

УДК 539.2:541.64

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРОЦЕССАХ МЕЗОМОРФНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

© 1994 г. Р. В. Тальрозе, Н. А. Платэ

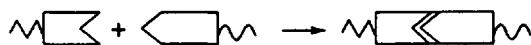
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 10.05.94 г.

Рассмотрены основные закономерности образования комплексов длинноцепочечных третичных аминов с поли- и дикарбоновыми кислотами за счет образования водородной связи с сильной протонной поляризацией. Обнаружена способность указанных комплексов к формированию ЖК-структур смесяческого типа и рассмотрены основные причины стабилизации ЖК-фаз в указанных системах.

В последние годы на стыке органической, физической и макромолекулярной химии сформировалось новое направление, связанное с изучением процессов молекулярного узнавания и самоорганизации. В их основе лежат, как известно, стерические эффекты, электростатические взаимодействия типа ион-ион, ион-диполь, перенос заряда и, наконец, водородные связи. Существенная роль специфических взаимодействий в этих процессах была продемонстрирована на целом ряде модельных систем, к которым относятся, например, липиды различного строения [1 - 5] и краун-эфиры [6].

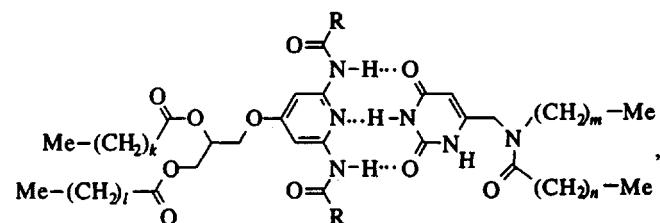
Принцип молекулярного узнавания, схематически представленный ниже,



открывает возможности и для создания мезогеноподобных структур за счет взаимодействия двух немезогенных комплементарных молекул. Это в свою очередь позволяет управлять макроскопическими свойствами вещества путем индукции ЖК-состояния. Наиболее типичные случаи стабилизации ЖК-структур в результате нековалентного связывания рассмотрены в целом ряде публикаций, например, при димеризации *n*-аллоксибензойных [7, 8] и *транс*-алкилциклогексанкарбоновых кислот [9] показана возможность формирования мезогенных фрагментов палочкообразной формы из двух молекул, связанных водородной связью. Тот же эффект наблюдали в бинарных системах на основе бипиридинов и аллоксибензойных кислот [10, 11] и *цис*-*s*-*циренаминокетонов* [12]. Координация с металлами как способ создания ЖК-структур была продемонстрирована в металлокомплексных соединениях [13].

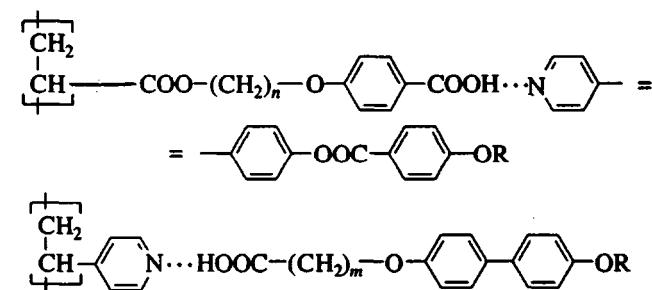
Один из наиболее ярких примеров контролируемого молекулярного дизайна, направленного

на создание так называемых супрамолекулярных ЖК-фаз путем ассоциации комплементарных гетероциклических компонентов был реализован Леном с соавторами [14]. В этом случае комплексы, стабилизированные кооперативным взаимодействием за счет образования сразу трех водородных связей и имеющие следующее химическое строение



проявляли склонность к дискотическому мезоморфизму. Образование дискотических фаз в системах на основе ассоциированных диолов, наблюдали и в работе [15].

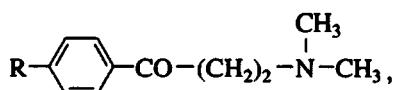
Аналогичный путь, но уже в направлении создания ЖК-полимеров гребнеобразного строения, был описан в работах Фреше и Като [16 - 18], а также Базуин [19]. Во всех случаях межмолекулярные Н-связи участвуют в формировании мезогенного фрагмента в боковых цепях макромолекул либо в условиях прикрепления его к основной цепи



При этом образуются мезофазы различных структурных типов, подобные тем, которые встречаются и в обычных гребнеобразных полимерах.

Ранее [20] мы попытались использовать рассматриваемые подходы к созданию гребнеобразных полимеров и обнаружили, что образование ионных связей в комплексах поликислот с первичными длинноцепочечными аминами не препятствует кристаллизации низкомолекулярного компонента даже в связанном с полимером состоянии. При этом тип кристаллической решетки существенно зависит от строения поликислоты: если карбоксильная группа расположена вблизи полимерной цепи, то кристаллизация осуществляется в гексагональной форме подобно тому, как это описано для длинноцепочечных полиалкилакрилатов [21]. Позднее к тому же выводу пришли Рогачева и др. [22], обнаружившие формирование гексагональных кристаллов в продуктах реакции обмена между поликислотами и четвертичными аммониевыми солями с длинным алкильным заместителем. Вместе с тем удаление карбоксильной группы от полимерной цепи способствует кристаллизации связанного низкомолекулярного компонента в решетке, характерной для него в свободном состоянии.

