

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 12, с. 2055–2064

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.245

СИНТЕЗ НОВЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ¹

© 2000 г. X.-M. Zhu*, Р. А. Винокур**, С. А. Пономаренко*, Е. А. Ребров***,
А. М. Музафаров***, Н. И. Бойко*, В. П. Шибаев*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический* и физический** факультеты
119899 Москва, Воробьевы горы

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

Поступила в редакцию 11.01.2000 г.

Принята в печать 15.02.2000 г.

Впервые осуществлен синтез двух серий карбосилановых ферроэлектрических ЖК-дендримеров с первой по третью генерации с 8, 16 и 32 концевыми хиральными мезогенными группами, соответственно. Структура всех синтезированных новых соединений доказана с помощью ЯМР-спектроскопии. Все они формируют хиральную смектическую С-мезофазу в широком температурном интервале. Показано, что с увеличением номера генерации уменьшается спонтанная поляризация; максимальное ее значение для дендримера первой генерации составляет около 140 нКл/см².

ВВЕДЕНИЕ

В 1984 г. появилось сообщение [1] о синтезе первого ферроэлектрического ЖК-полимера. В течение последних лет ферроэлектрические ЖК-полимеры являются предметом пристального научного интереса исследователей, вызванного возможностью использования таких материалов в оптике и электронной технике [2]. На сегодняшний день синтезировано большое число линейных и гребнеобразных ферроэлектрических ЖК-полимеров, что позволило установить определенные корреляции между их химической структурой и физическими свойствами с целью создания материалов с оптимальными физико-химическими характеристиками.

Однако в последние годы внимание исследователей, работающих в области ЖК-полимеров, направлено на особый класс сверхразветвленных ЖК-соединений – ЖК-дендримеров [3–10]. Боль-

шинство известных на сегодняшний день ЖК-дендримеров образуют смектические типы ахиральных мезофаз [3–10]. В работе [11] сообщено о синтезе первого ферроэлектрического ЖК-дендримера третьей генерации на основе 2,2-бис-(гидроксиметил)пропионовой кислоты. Для этого дендримера наблюдали электрооптический отклик, однако какие-либо данные о величине спонтанной поляризации в такой системе отсутствуют.

В настоящей статье мы представляем результаты синтеза и исследования двух рядов новых карбосилановых ферроэлектрических ЖК-дендримеров, содержащих концевые хиральные мезогенные группы, а также предварительные данные об их фазовом поведении и ферроэлектрических свойствах. На рис. 1 приведено химическое строение ЖК-дендримера второй генерации $G\text{-}2(\text{Und-Mesogen})_{16}$ ². Выбор этих двух серий, каждая из которых включает ЖК-дендримеры с первой по третью генерации, позволяет нам установить зависимость физических свойств (температуры и энталпии фазовых переходов, значения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33141) и Программы “Университеты России – фундаментальные исследования” (грант 5178), фонда INTAS (гранты YSF 99-4007 и 99-365).

² В формуле $G\text{-}n(\text{Und-Mesogen})_m$, $G\text{-}n$ – номер генерации, m – число концевых групп.

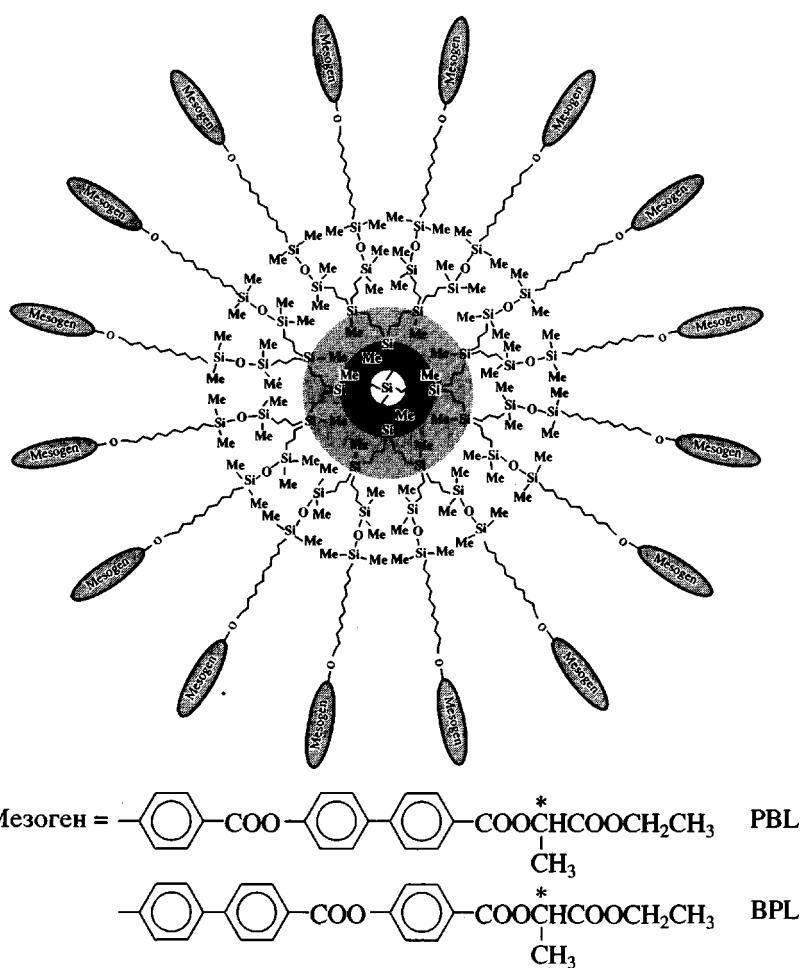


Рис. 1. Молекулярное строение ЖК-дендридеров $G-2(\text{Und-Mesogen})_{16}$.

