

УДК 541.64:536.7

СИНТЕЗ И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАРБОСИЛАНОВЫХ ЖК-ДЕНДРИМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНИСОВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2001 г. Е. В. Агина*, С. А. Пономаренко*, Н. И. Бойко*, Е. А. Ребров**,
А. М. Музафаров**, В. П. Шибаев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

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

Поступила в редакцию 02.11.2000 г.
Принята в печать 06.12.2000 г.

Описан синтез пяти генераций карбосилановых ЖК-дендримеров с концевыми мезогенными группами на основе производных анисовой кислоты, присоединенными к карбосилановым дендритным матрицам через ундециленовый спейсер. Строение всех полученных новых соединений охарактеризованы методами ПМР-спектроскопии и ГПХ. Методами ДСК и поляризационно-оптической микроскопии изучено фазовое поведение ЖК-дендримеров. Показано, что все они образуют ЖК-фазу в широком температурном интервале, причем с увеличением номера генерации дендримера температура изотропизации возрастает, а энталпия – уменьшается.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время одной из активно развивающихся областей химии и физикохимии высокомолекулярных соединений является синтез и изучение свойств дендримеров – сверхразветвленных соединений, имеющих регулярное каскадное молекулярное строение [1]. Число разветвлений в молекулах дендримеров увеличивается от центра к периферии послойно в геометрической прогрессии; это приводит к тому, что их форма приближается к сферической, особенно для больших генераций².

Среди дендримеров особый интерес представляют ЖК-дендримеры, сочетающие в составе молекул сферическую дендритную архитектуру с анизодиаметрическими мезогенными группами, ответственными за формирование ЖК-фазы [2, 3]. Такое необычное строение молекул может приводить к иерархической структурной организации в ЖК-ме-

зофазе, нетипичной для других ЖК-систем [4, 5]. Карбосилановый ЖК-дендример пятой генерации с цианобифенильными мезогенными группами G-5(Und-CB)₁₂₈³, описанный в указанных выше работах, образует как смектическую мезофазу за счет взаимодействия концевых мезогенных групп, так и различные типы колончатых мезофаз, образованных макромолекулами дендримера. Исследование таких ЖК-дендримеров методом атомно-силовой микроскопии позволило выявить необычную наноструктурную организацию таких систем [6].

К настоящему времени синтезированы различные ЖК-дендримеры на основе полиорганосилоксановых [2], карбосилановых [3, 7–9], полипропилен-иминовых [10, 11], полиамидоаминовых [12] и других дендритных матриц. В молекулах таких соединений можно выделить следующие структурные элементы: дендритную матрицу, алифатические спейсеры и концевые мезогенные группы (рис. 1).

Как было показано ранее, каждый из указанных структурных элементов оказывает свое влияние на

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы "Университеты России" (грант 991721), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33141) и фонда INTAS (грант 99-365).

² Число наращенных слоев ветвления в молекуле дендримера называется его номером генерации.

E-mail: lcp@genebee.msu.ru (Шибаев Валерий Петрович).

³ В формуле G-n(X)_m n означает номер генерации, m – количество концевых групп X, указанных в скобках.

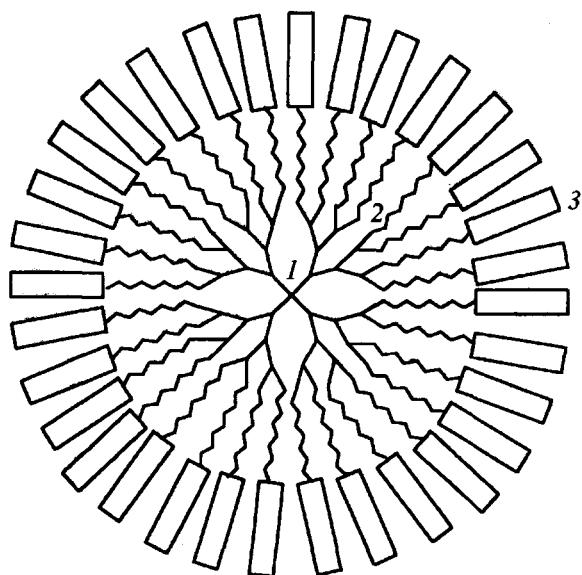


Рис. 1. Схематическое изображение молекулы ЖК-дендримера: 1 – дендритная матрица, 2 – алифатические спейсеры, 3 – мезогенные группы.