В этой связи представляет очевидный интерес проследить, какое влияние оказывает тип нековалентного связывания, строение исходных компонентов и состав образующихся комплексов на их способность к самоорганизации, структуру и фазовое состояние. Предмет настоящего сообщения — основные закономерности формирования упорядоченных структур в комплексах поликислот (ПАК, полиметакриловая кислота — ПМАК), а также низкомолекулярных моделей — малоновой (МК) и глутаровой (ГК) кислот, с β -N-диметиламино-4-алкилоксипропиофенонами, представляющими собой третичные амины с различным строением лиофобной части молекулы

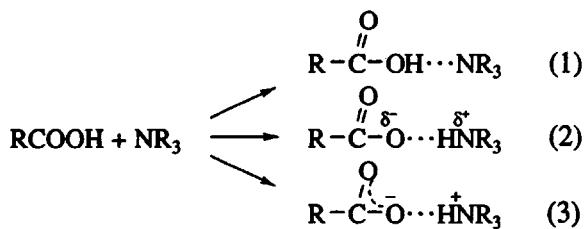


где $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_4\text{H}_9$.

Такой выбор объектов продиктован, во-первых, известным фактом, что некоторые длинноцепочечные аммониевые соли дифильного строения проявляют склонность не только к лиотропному, но и к термотропному мезоморфизму [23], а во-вторых, возможностью проследить, как длина и химическое строение лиофобной части молекулы при переходе от немезогенной к типично мезогенной структуре, а также тип связи в лиофильном участке влияют на процессы структурообразования в условиях нековалентного связывания дифильных молекул с полимерами.

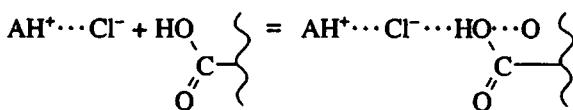
СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ

Хорошо известно, что при взаимодействии кислот с аминами возможны несколько путей протекания реакций с образованием Н-связанных комплексов (тип 1), комплексов с переносом заряда (тип 2) и, наконец, комплексов с полным переносом протона (тип 3).



Факт протекания реакции между исследуемыми аминами и поликислотами в растворах в этиловом спирте легко фиксируется по появлению опалесценции и выпадению осадков при слиянии прозрачных растворов исходных компонентов. В отличие от полимерных систем продукты реакции дикарбоновых кислот остаются в растворенном состоянии, однако основные спектральные признаки образующихся соединений в твердом состоянии не зависят от типа карбоновой кислоты (рис. 1): в спектрах продуктов исчезают полосы колебаний $\nu(\text{C}-\text{H})$ в метильной группе при атоме азота в исходных аминах (2820 cm^{-1}) и колебаний $\nu(\text{C}-\text{N})$ при 1200 cm^{-1} . Ранее это послужило нам основанием сделать вывод о том, что реакция идет с переносом протона [24]. Достоверно степень переноса протона детально проанализирована в работе [25], где отсутствие спектральных признаков карбоксилат-аниона и появление двух слабых широких полос при 2450 и 1900 cm^{-1} как раз и объяснялось с позиций образования сильной водородной связи с сильной поляризацией протона (тип 2). В пользу образования комплекса с переносом заряда свидетельствует и обнаруженное в работе [25] сходство в распределении электронной плотности в молекулах исследуемых комплексов и специально синтезированного металлоорганического комплекса A_2ZnCl_2 .

При замене аминов на их солянокислые соли в растворах с поликарболовой кислотой в этаноле и последующем испарении растворителя образующийся осадок также не является физической смесью исходных продуктов. Сохранение всех спектральных признаков исходных продуктов при полном исчезновении полосы колебаний $\nu(\text{OH})$ в области $2600 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2) позволило предположить, что и в этом случае образующаяся структура стабилизирована водородными связями, а реакция протекает по схеме