спонтанной поляризации и т.д.) от молекулярных структурных параметров (номера генерации и химической природы мезогенных групп).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез хиральных мезоморфных мономеров с концевой углерод-углеродной двойной связью

4-(10-Ундцен-1-илокси)бензойная кислота (Ia). К 5.2 г (3.77×10^{-2} моль) 4-гидроксibenзойной кислоты приливали раствор 3.8 г (9.5×10^{-2} моль) NaOH в 60 мл смеси этанол–вода (3 : 1). Полученный раствор кипятили при перемешивании в течение 1 ч, затем медленно, по каплям добавляли 9.7 мл (4.52×10^{-2} моль) 11-бромундцена-1. Смесь кипятили при перемешивании с обратным холодильником в течение 40 ч. Затем реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой, подкисляли разбавленным раствором HCl до pH 3–4.

Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из этанола. Полученное белое кристаллическое вещество сушили в вакууме. Выход 7.4 г (68%). Фазовые переходы: K 77 N 117 I . ИК (cm^{-1}): 3420 (ОН в COOH), 2940, 2860 (CH_2), 1680 (CO в COOH), 1640 (C=C), 1600 (C–C в Ar), 1260 (C–O–C).

4-(10-Ундцен-1-илокси)бифенил-4'-карбоновая кислота (Ib). Синтез осуществляли аналогично соединению Ia. Полученное вещество очищали перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Выход составлял 61%. Фазовые переходы: K 227 N (разл.). ИК (cm^{-1}): 3420 (ОН в COOH), 2940, 2860 (CH_2), 1680 (CO в COOH), 1640 (C=C), 1600 (C–C в Ar), 1260 (C–O–C).

4-Метоксикарбонилоксibenзойная кислота (IIb). Синтез проводили по методике [12]. В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную механичес-

кой мешалкой, капельной воронкой и термометром помещали 10.0 г (7.2×10^{-2} моля) 4-гидроксибензойной кислоты и приливали раствор 8.5 г (2.13×10^{-1} моля) NaOH в 200 мл воды. Прибор охлаждали водой со льдом и медленно, в течение 3 ч, прикалывали 9 мл (1.18×10^{-1} моля) метилхлорформиата. Смесь перемешивали еще в течение 2 ч, после чего добавляли соляную кислоту до pH 5, осадок отфильтровывали, промывали водой. После высушивания в вакууме над P_2O_5 продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Выход 69%. $T_{\text{пл}} = 170^\circ\text{C}$. ИК (см^{-1}): 3100–2600 (ОН), 1770 (CO в MeOCOOAr), 1690 (CO в ArCOOH), 1600 (C–C в Ar), 1260 (C–O–C).

4-Метоксикарбонилоксибифенил-4'-карбоновая кислота (Па). Синтез осуществляли аналогично методике получения соединения IIб. Полученное вещество чистили перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Выход 92%. Фазовые переходы: $K = 260$ N (разл.). ИК (см^{-1}): 3100–2600 (ОН), 1770 (CO в MeOCOOAr), 1690 (CO в ArCOOH), 1600 (C–C в Ar), 1260 (C–O–C).

4-Метоксикарбонилоксибензоилхлорид (Шб). В круглодонную колбу на 200 мл помещали 3.0 г (1.53×10^{-2} моля) соединения IIб. Медленно приливали 5 мл тионилхлорида, затем добавляли каплю ДМФА и оставляли на 8 ч с обратным воздушным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Наблюдалось выделение газа и постепенное растворение осадка. Избыток тионилхлорида отогнали на роторном испарителе и остаток перекристалзовывали из смеси толуол–гептан (1:5). Вещество, представляющее собой бесцветные игольчатые кристаллы, сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 92%. $T_{\text{пл}} = 82^\circ\text{C}$.

4-Метоксикарбонилоксибифенил-4'-карбонилхлорид (Ша). Синтез осуществляли аналогично соединению Шб. Выход 94%. $T_{\text{пл}} = 132^\circ\text{C}$ (разл.).

(S)–(+)-4'–[1-(этоксикарбонил)этил]–4-метоксикарбонилоксибензоат (IVб). К раствору 7 мл (6.15×10^{-2} моля) этил–(S)–лактата, 9 мл триэтиламина в 100 мл абсолютного ТГФ медленно при охлаждении водой со льдом, добавляли раствор 10 г (4.66×10^{-2} моля) соединения Шб, в ТГФ. Смесь перемешивали в течение 1 суток, затем добавляли 500 мл диэтилового эфира и промывали рас-

твор водой (3 раза по 500 мл). Эфирную вытяжку сушили безводным Na_2SO_4 . После отгонки растворителя в вакууме продукт чистили при помощи колоночной хроматографии (элюент этилацетат–толуол, 1:10). Выход: 7.7 г бесцветного масла (89%). ИК (см^{-1}): 1770 (CO в MeOCOOAr), 1760 (CO в ArCOOR), 1720 (CO в RCOOEt), 1600 (C–C в Ar), 1260 (C–O–C). $[M]_D^{25} = +55.4^\circ$ (CHCl_3).

(S)–(+)-4'–[1-(этоксикарбонил)этил]–4-метоксикарбонилоксибифенилкарбоксилат (IVа). Синтез осуществляли аналогично соединению IVб. Выход 80%. Полученное вещество представляло собой белые кристаллы с $T_{\text{пл}} = 55^\circ\text{C}$. ИК (см^{-1}): 1770 (CO в MeOCOOAr), 1760 (CO в ArCOOR), 1720 (CO в RCOOEt), 1600 (C–C в Ar), 1260 (C–O–C). $[M]_D^{25} = +119.8^\circ$ (CHCl_3).

