικρυσταλλικού συστήματος. Για σταθερή γενεά του δενδριμερούς δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές με την αλλαγή της θερμοκρασίας στο εξετασθέν εύρος θερμοκρασιών. Παρατηρούνται όμως διαφορές για σταθερή θερμοκρασία αλλά διαφορετική γενεά. Η πρώτη

κορυφή των ΑΣΚ είναι ενδεικτική για την διαστρωματική απόσταση μεταξύ φυλλιδίων GO που ανήκουν στο ίδιο συσσωμάτωμα. Για τα συστήματα 2^{ης} γενεάς αυτή προσδιορίζεται περίπου στα 13 Å, για αυτά της 3^{ης} γενεάς κοντά στα 16 Å, ενώ για αυτά της 4^{ης} γενεάς αυτή μειώνεται περίπου στα 9 Å. Τιμές διαστρωματικής απόστασης των φυλλιδίων GO κοντά στα 12 Å έχουν βρεθεί τόσο πειραματικά^[18,19] όσο και σε προσομοιώσεις^[12] σε υδατικά διαλύματα GO (υπό συνθήκες πλήρους ενυδάτωσης). Τα εξεταζόμενα συστήματα μπορούν να θεωρηθούν ότι βρίσκονται σε συνθήκες πλήρους ενυδάτωσης λόγω του αυξημένου ποσοστού της υδατικής φάσης^[12], συνεπώς οι παρατηρούμενες διαφορές θα πρέπει να οφείλονται στην παρουσία των δενδριμερών διαφορετικής γενεάς, και ιδιαίτερα στα χαρακτηριστικά της διάταξης αυτών κοντά στην διεπιφάνεια GO-δενδριμερούς. Για την εξαγωγή αυτής της πληροφορίας είναι χρήσιμο να εξετασθεί το προφίλ της πυκνότητας των δενδριμερών σαν συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια του GO. Τέτοια προφίλ δείχνονται στο Σχήμα 4. Το 0 αντιστοιχεί στη θέση του επιπέδου του GO ενώ τα προφίλ αντιστοιχούν στην κατεύθυνση κάθετα στην επιφάνεια του φυλλιδίου GO.

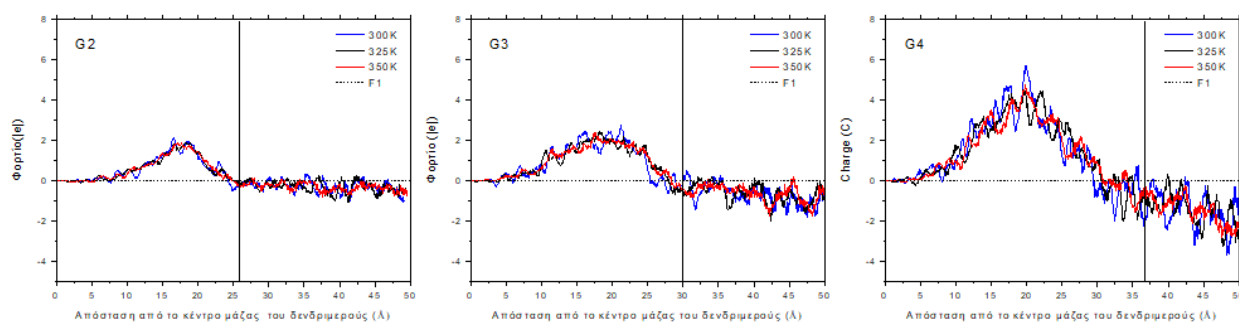


Σχήμα 4. Προφίλ της πυκνότητας των δενδριμερών μορίων σε διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια του GO

Οι οξείες κορυφές εκατέρωθεν των GO φυλλιδίων υποδεικνύει ότι υπάρχει φυσική προσρόφηση των δενδριμερών στα φυλλίδια GO. Για όλα τα συστήματα η ένταση των κορυφών αυτών φαίνεται να αυξάνεται με την θερμοκρασία, ενώ για το σύστημα με τα δενδριμερή 4^{ης} γενεάς παρατηρείται μια πτώση της πυκνότητας αμέσως μετά την κορυφή προσρόφησης, η οποία ακολουθείται από ένα ευρύ μέγιστο σε απόσταση περίπου 20 Å. Η απόσταση αυτή είναι κοντά στην τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας των δενδριμερών της 4^{ης} γενεάς. Το γεγονός της ύπαρξης του μεγίστου σε αυτή την απόσταση είναι συμβατό με το ότι τα δενδριμερή 4^{ης} γενεάς συμπεριφέρονται ως περισσότερο συμπαγή σωματίδια από αυτά των μικρότερων γενεών, τα οποία και είναι πολύ ευκολότερα παραμορφώσιμα^[11]. Οι αλληλεπιδράσεις που αναμένεται να είναι υπεύθυνες για την φυσική προσρόφηση των δενδριμερών όταν αυτά βρεθούν κοντά στην επιφάνεια των GO, είναι αυτές των δεσμών υδρογόνου^[20] αλλά και ηλεκτροστατικής φύσης. Για την μελέτη του ηλεκτροστατικού περιβάλλοντος τόσο των δενδριτικών μορίων όσο και των φυλλιδίων του GO, εξετάστηκαν οι σχετικές κατανομές φορτίου, όπως παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο.