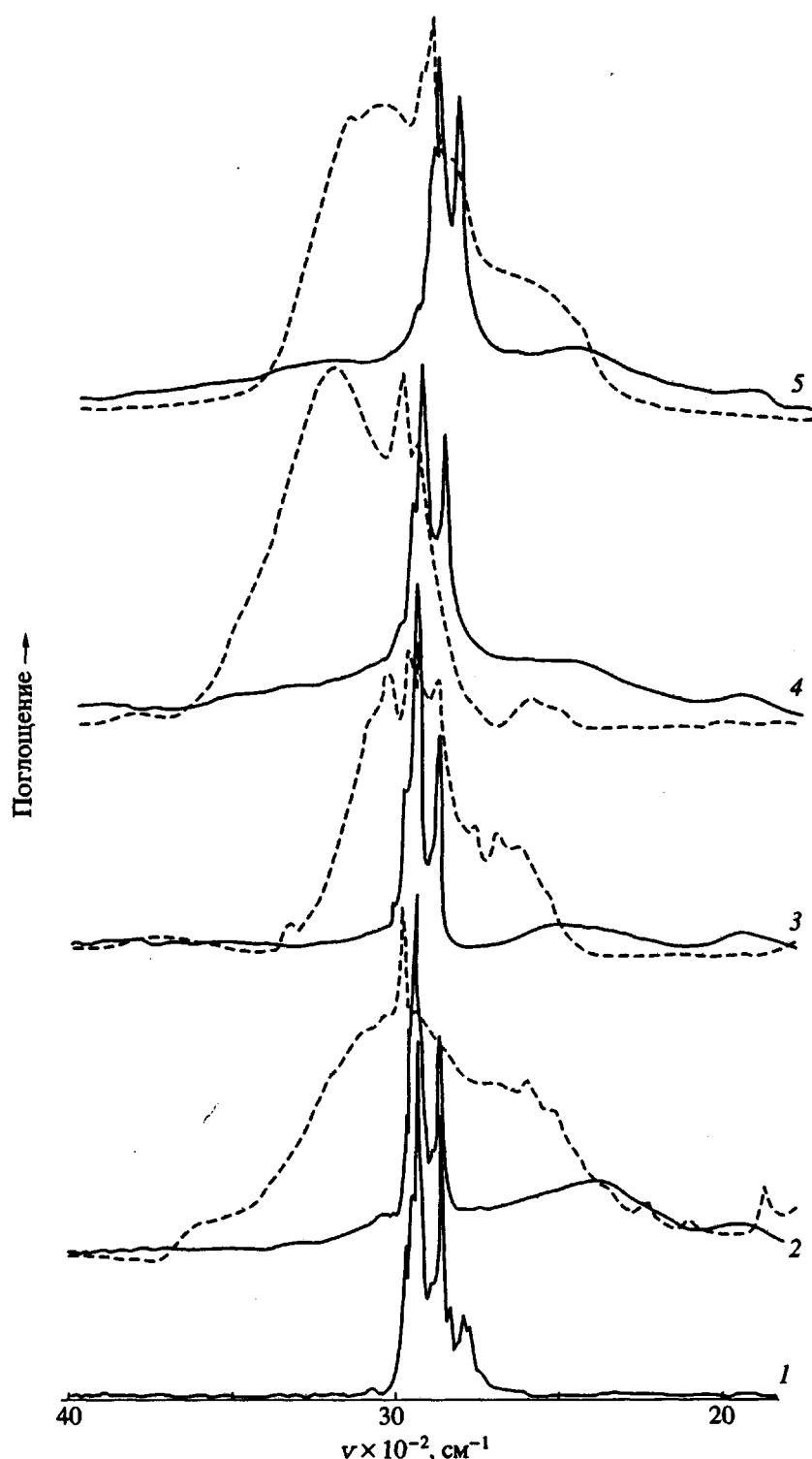


Рис. 1. ИК-фурье спектры амина ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$) (1) и его комплексов состава две группы COOH -один амин МК (2), ПМАК (4), ПАК (5), а также состава 1 : 1 с ГК (3). Штриховыми линиями показаны спектры соответствующих кислот.

Очевидно, что появление водородной связи между хлор-анионом и карбоксильной группой должно ослаблять Н-связь между ионами соли [26]. Свидетельством тому — смещение полос по-

глощения группы NH^+ в область более высоких частот.

Структура и фазовое состояние комплексов в существенной степени зависят от характера и

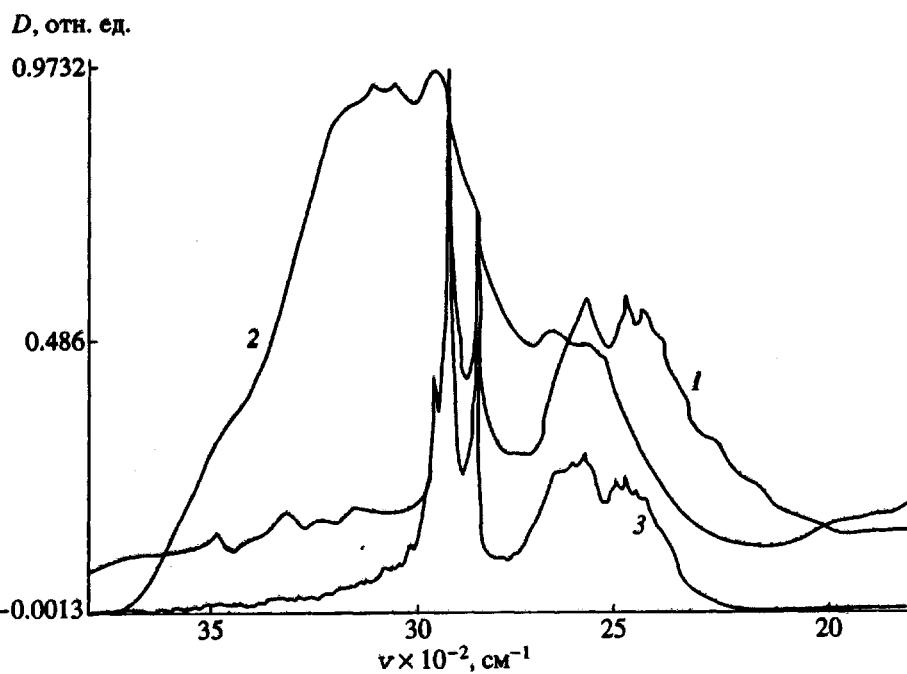


Рис. 2. ИК-фурье спектры солянокислой соли амина ($C_{12}H_{25}O$) (1), ПАК (2) и ее комплекса с солью состава 1 : 1 (3).