(S)–(+)-4'–[1-(этоксикарбонил)этил]–4-гидроксибензоат (Vб). 4.5×10^{-3} моля соединения IVб растворяли в 50 мл этанола, охлаждали льдом с водой и приливали 25 мл 25%-ного водного раствора амиака. За ходом реакции следили при помощи ТСХ (элюент этилацетат : толуол = 1 : 2). После завершения процесса раствор подкисляли уксусной кислотой до слабощелочной реакции, разбавляли водой и экстрагировали несколько раз этиловым эфиром (общий объем экстракта составлял около 500 мл). Раствор сушили безводным Na_2SO_4 и растворитель отгоняли на роторном испарителе. Вещество чистили на колонке с силикагелем (элюент этилацетат : толуол = 1 : 2). Выход 80%. Полученное вещество представляло собой бесцветное масло. ИК (см^{-1}): 3460 (ОН), 1740 (CO в ArCOOR), 1710 (CO в RCOOEt), 1600 (C–C в Ar), 1260 (C–O–C). $[M]_D^{25} = +64.5^\circ$ (CHCl_3).

(S)–(+)-4'–[1-(этоксикарбонил)этил]–4-гидроксибифенилкарбоксилат (Va). Синтез осуществляли аналогично соединению Vб. Выход 85%. Полученное вещество представляло собой белые кристаллы с $T_{\text{пл}} = 153^\circ\text{C}$. ИК (см^{-1}): 3460 (ОН), 1740 (CO в ArCOOR), 1710 (CO в RCOOEt), 1600 (C–C в Ar), 1260 (C–O–C). $[M]_D^{25} = +136.6^\circ$ (CHCl_3).

(S)–(+)-4-[1-(этоксикарбонил)этоксикарбонил]фенил-4'–(10-ундеценилокси)бифенил-4'-карбоксилат (BPL-I). 4 г (1.09×10^{-2} моля) соединения Iб и 2.62 г (1.10×10^{-2} моля) соединения Vб растворяли в минимальном количестве ТГФ. После полного растворения при перемешивании добавляли 2.7 г (1.31×10^{-2} моля) дициклогексилкарбодиимида и 0.134 г (1.1×10^{-3} моля) N,N' -диметиламинопиридинина. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 суток, фильтровали, растворитель отгоняли, остаток растворяли в 400 мл этилового эфира

и промывали сначала водой (3 раза по 400 мл), затем 5%-ным раствором уксусной кислоты (1 раз 400 мл) и снова водой (3 раза по 400 мл). Эфирную вытяжку сушили безводным Na_2SO_4 . После отгонки растворителя в вакууме продукт чистили при помощи колоночной хроматографии (элюент этилацетат : толуол = 1 : 20). Выход 60%. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): δ = 1.200–1.560 (м, 15H), 1.638 (д, 3H), 1.811 (м, 2H), 2.041 (м, 2H), 4.005 (т, 2H), 4.238 (к, 2H), 4.954 (м, 2H), 5.319 (к, 1H), 5.813 (м, 1H), 6.998 (д, 2H), 7.333 (д, 2H), 7.595 (д, 2H), 7.696 (д, 2H), 8.181 (д, 2H), 8.230 (д, 2H). Элементный анализ, %: C 73.50, H 7.16, O 19.34. Вычислено, %: C 73.72, H 7.17, O 19.11. $[\text{M}]_D^{25} = +92.0^\circ$ (CHCl_3).

(S)-(+)–4-[1-(этоксикарбонил)этоксикарбонил]бифенил-4'-(10-ундеценилокси)фенил-4'-карбоксилат (PBL-I). Синтез осуществляли аналогично BPL-I из соединений Ia и Va. Выход 80%. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): δ = 1.200–1.560 (м, 15H), 1.646 (д, 3H), 1.821 (м, 2H), 2.043 (м, 2H), 4.044 (т, 2H), 4.242 (к, 2H), 4.956 (м, 2H), 5.333 (к, 1H), 5.814 (м, 1H), 6.976 (д, 2H), 7.305 (д, 2H), 7.668 (д, 4H), 8.158 (д, 4H). Найдено, %: C 73.83, H 7.19, O 18.98. Вычислено, %: C 73.32; H 7.17; O 19.11. $[\text{M}]_D^{25} = +133.2^\circ$ (CHCl_3).

Синтез мезогенсодержащих фрагментов с концевой группой Si–H

(S)-(+)–4-[1-(этоксикарбонил)этоксикарбонил]фенил-4'-(11-(тетраметилдисилоксил)ундекилокси)бифенил-4'-карбоксилат (BPL-II). Реакционную смесь, состоящую из 1.4 г (2.39×10^{-3} моля) соединения VIb, 1 мл (9.13×10^{-3} моля) диметилхлорсилана, 3 мл абсолютного толуола и 10 мкл раствора дивинилтетраметил дисилоксан-платины в ксиоле (PC072), перемешивали магнитной мешалкой в закрытом сосуде при 40°C в течение 96 ч. Завершенность реакции контролировали по исчезновению на спектрах ЯМР ^1H сигналов протонов концевой углерод-углеродной связи: $\delta_1 = -4.956$ (м, 2H), $\delta_2 = 5.814$ (м, 1H). После завершения реакции в реакционную смесь прибавляли 9.7 мл (8.85×10^{-2} моля) диметилхлорсилана и 15 мл сухого ТГФ, затем к полученному раствору при интенсивном перемешивании при капывали раствор 5 мл (6.2×10^{-2} моля) пиридина и 0.9 мл

(5×10^{-2} моля) воды в 10 мл ТГФ, после чего добавляли 300 мл этилового эфира и 50 мл воды. Слой этилового эфира промывали несколько раз водой до нейтральной реакции. После обезвоживания сульфатом магния растворитель упаривали в вакууме. Полученное вещество очищали хроматографически на колонке, заполненной силикагелем (элюент этилацетат–толуол, 1 : 20). Выход: 1.2 г (70%). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): δ = 0.056 (с, 6H), 0.158 (д, 6H), 0.523 (т, 2H), 1.219–1.544 (м, 19H), 1.638 (д, 3H), 1.813 (м, 2H), 4.008 (т, 2H), 4.240 (к, 2H), 4.673 (м, 1H), 5.320 (к, 1H), 7.001 (д, 2H), 7.333 (д, 2H), 7.595 (д, 2H), 7.697 (д, 2H), 8.181 (д, 2H), 8.231 (д, 2H).