2. Κατανομές φορτίου

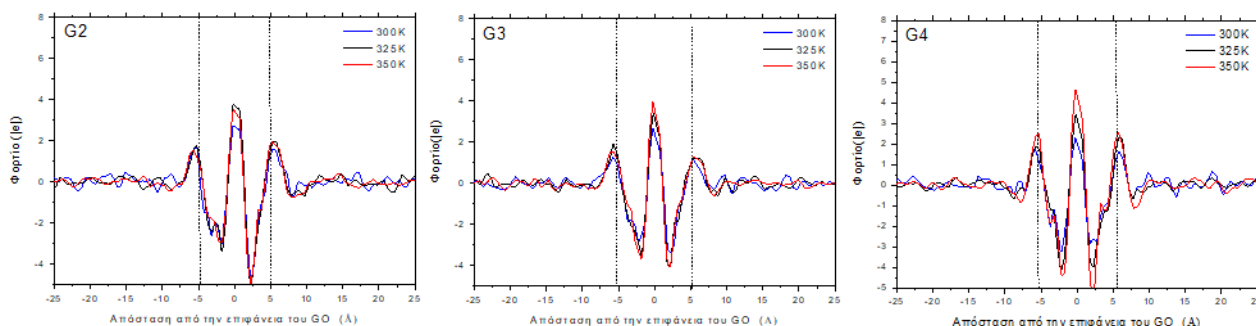
Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται οι κατανομές φορτίου των δενδριτικών μορίων ως συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας τους. Όπως προκύπτει από τις κατανομές, παρόλο που μόνο οι πρωτοταγείς αμίνες της εξωτερικής υπογενεάς φέρουν φορτίο (δες Σχήμα 1), λόγω του φαινομένου της οπισθοδίπλωσης (backfolding)^[21] το φορτίο αυτό κατανέμεται στο μεγαλύτερο μέρος του εσωτερικού του δενδριμερούς. Λόγω του μικρού βαθμού εισχώρησης των αντισταθμιστικών ιόντων αρνητικού φορτίου στο εσωτερικό των δενδριμερών, το συνολικό φορτίο ανά δενδριμερές παραμένει πολύ κοντά στο αρχικό. Στο Σχήμα 6 δείχνονται οι αντίστοιχες κατανομές ως προς την απόσταση από το επίπεδο των φυλλιδίων του GO, σε μια κατεύθυνση κάθετη σε αυτό το επίπεδο.



Σχήμα 5. Κατανομή του φορτίου προερχομένου από όλα τα φορτισμένα μόρια και τα ιόντα, ως προς το κέντρο μάζας του δενδριμερούς. Η οριζόντια γραμμή αντιστοιχεί σε μηδενικό φορτίο και η κάθετη στην απόσταση της περιφέρειας του δενδριμερούς από το κέντρο μάζας.

Το μέγιστο των κατανομών φαίνεται να εντοπίζεται σε απόσταση από το κέντρο μάζας, συγκρίσιμη με τη γυροσκοπική ακτίνα του δενδριμερούς.

Στην περίπτωση των φυλλιδίων του GO τα προφίλ του φορτίου χαρακτηρίζονται από οξείες κορυφές θετικού και αρνητικού φορτίου. Οι κορυφές του θετικού φορτίου σε απόσταση ~ 5 Å προέρχονται από την προσέγγιση των θετικά φορτισμένων αμινομάδων των δενδριμερών στην επιφάνεια του GO, αλλά και από τα θετικά μερικά φορτία των ατόμων άνθρακα γειτονικών GO. Η ένταση των κορυφών αυτών φαίνεται να αυξάνεται με την θερμοκρασία. Οι αρνητικές κορυφές προέρχονται τόσο από τις αρνητικά φορτισμένες καρβοξυλομάδες του GO όσο και από την παρουσία των αντισταθμιστικών ιόντων. Το συνολικό φορτίο του κάθε φυλλιδίου όπως προκύπτει από την άθροιση των φορτίων μέσα στα όρια του «πάχους» του κάθε φύλλου GO, παραμένει αρνητικό αλλά κατ'απόλυτη τιμή σημαντικά μικρότερο από το αρχικό συνολικό φορτίο των φυλλιδίων.