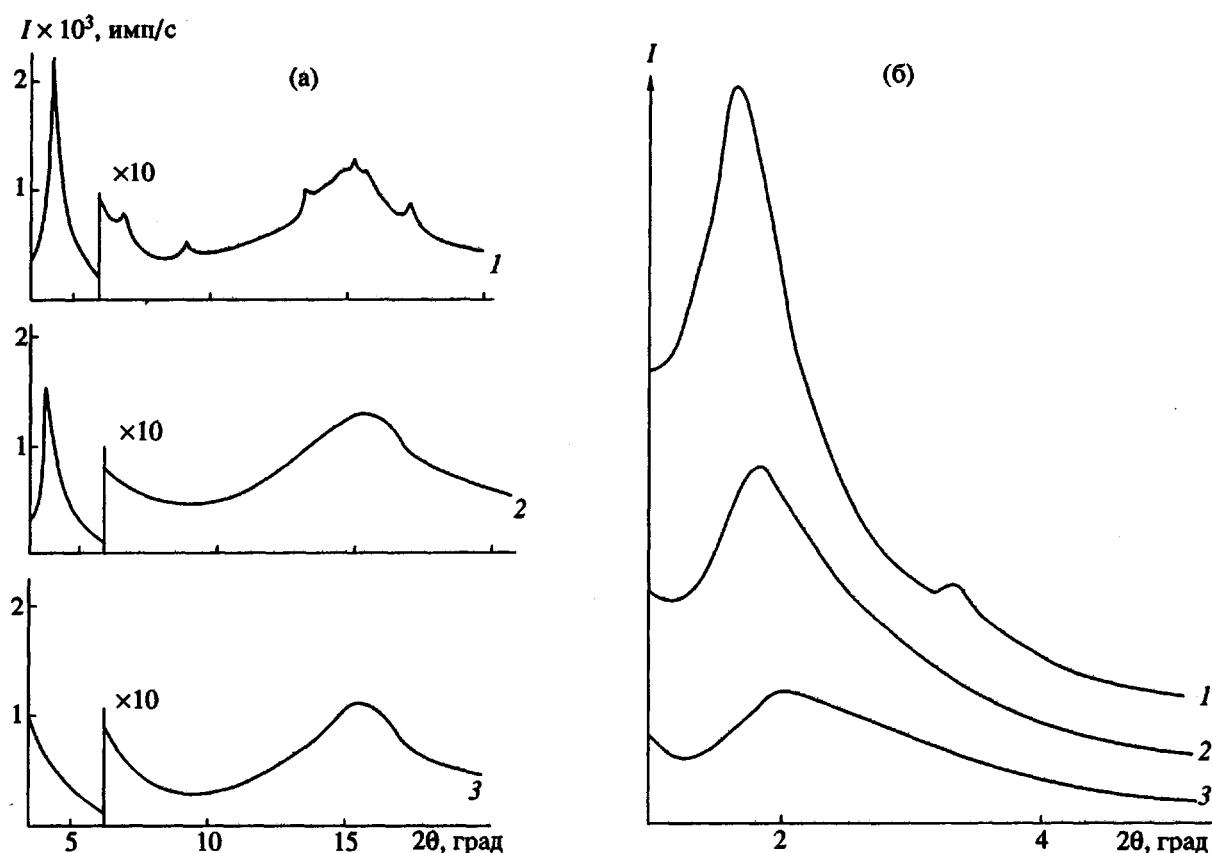


Рис. 3. Дифрактограммы комплекса ПАК с амином ($C_{12}H_{25}O$) состава 2 : 1 при 20 (1), 70 (2) и 150°C (3) (а), а также малоугловые дифрактограммы комплексов состава 2 : 1 (1), 5 : 1 (2) и 7 : 1 (3) при комнатной температуре (б).

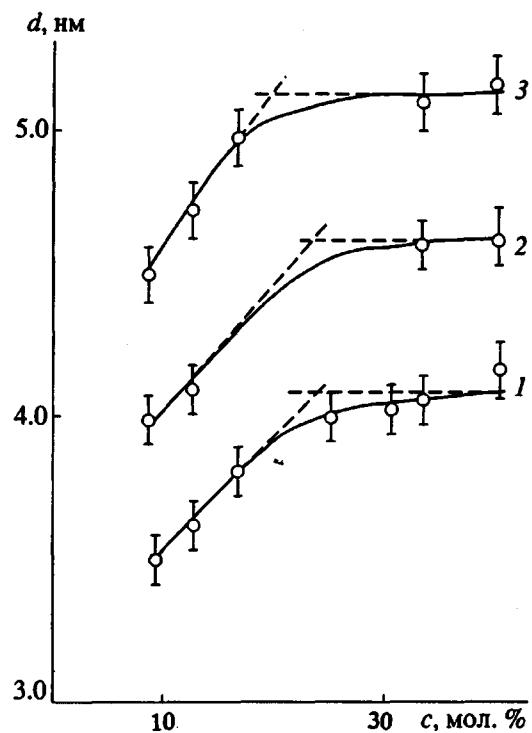


Рис. 4. Межслоевое расстояние в комплексах ПАК с аминами ($C_{12}H_{25}O$) (1), ($C_5H_{11}-\text{цикло}$) (2) и ($C_8H_{17}O$) (3) различного состава.

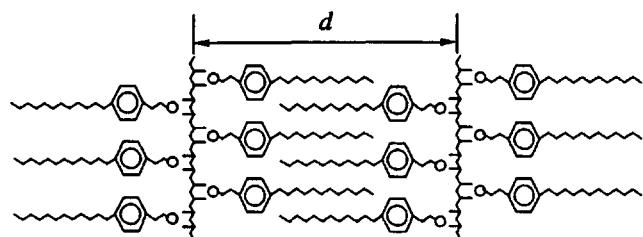


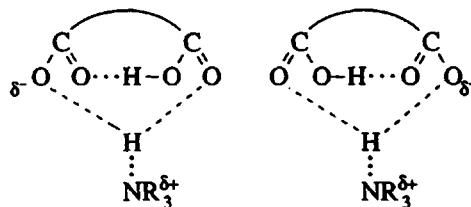
Рис. 5. Модель бислоя в комплексах ПАК с аминами.

типа связи, однако прежде чем перейти к особенностям, связанным со структурой, следует обратить особое внимание на вопрос о характеристическом составе комплексов или предельной степени связывания.