(S)-(+)–4-[1-(этоксикарбонил)этоксикарбонил]бифенил-4'-(11-(тетраметилдисилоксил)ундекилокси)фенил-4'-карбоксилат (PBL-II). Синтез осуществляли аналогично BPL-II. Выход 70%. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): δ = 0.053 (с, 6H), 0.156 (д, 6H), 0.523 (т, 2H), 1.200–1.520 (м, 19H), 1.643 (д, 3H), 1.821 (м, 2H), 4.043 (т, 2H), 4.240 (к, 2H), 4.670 (м, 1H), 5.331 (к, 1H), 6.975 (д, 2H), 7.301 (д, 2H), 7.666 (д, 4H), 8.155 (д, 4H).

Синтез ЖК-дендримеров

G-1(Und-PBL)₈. Реакционную смесь, состоящую из 0.046 г (6.6×10^{-5} моля) дендритной карбосилановой матрицы G-1(All)₈, 0.76 г (1.06×10^{-3} моля) соединения PBL-II, 10 мкл PC072 и 3 мл абсолютно го толуола, перемешивали магнитной мешалкой в закрытом сосуде при 40°C в течение одной недели. Завершенность реакции контролировали с помощью ГПХ по соотношению пиков высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений. После завершения реакции реакционную смесь пропускали через колонку с силикагелем для дезактивации катализатора, элюент этилацетат. Продукт отмывали от низкомолекулярных соединений многократным кипячением в этаноле. Для очистки от высокомолекулярных примесей использовали метод preparative ГПХ. Выход: 0.37 г (86.9%). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц): δ = (0.072 (с, 12H), 0.031 (с, 96H), 0.543 (м, 64H), 1.187–1.529 (м, 176H), 1.640 (д, 24H), 1.813 (м, 16H), 4.022 (т, 16H), 4.236 (к, 16H), 5.323 (к, 8H), 6.958 (д, 16H), 7.290 (д, 16H), 7.654 (д, 32H), 8.147 (д, 32H).

Синтез соединений G-2(Und-PBL)₁₆, G-3(Und-PBL)₃₂, G-1(Und-BPL)₈, G-2(Und-BPL)₁₆ и G-3(Und-BPL)₃₂ осуществляли по аналогичной методике. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц):

G-2(Und-PBL)₁₆: δ = -0.073 (с, 36H), 0.029 (с, 192H), 0.551 (м, 144H), 1.200–1.521 (м, 360H),

1.636 (д, 48Н), 1.800 (м, 32Н), 4.015 (т, 32Н), 4.233 (к, 32Н), 5.321 (к, 16Н), 6.956 (д, 32Н), 7.287 (д, 32Н), 7.652 (д, 64Н), 8.142 (д, 64Н).

G-3(Und-PBL)₃₂: $\delta = -0.072$ (с, 84Н), 0.029 (с, 384Н), 0.559 (м, 304Н), 1.200–1.527 (м, 728Н), 1.633 (д, 96Н), 1.801 (м, 64Н), 4.010 (т, 64Н), 4.230 (к, 64Н), 5.320 (к, 32Н), 6.954 (д, 64Н), 7.285 (д, 64Н), 7.650 (д, 128Н), 8.140 (д, 128Н).

G-1(Und-BPL)₈: $\delta = -0.075$ (с, 12Н), 0.026 (с, 96Н), 0.553 (м, 64Н), 1.195–1.537 (м, 176Н), 1.626 (д, 24Н), 1.794 (м, 16Н), 3.986 (т, 16Н), 4.231 (к, 16Н), 5.311 (к, 8Н), 6.978 (д, 16Н), 7.317 (д, 16Н), 7.575 (д, 16Н), 7.676 (д, 16Н), 8.163 (д, 16Н), 8.212 (д, 16Н).

G-2(Und-BPL)₁₆: $\delta = -0.078$ (с, 36Н), 0.023 (с, 192Н), 0.553 (м, 144Н), 1.176–1.531 (м, 360Н), 1.627 (д, 48Н), 1.792 (м, 32Н), 3.978 (т, 32Н), 4.229 (к, 32Н), 5.306 (к, 16Н), 6.976 (д, 32Н), 7.315 (д, 32Н), 7.574 (д, 32Н), 7.673 (д, 32Н), 8.164 (д, 32Н), 8.212 (д, 32Н).

G-3(Und-BPL)₃₂: $\delta = -0.073$ (с, 84Н), 0.027 (с, 384Н), 0.556 (м, 304Н), 1.174–1.517 (м, 728Н), 1.621 (д, 96Н), 1.784 (м, 64Н), 3.961 (т, 64Н), 4.227 (к, 64Н), 5.305 (к, 32Н), 6.960 (д, 64Н), 7.303 (д, 64Н), 7.558 (д, 64Н), 7.658 (д, 64Н), 8.155 (д, 64Н), 8.197 (д, 64Н).

Физико-химические методы исследования

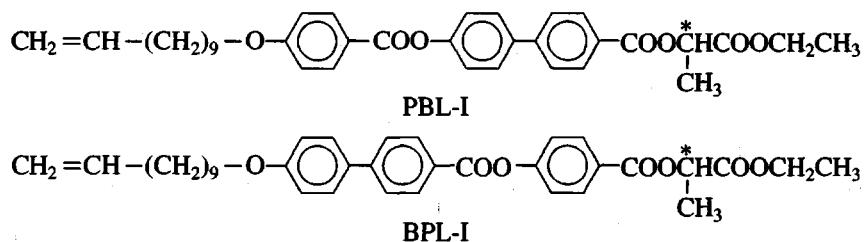
Спектры ЯМР ¹Н регистрировали на приборе "Bruker WP-250" в CDCl₃. ИК-спектры записывали на приборе "Bruker WP-200" в области 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с KBr, в случае маслобразных соединений вещества наносили тонким слоем на пластину из KBr. ГПХ-анализ проводили на приборе KNAUER,