Σχήμα 6. Κατανομή του φορτίου προερχομένου από όλα τα φορτισμένα μόρια και τα ιόντα, σαν συνάρτηση της απόστασης από το επίπεδο του GO, σε κατεύθυνση κάθετη προς το επίπεδο αυτό. Οι κάθετες γραμμές δείχνουν κατά προσέγγιση το «πάχος» του φυλλιδίου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η διαστρωματική απόσταση των φυλλιδίων του GO φαίνεται να μην επηρεάζεται από τη θερμοκρασία στο εξετασθέν εύρος θερμοκρασιών, αλλά να εξαρτάται από την γενεά των δενδριτικών μορίων. Στην περίπτωση του συστήματος μεγαλύτερης γενεάς, αυτή φαίνεται να μειώνεται σε σχέση με την απόσταση που έχει παρατηρηθεί σε υδατικά διαλύματα GO. Για όλες τις γενεές των δενδριμερών διαπιστώθηκε αύξηση του βαθμού της φυσικής προσρόφηση στην επιφάνεια του GO, με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μια διαστρωμάτωση των δενδριτικών μορίων 4ης γενεάς σε κατεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια των φυλλιδίων του GO. Η μελέτη της κατανομής των φορτίων στα δενδριτικά μόρια έδειξε ότι το φορτίο κατανέμεται σχεδόν σε όλο το εσωτερικό της δομής τους, ενώ για τα φυλλίδια GO, η φυσική προσρόφηση των δενδριτικών μορίων φαίνεται να εξουδετερώνει σημαντικό μέρος του

αρνητικού φορτίου τους, καθιστώντας τα συσσωματώματα των φυλλιδίων του GO λιγότερο πολωμένα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε μέσω της διάθεσης υπολογιστικού χρόνου από το Ελληνικό Δίκτυο Έρευνας και Τεχνολογίας (GRNET) στην εθνική υποδομή HPC – ARIS – στα πλαίσια του έργου pr005016-“DENDRIGO”.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H. N. Lim, N. M. Huang, Lim, Harrison, and Chia, *Int. J. Nanomedicine*, 1817 (2011).
- [2] N. Zhang et al., *Soft Matter* 7, 7231 (2011).
- [3] Y. Piao and B. Chen, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 53, 356 (2015).
- [4] Y. C. Cao, C. X. Xu, X. Wu, X. Wang, L. Xing, and K. Scott, *J Power Sources* 196, 8377 (2011).
- [5] M. Mahdavi, F. Rahmani, and S. Nouranian, *Journal of Materials Chemistry B* 4, 7441 (2016).
- [6] M. Ma, Y. Cheng, Z. Xu, P. Xu, H. Qu, Y. Fang, T. Xu, and L. Wen, *European Journal of Medicinal Chemistry* 42, 93 (2007).
- [7] Y. Cheng, H. Qu, M. Ma, Z. Xu, P. Xu, Y. Fang, and T. Xu, *European Journal of Medicinal Chemistry* 42, 1032 (2007).
- [8] J. H. Lee, J. Won, I. H. Oh, H. Y. Ha, E. A. Cho, and Y. S. Kang, *Macromolecular Research* 14, 101 (2006).
- [9] S. Hernandez-Ainsa, J. Barbera, M. Marcos, and J. L. Serrano, *Soft Matter* 7, 2560 (2011).
- [10] Y. Z. Piao, T. F. Wu, and B. Q. Chen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55, 6113 (2016).
- [11] I. Tanis and K. Karatasos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 10017 (2009).
- [12] R. Devanathan, D. Chase-Woods, Y. Shin, and D. W. Gotthold, *Scientific Reports* 6, 29484 (2016).
- [13] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martínez, *Journal of Computational Chemistry* 30, 2157 (2009).
- [14] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. TiradoRives, *J Am Chem Soc* 118, 11225 (1996).
- [15] K. Karatasos and G. Kritikos, *Soft Matter* 14, 614 (2018).
- [16] T. Darden, L. Perera, L. Li, and L. Pedersen, *Structure* 7, R55 (1999).
- [17] J. C. Phillips et al., *Journal of Computational Chemistry* 26, 1781 (2005).
- [18] A. Buchsteiner, A. Lerf, and J. Pieper, *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 22328 (2006).
- [19] A. Lerf, A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schöttl, I. Dekany, T. Szabo, and H. P. Boehm, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 1106 (2006).
- [20] H. Bai, C. Li, X. Wang, and G. Shi, *Chemical Communications* 46, 2376 (2010).
- [21] K. Karatasos, D. B. Adolf, and G. R. Davies, *J Chem Phys* 115, 5310 (2001).