При многократном избытке амина в исходных растворах характеристический состав комплекса в блочном состоянии соответствует соотношению поликислоты : амин 2 : 1 (число карбоксильных групп : число молекул амина) [25]. Вопрос о причинах неэквимолярного состава комплексов можно решить с помощью модельных низкомолекулярных дикарбоновых кислот — МК и ГК. С одной стороны, молекула ГК в наилучшей степени моделирует структурный элемент поликарболовой кислоты между двумя соседними по цепи карбоксильными группами, а с другой — ГК

и МК существенно отличаются между собой по структуре и реакционной способности карбоксильных групп, принадлежащих одной молекуле. В ГК они достаточно независимы друг от друга и способны к образованию межмолекулярных водородных связей, стабилизирующих длинноцепочечные межмолекулярные агрегаты. По расчетам Лебедевой, проведенным в работе [25], доля карбоксильных групп, участвующих в образовании межмолекулярных Н-связей по типу димеров, составляет более 80% в твердой ГК. И это значительно отличает ГК от МК, которая проявляет ярко выраженную тенденцию к образованию внутримолекулярных циклических структур в силу образования сильной внутримолекулярной Н-связи, причем доля линейных димеров не превышает 50%.

Именно эта разница в структуре дикарбоновых кислот лежит в основе различия в составе их характеристических комплексов с аминами: если ГК дает комплексы состава одна группа COOH — один амин, то МК ведет себя подобно поликислотам, образуя комплексы 2 : 1. Последнее в совокупности с детальными спектральными данными позволило высказать предположение о том, что основная причина стабилизации нестехиометрических полимерных комплексов состава 2 : 1 связана с существенной ролью внутримолекулярных водородных связей. Более того, речь может идти об образовании так называемой бифуркатной водородной связи, когда простон, участвующий в сильной Н-связи, способен к образованию дополнительной слабой, но стабильной Н-связи с сильным акцептором протонов. В этом случае комплексы кислота : амин состава 2 : 1 могут иметь две резонансные формы типа



СТРУКТУРА И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ

Комpleксы ПАК с аминами и их солями представляют собой структурно упорядоченные системы, поскольку их рентгенограммы сочетают интенсивный малоугловой рефлекс и диффузное гало в области больших углов рентгеновского рассеяния (рис. 3). Угловое положение малоуглового рефлекса зависит от длины аминного фрагмента таким образом, что соответствующее межплоскостное расстояние d растет по мере ее увеличения (рис. 4). Сопоставление значения межплоскостного расстояния с соответствующей длиной молекулы амина в сочетании с данными о текстурировании малоуглового рефлекса [24] позволило предположить модель структуры ком-

плекса по типу двуслойной упаковки с перекрывающимися алкильными группами (рис. 5). Структура сохраняется и при снижении содержания амина в комплексе, хотя по мере разбавления порядок нарушается, что следует из существенного уширения малоуглового рефлекса и снижения его интенсивности (рис. 3б). Кроме того, изменяется период повторяемости, что свидетельствует об уплотнении слоевой структуры (рис. 4).

Слоевой характер структуры того же типа сохраняется и в комплексах ПАК с солями AH^+Cl^- . Однако, как видно из сравнения рис. 3 и 6, в отличие от Н-связанных аминов их солянокислые соли проявляют ярко выраженную тенденцию к кристаллизации даже в связанном с полимером состоянии. Что же касается продуктов взаимодействия с аминами, то в характеристическом комплексе состава 2 : 1, полученном при испарении растворителя, доля кристаллической фазы составляет не более нескольких процентов (рис. 3). Плавление кристаллов Н-связанного амина происходит в жесткой полимерной матрице, температура стеклования которой зависит от состава комплекса. Выше $T_{\text{пп}}$ полимерная пленка сохраняет оптически анизотропную мелкоконфокальную текстуру, исчезновение которой происходит в сравнительно узком температурном интервале $T_{\text{пп}}$, также зависящем от состава комплекса (рис. 7), и коррелирует с одновременным исчезновением малоуглового рефлекса на дифрактограммах (рис. 3а).

Все эти данные позволяют интерпретировать упорядоченное состояние комплексов с аминами в рамках представлений о формировании термотропных мезоморфных структур смектического типа подобных тем, что описаны для гребнеобразных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях. Существенное отличие заключается в том, что в данном случае формирование смектоподобной структуры осуществляется независимо от того, имеет ли аминный фрагмент в своем составе группу мезогенного (фенилциклогексановую) или немезогенного (алкоксифенильные) строения.

В какой степени формирование мезоморфных структур в указанных системах является свойством, специфичным для полимерного состояния комплексов исследуемого типа? Ответ можно получить при изучении структуры и фазового состояния комплексов на основе МК, ГК и амина, молекулы которого содержат длинный алифатический фрагмент ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$). На рис. 8 в качестве примера приведены кривая ДСК комплекса амина с ГК состава две группы COOH—один амин и его дифрактограммы при различных температурах. Наличие температурной области между двумя эндотермическими пиками, соответствующими температуре плавления кристаллической фазы и температуре полной аморфизации рентгеновской картины, служит указанием на формирование ЖК-фазы с характерными для нее опти-