снабженном колонкой "Waters" (8 × 300 мм), наполненной ультрастирогелем 1000 Å (7 мкм), элюент ТГФ, детектор УФ-спектрофотометр KNAUER. Для препаративной ГПХ использовали прибор KNAUER, снабженный колонкой "Waters" (19 × 300 мм), наполненной ультрастирогелем 1000 Å (7 мкм). Текстурные исследования выполняли с использованием поляризационного микроскопа "ЛОМО Р-112", оборудованного нагревательным столиком с микропроцессорной регулировкой скорости изменения температуры "Mettler FP-86". Наблюдения вели, как правило, в скрещенных поляроидах. Калориметрические исследования проводили на термосистеме "Mettler TA 4000". Скорость изменения температуры составляла 10 град/мин. Образцы готовили в виде таблеток массой 10–20 мг. Для измерения спонтанной поляризации использовали метод переполяризации. Значение спонтанной поляризации вычисляли из петли гистерезиса. Петли гистерезиса получали путем интегрирования тока через электрооптическую ячейку. Для измерения использовали синусоидальное напряжение (амплитуда 60 Вт, частота 10–80 Гц). Толщина образца 10 мкм. Проводимость компенсировали с помощью переменного резистора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез карбосилановых дендримеров с концевыми хиральными мезогенными группами был осуществлен по разработанной нами и апробированной в предыдущих работах схеме [5]. Она состоит из трех основных этапов.

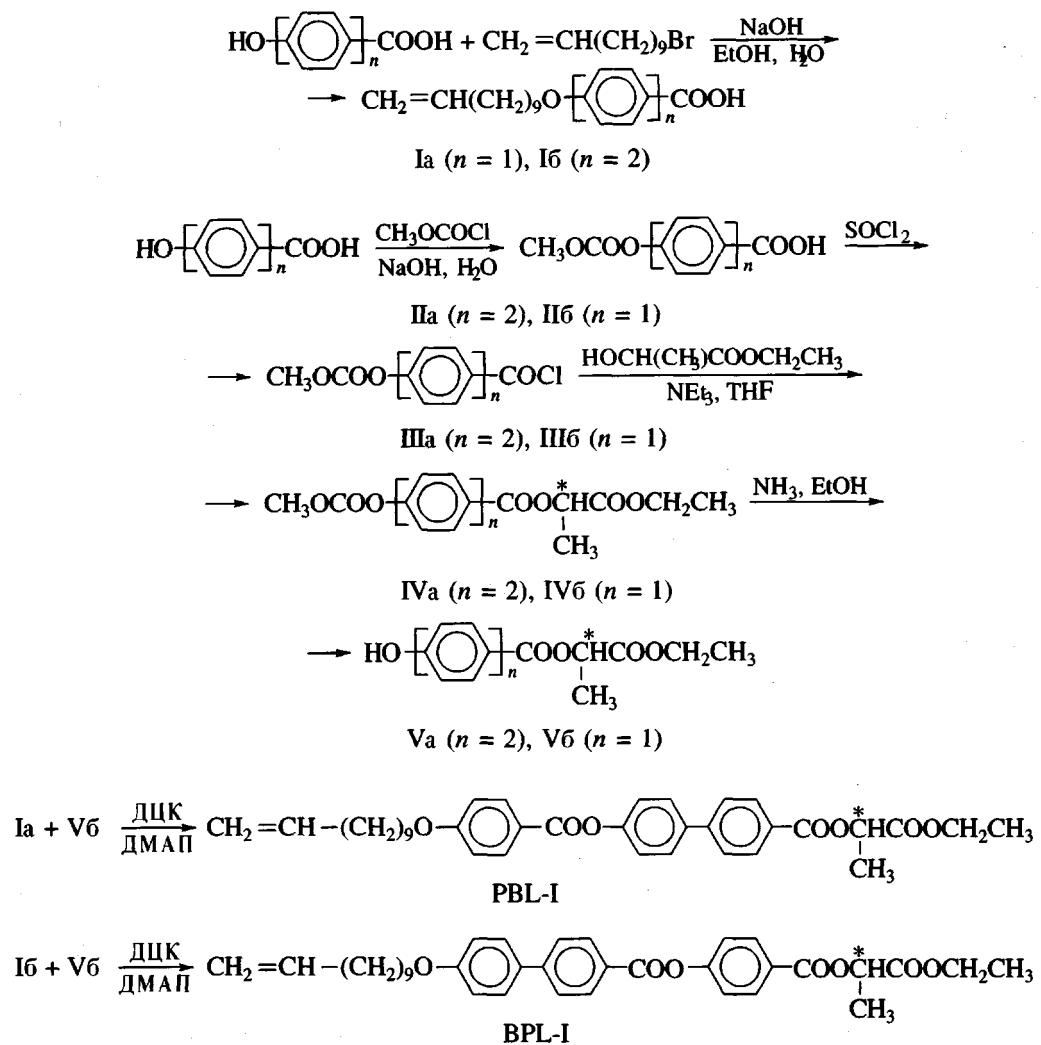
1. Синтез хиральных мезоморфных мономеров с концевой углерод-углеродной двойной связью. Химическое строение полученных в работе хиральных мезоморфных мономеров приведено ниже.



В качестве оптически-активных фрагментов молекулы нами были выбраны производные этил-(S)-лактата, широко используемые для синтеза ЖК-ферроэлектриков [13–15]. Наличие длинного спейсера и протяженного мезогенного фрагмента должно обеспечить реализацию в таких соединениях хиральной смектической мезофа-

зы, ответственной за ферроэлектрические свойства [16]. Кроме того, варьирование ароматической группировки при оптически активном фрагменте позволяет проследить влияние химической природы мезогенного фрагмента на фазовое состояние, термические и электрооптические свойства ЖК-дендримеров.