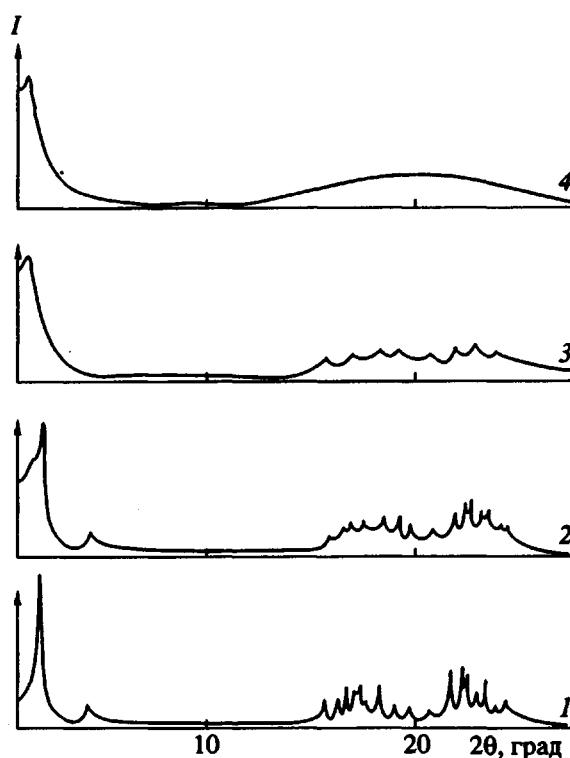


Рис. 6. Дифрактограммы солянокислой соли амина ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$) (1) и ее комплексов с ПАК состава 1 : 1 (2), 2 : 1 (3) и 5 : 1 (4).

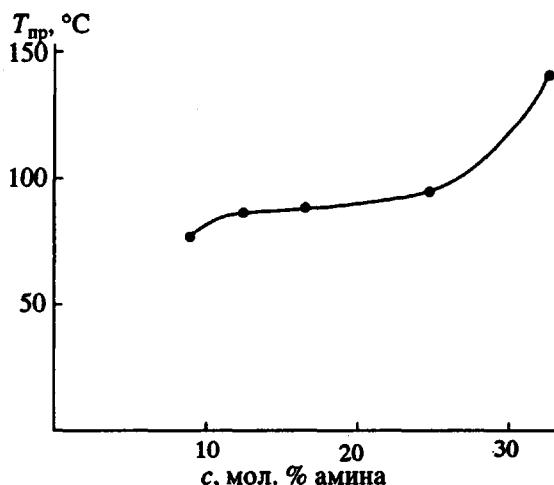


Рис. 7. Зависимость температуры изотропного перехода $T_{\text{пп}}$ от состава комплекса ПАК : амин ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$).

ческими текстурами типа веерной и масляных бороздок (рис. 9). Последнее в сочетании с анализом данных малоуглового рентгеновского рассеяния показывает, что во всех рассмотренных системах реализуется смектический $A(S_A)$ тип мезофазы.

На рис. 10 в качестве примера приведена фазовая диаграмма системы ГК-амин, на которой