Синтез виниловых мономеров осуществляли по схеме, представленной ниже.



(ДМАП – диметиламинопиридин).

4-(10-ундецен-1-илокси)бензойную кислоту (Ia) и 4-(10-ундецен-1-илокси)бифенил-4'-карбоновую кислоту (Iб) синтезировали с помощью реакции Вильямсона взаимодействием 11-бромуундецена-1 и 4-гидроксибензойной кислоты или 4-гидроксибифенил-4'-карбоновой кислоты соответственно. Для синтеза (S)-(+)4'-(1-(этоксикарбонил)этил)-4-гидроксибензоата (Vб) и (S)-(+)4'-(1-(этоксикарбонил)этил)-4-гидроксибифенилкарбоксилата (Va) применяли метод метилхлорформиатной защиты с последующим снятием защиты в этаноле в присутствии аммиака. Хиральные мономеры PBL-I и BPL-I получали реакцией этерификации между соединениями (Ia) и (Va) или (Iб) и (Vб) соответственно в присутствии дициклогексилкарбодиимида и N,N'-диметиламинопиридина в ТГФ.

Строение полученных мономеров доказывали методом ЯМР-спектроскопии. Фазовое поведение синтезированных мономеров представлено ниже:

PBL-I: K_1 52°C K_2 66°C SmC^* 80°C SmA 134°C I

BPL-I: K_1 46°C K_2 53°C SmC^* 115°C SmA 150°C I

Следует отметить, что оба мономера, как и ожидалось, формируют хиральную смектическую C (SmC^*)-фазу.

2. Модификация мономеров. Цель модификации мономеров – получение мезогенсодержащего соединения, содержащего концевую группу Si–H, способную реагировать с поверхностными аллильными группами карбосилиановых дендримеров. Модификацию мезоморфных мономеров

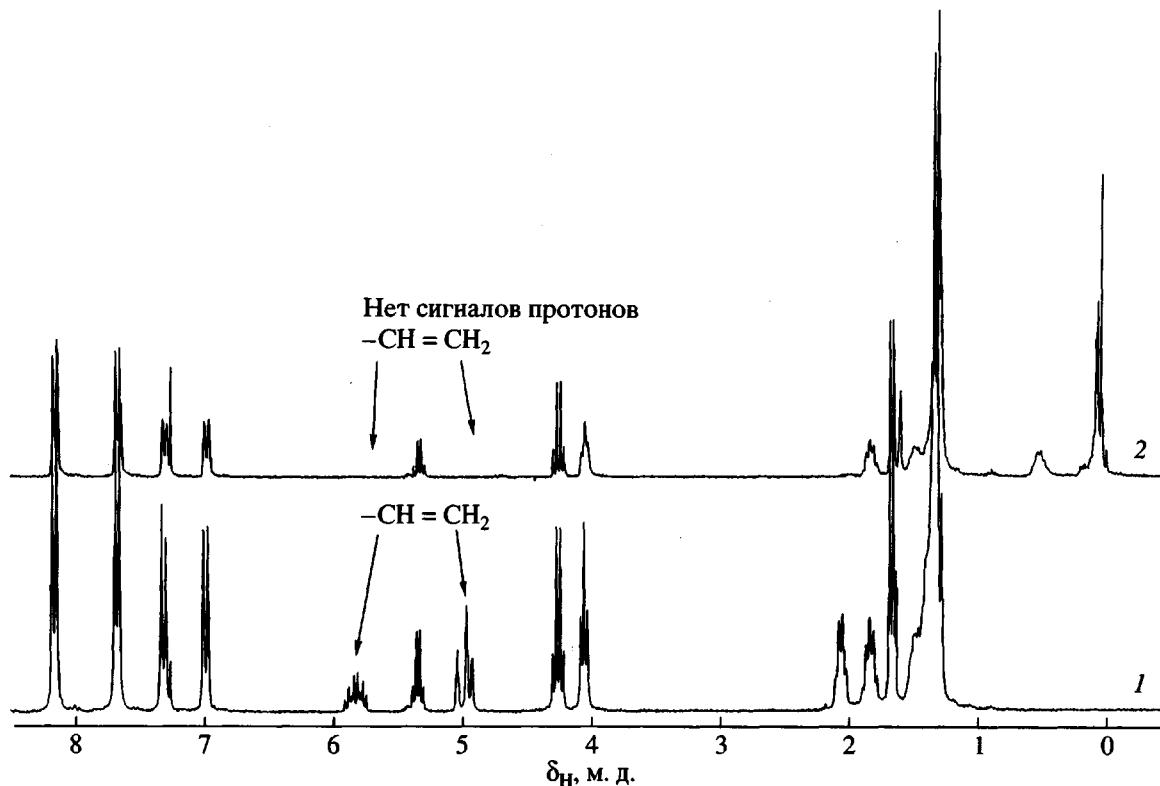
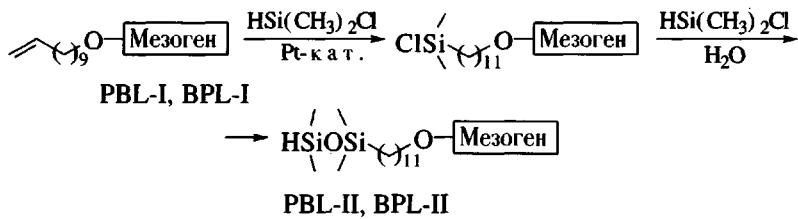


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H мезоморфного мономера PBL-1 (1) и реакционной смеси после гидросилилирования (2).

осуществляли с помощью реакции гидросилилирования диметилхлорсиланом в присутствии

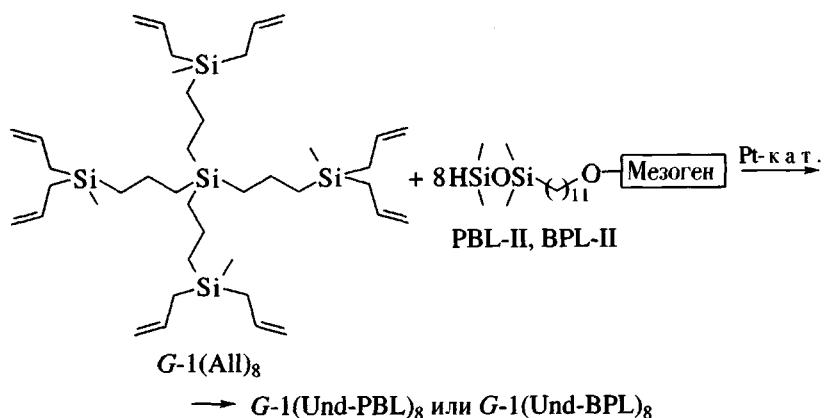
Pt-катализатора с последующим согидролизом с большим избытком диметилхлорсилана:



где Pt-кат. – платино-дивинилтетраметилдисилоксановый комплекс.

Полноту прохождения реакции контролировали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. На спектре ЯМР ^1H исчезали сигналы протонов концевой двойной связи $\text{CH}=\text{CH}_2$: $\delta_1 = 4.956$ м. д. (дублет дублетов, 2Н) и $\delta_2 = 5.814$ (мультиплет, 1Н) (рис. 2). На ИК-спектре появлялась полоса 1260 cm^{-1} , соответствующая колебаниям связи $-\text{Si}-\text{CH}_3$.

3. Синтез ЖК-дендримеров. В качестве дендритных матриц нами были выбраны карбосилановые дендримеры генераций 1–3 с концевыми аллильными группами, синтезированные и охарактеризованные в предыдущих наших работах [17]. Присоединение модифицированных мезогенных групп к карбосилановым дендримерам с концевыми аллильными группами проводили по реакции гидросилилирования в присутствии Pt-катализатора:



Завершенность реакции контролировали с помощью ГПХ по соотношению пиков высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений.

Строение полученных ЖК-дendриферов доказывали методом ЯМР-спектроскопии. На рис. 3 приведен ЯМР ^1H -спектр ЖК-дendрифера $G\text{-}1(\text{Und-PBL})_8$. Соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов полностью со-

ответствуют теоретическим рассчитанным значениям.

Индивидуальность и чистоту всех полученных ЖК-дendриферов доказывали методом ГПХ (таблица). Как видно, все полученные ЖК-дendрифры являются монодисперсными соединениями.

Данные поляризационной оптической микроскопии и ДСК-анализа показали, что все денди-

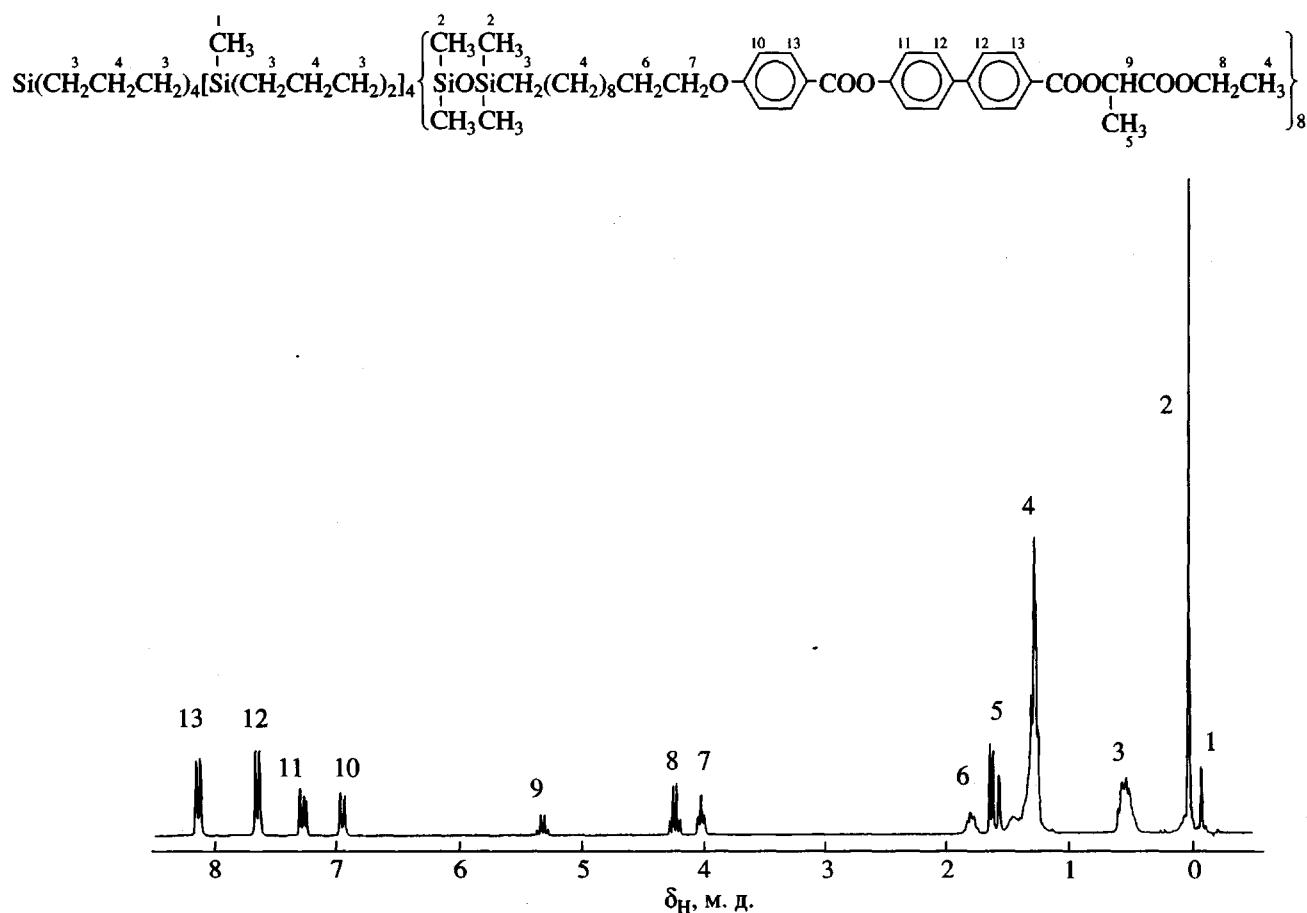


Рис. 3. ЯМР ^1H -спектр ЖК-полимера $G\text{-}1(\text{Und-PBL})_8$.