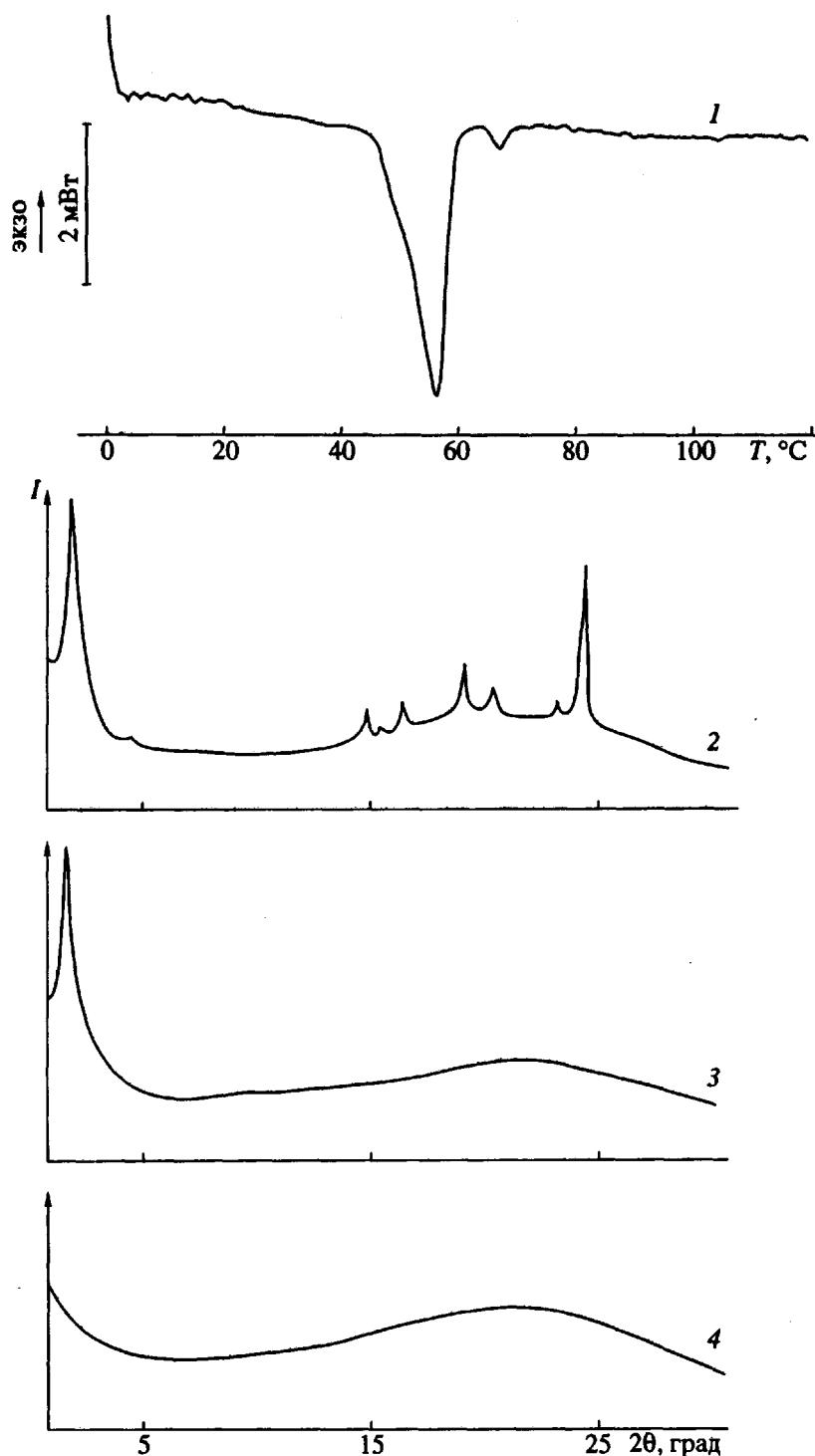


Рис. 8. Кривая ДСК (1) и дифрактограммы комплекса ГК : амин ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$) состава 2 : 1 при 20 (2), 60 (3) и 75°C (4).

отчетливо видна область существования смектической фазы. Максимальная температура существования этой фазы соответствует эквимолярному составу комплекса, хотя, как отмечалось выше, в комплексе характеристического состава реализуется соотношение одна группа COOH — один амин (одна молекула ГК : две молекулы ами-

на). Положение последнего, отмеченное стрелкой на фазовой диаграмме, отвечает появлению области ЖК-фазы в той части диаграммы, которая соответствует избытку амина.

В случае комплексов с МК картина более сложная, и смектическую фазу образуют системы существенно обогащенные кислотой. Сопос-

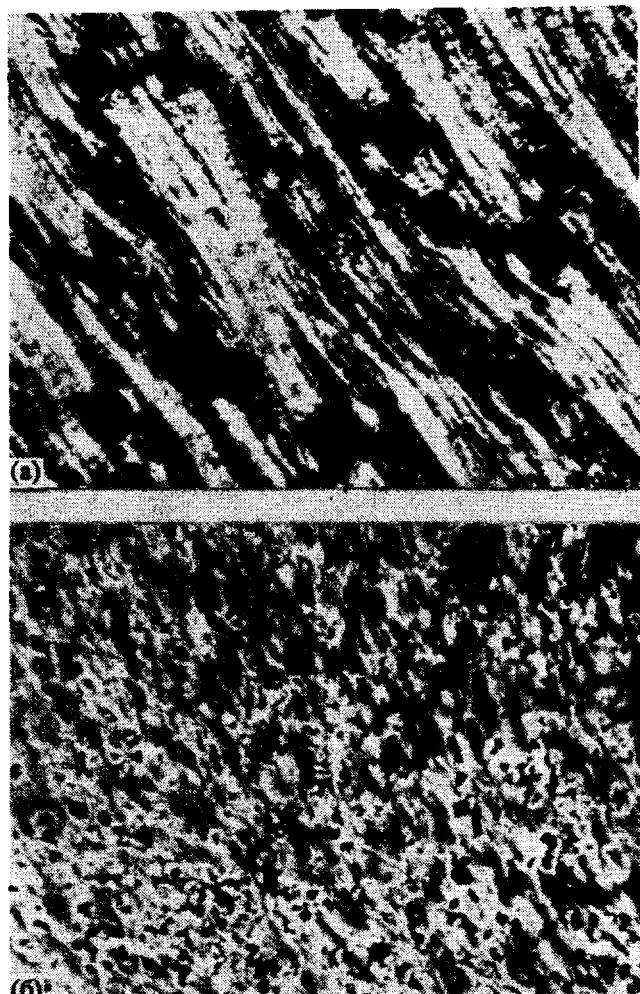


Рис. 9. Оптические текстуры комплексов МК (а) и ГК (б) с амином ($C_{12}H_{25}O$) состава 2 : 1 в ЖК-фазе.

тавление собственных размеров молекул компонентов в индивидуальном состоянии и в комплексах различного состава с экспериментально наблюдаемыми значениями межплоскостных расстояний позволяет проанализировать ряд различных типов упаковки в смектических слоях и предложить модель, приведенную на рис. 11. Исходя из этой модели, становится ясно, что смектические слои в полимерных и низкомолекулярных комплексах в целом идентичны, особенно в части, отвечающей упаковке алифатических групп молекул Н-связанного амина.

Таким образом, склонность к образованию смектических фаз является общим свойством рассматриваемых систем независимо от того, участвует ли в образовании комплекса ди- или поликарбоновая кислоты. Понимание основных причин формирования и стабилизации в них тер-

мопрочных ЖК-фаз должно базироваться на проявлении этой тенденции независимо от строения аминного фрагмента – мезогенного (каламитического типа) или немезогенного и преимущественной стабилизации мезофазы в комплексах состава 2 : 1 и более, обогащенных свободными карбоксильными группами.