Фазовое поведение, полидисперсность и значения спонтанной поляризации при приведенной температуре полученных ЖК-дендримеров

ЖК-дендример	Фазовые переходы, °C	M_w/M_n (ГПХ)	P_s , нКл/см ² ($T = T^* - 20$)
$G\text{-}1(\text{Und-PBL})_8$	$g\text{-}5 SmC^* 175 (10.1) I$	1.01	60
$G\text{-}2(\text{Und-PBL})_{16}$	$g\text{-}4 SmC^* 167 (8.5) I$	1.02	29
$G\text{-}3(\text{Und-PBL})_{32}$	$g\text{-}4 SmC^* 158 (6.3) I$	1.02	13
$G\text{-}1(\text{Und-BPL})_8$	$g\text{-}5 SmC^* 176 SmA 182 (9.4) I$	1.01	39
$G\text{-}2(\text{Und-BPL})_{16}$	$g\text{-}5 SmC^* 159 (3.2) SmA 166 (8.1) I$	1.02	28
$G\text{-}3(\text{Und-BPL})_{32}$	$g\text{-}5 SmC^* 156 SmA 183 (5.4) I$	1.02	26

Примечание. T^* – температура фазового перехода из SmC^* -мезофазы в SmA -фазу, либо из SmC^* -фазы в изотропный расплав; g – стеклообразное состояние. В скобках – энталпия перехода, Дж/г.

меры являются жидкокристаллическими. Как видно из таблицы, с увеличением номера генерации интервал существования SmC^* -фазы в дендримерах уменьшается, кроме того убывает энталпия перехода из ЖК-фазы в изотропное состояние. Что касается температуры стеклования, то она практически не зависит от номера генерации. Следует заметить, что все ЖК-дендримеры характеризуются низкой температурой стеклования. Дендримеры серии $G\text{-}n(\text{Und-PBL})_m$ образуют только хиральную наклонную смектическую мезофазу SmC^* с характерной разрушенной веерной текстурой. Характер полиморфных превращений в дендримерах серии $G\text{-}n(\text{Und-BPL})_m$ более сложный: для них наблюдается формирование не только SmC^* , но и ортогональной смектической SmA -мезофазы.

Электрооптические исследования синтезированных ЖК-дендримеров показали, что в области существования SmC^* -мезофазы наблюдается эффект электрооптического переключения. Значения спонтанной поляризации при приведенной температуре представлены в таблице. Подчеркнем, что с увеличением номера генерации ЖК-дендримера значения спонтанной поляризации уменьшаются.

Подробное исследование фазового поведения с привлечением данных РСА и электрооптических свойств полученных ЖК-дендримеров будет представлено позже.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shibaev V.P., Kozlovsky M.V., Beresnev L.A., Blinov L.M., Platé N.A. // Polym. Bull. 1984. V. 12. P. 299.
- Kozlovsky M.V., Haase W. Electrical and Optical Polymer Systems / Ed. by Wise D.L., Wnek G.E., Trantolo D.J., Cooper T.M., Gresser J.D. New York: Marcel Dekker, 1998. P. 1141.
- Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Василенко Н.Г., Музрафов А.М., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1086.
- Percec V., Chu P., Ungar G., Zhou J. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 46. P. 11441.
- Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P.1.
- Frey H., Lorenz K., Mühlhaupt R. // Macromol. Symp. 1996. V. 102. P.19.
- Lorenz K., Höller D., Stühn B., Mühlhaupt R., Frey H. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 5. P. 414.
- Percec V., Johansson G., Ungar G., Zhou J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. № 41. V. 118. P. 9855.
- Balagurusami V.S.K., Ungar G., Percec V., Johansson G. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 7. P. 1539.
- Cameron J., Facher A., Lattermann G., Diele S. // Adv. Mater. 1997. V.9. № 5. P. 398.
- Busson P., Ihre H., Hult A. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V.120. № 35. P. 9070.
- Chin E., Goodby J. W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 141. P. 311.
- Grüneberg K., Naciri J., Shashidhar R. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 10. P. 2486.
- Naciri J., Pfeiffer S., Shashidhar R. // Liq. Cryst. 1991. V. 10. № 4. P. 585.
- Sekiya T., Yuasa K., Uchida S., Hachiya S., Hashimoto K., Kawasaki K. // Liq. Cryst. 1993. V. 14. № 5. P. 1255.
- Goodby J.W., Slaney A.J., Booth J., Nishiyama I., Vuijk J.D., Styring P., Toyne J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 243. P. 231.
- Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музрафов А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.

Synthesis of New Carbosilane Ferroelectric Liquid-Crystalline Dendrimers

X.-M. Zhu*, R. A. Vinokur**, S. A. Ponomarenko*, E. A. Rebrov***, A. M. Muzaferov***,
N. I. Boiko*, and V. P. Shibaev*

Departments of Chemistry and Physics**, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

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

Abstract—Two series of carbosilane ferroelectric LC dendrimers of the first–third generations containing 8, 16, and 32 chiral mesogenic terminal groups, respectively, were synthesized for the first time. The structure of all the synthesized compounds was studied by NMR spectroscopy. It was found that all these compounds display a chiral smectic C mesophase in a wide temperature interval. It was demonstrated that as the generation number increases, spontaneous polarization diminishes; its maximum for the dendrimer of the first generation is about 140 nC/cm².