Последнее означает, что в основе обнаруженного мезоморфизма лежит не жесткость или геометрическая анизотропия отдельных блоков, а ярко выраженная дифильность системы и связанные с ней процессы микросегрегации. По своей структуре такие системы подобны ламелярным фазам в водных растворах амфи菲尔ных молекул и, в частности, в растворах солянокислых солей исследуемых аминов. В этом случае роль водных прослоек играют Н-связанная с амином микрофаза кислоты, составленная либо из цепных

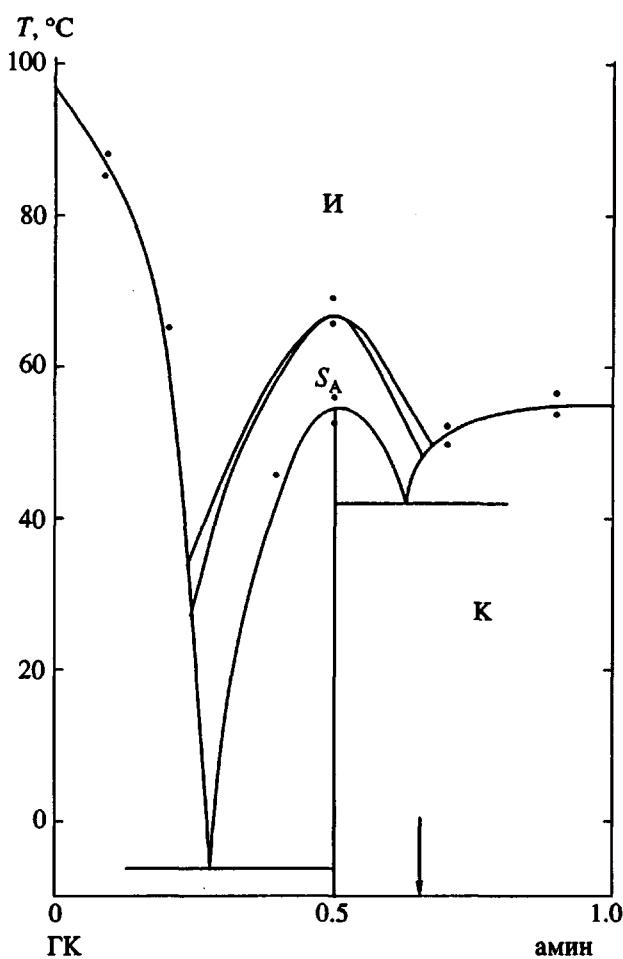


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы ГК : амин ($C_{12}H_{25}O$).

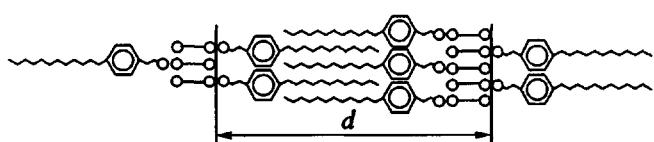


Рис. 11. Модель бислоя в комплексах дикарбоновых кислот с аминами.

молекул поликислот, либо из молекул дикарбоновых кислот, связанных между собой сеткой водородных связей. Очевидно, что исследуемые комплексы представляют собой особый класс мезоморфных систем, находящихся в пограничной области между термо- и лиотропными жидкими кристаллами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J. // Angew. Chem. 1988. B. 100. № 1. S. 139.
2. Ahlers M., Ringsdorf H., Rosemeyer H., Seela F. // Colloid. Polymer Sci. 1990. V. 268. № 1. P. 132.
3. Honda Y., Kurihara K., Kunitake T. // Chem. Lett. 1991. № 3. P. 681.
4. Sasaki D.Y., Kurihara K., Kunitake T. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 9685.
5. Krauch T., Zaitsev S.Y., Zubov V.B. // Colloid Surf. 1991. V. 57. № 2. P. 383.
6. Mertesdorf C., Plesnivy T., Ringsdorf H., Suci P.A. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 2631.
7. Bennett M.G., Jones B. // J. Chem. Soc. 1939. № 2. P. 420.
8. Weygand C., Gabler R. // Z. Phys. Chem. 1940. V. 46. № 2. P. 270.
9. Schubert H., Dehne R., Uhlig V. // Z. Chem. 1972. V. 12. № 1. P. 219.
10. Kato T., Frechet J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8533.
11. Kresse H., Szulzewsky I., Diele S., Paschke R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 238. P. 13.
12. Pyzuk W., Kowczynski A., Gorecka E. // Liquid Cryst. 1991. V. 10. P. 593.
13. Giroud-Godquin A.M., Billard J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 66. № 1. P. 147.
14. Brienne M.-J., Gabard J., Lehn J.-M., Stibor I. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. P. 1868.
15. Ebert M., Kleppinger R., Soliman M., Wolf M., Wendorff J., Lattermann G., Staufer G. // Liquid Cryst. 1990. V. 7. № 4. P. 553.
16. Kato T., Frechet M.J. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 2. P. 360.
17. Kumar U., Frechet J.M.J., Kato T., Ijiie Seiji, Timura K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. № 11. P. 1531.
18. Kato T., Kihara H., Kumar U., Fujishima A., Uryu T., Frechet J.M.J. // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 2. P. 722.
19. Bazuin C.G., Brandys F.A. // Chem. Mater. 1992. V. 4. № 5. P. 970.
20. Тальрозе Р.В., Моргун И.М., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 765.
21. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
22. Хандуриня Ю.В., Дембо А.Т., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 235.
23. Busiko V., Corradini P., Vacatello M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 1033.
24. Корниенко Е.В., Сычева Т.И., Купцов С.А., Безбородов В.С., Лебедева Т.Л., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34, № 11. С. 132.
25. Lebedeva T.L., Shandryuk G.A., Sycheva T.I., Bezborodov V.S., Talroze R.V., Plate N.A. // J. Molec. Structure (in press).
26. Денисов Г.С., Кузина Л.А. // Молекулярная спектроскопия. 1990. № 8. С. 184.

Specific Interactions during Mesomorphic Self-Organization of Some Polymeric Systems

R. V. Tal'roze and N. A. Platé

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – Principal regularities controlling the formation of complexes between long-chain tertiary amines and poly- and dicarboxylic acids by hydrogen bonding with strong protonic polarization are discussed. These complexes were found to form smectic LC structures. The main causes leading to stabilization of LC phases in these systems were considered.