формирование ЖК-фазы [13], однако накопленных на сегодняшний день данных недостаточно для понимания закономерностей формирования различных типов мезофаз при варьировании таких молекулярных параметров, как номер генерации, длина спейсера и химическое строение мезогенных фрагментов. В связи с этим необходим дальнейший целенаправленный синтез широкого круга ЖК-дендримеров с последовательно варьируемыми указанными выше параметрами и сопоставление их свойств со свойствами уже описанных ЖК-дендримеров. Отсюда и вытекает постановка настоящей работы, включающая синтез новой серии карбосилановых ЖК-дендримеров с концевыми мезогенными группами на основе производных аниевой кислоты и изучение их фазового поведения в зависимости от номера генерации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе "Bruker WP-250". Аналитическую и препаративную ГПХ проводили на приборе KNAUER, колонки "Waters" (8 × 300 мм и 19 × 300 мм), наполненные ультрастирогелем 1000 Å (7 мкм). Элюент ТГФ, детекторы – рефрактометр "Waters R-410" и УФ-спектрофотометр KNAUER. Алкинилсодержащие олигомеры очищали на колонке (20 × 300 мм), заполненной силикагелем-60 (фракция 40/60) производства фирмы "Merck". Элюент

толуол-этилацетат (20 : 1). Для ТСХ-анализа использовали пластины Silufol UV-254. Темперту фазовых переходов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термосистеме "Mettler TA-4000". Скорость сканирования 10 град/мин. Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходов проводили в скрещенных поляризаторах с помощью поляризационного микроскопа "Ломо Р-112", обогруженного нагревательным столиком с микропроцессорной регулировкой скорости нагревания "Mettler FP-800".

Модификация мезогенных групп

(4'-Гидроксифенил)-4-метоксибензоат (I). К раствору 35 г (320 ммоль) гидрохинона и 9.2 мл (64 ммоль) триэтиламина в 100 мл сухого ТГФ при перемешивании и температуре 0°C прикалывали раствор 9 мл (64 ммоль) хлорангидрида аниевой кислоты в 100 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 72 ч, затем выливали в большое количество подкисленной до pH 1 воды. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали сначала 10%-ным раствором NaHCO_3 до pH 9, а затем водой до pH 7. Остаток высушивали и дважды перекристаллизовали из этанола. Выход 11.1 г (71%). $T_{\text{пл}} = 154\text{--}155^\circ\text{C}$ (по лит. данным [14] $T_{\text{пл}} = 155^\circ\text{C}$).

[4'-(Деценил-9-карбонилокси)фенил]-4-метоксибензоат (II). К раствору 9.21 г (38 ммоль) соединения I и 5.43 мл (38 ммоль) триэтиламина в 75 мл сухого ТГФ при перемешивании и температуре 0°C прикалывали раствор 8.18 г (40 ммоль) хлорангидрида ундекиленовой кислоты в 50 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего добавляли 300 мл свежеперегнанного хлороформа и 30 мл воды. Слой хлороформа промывали водой, затем 10%-ным раствором NaHCO_3 и снова водой до нейтральной реакции. После обезвоживания хлоридом кальция растворитель упаривали из раствора в вакууме, остаток перекристаллизовали из этанола. Выход 11 г (79%). ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц), δ, м. д.: 1.20–1.45 (перекрывающиеся сигналы, 10Н); 1.75 (м, 2Н); 2.03 (м, 2Н); 2.55 (т, 2Н); 3.89 (с, 3Н); 4.95 (м, 2Н); 5.81 (м, 1Н); 6.97 (д, 2Н); 7.11 (д, 2Н); 7.21 (д, 2Н); 8.14 (д, 2Н).

[4'-(10-(Диметилхлорсилил)декилкарбонилокси)фенил]-4-метокси-бензоат (III). Раствор 8.96 г (22 ммоль) соединения II и 7.2 мл (66 ммоль) диметилхлорсилана в 30 мл абсолютного толуола тщательно сушили и в токе аргона добавляли 5 мкл раствора комплекса платины с дивинилтетраметилдицилоксаном в ксилоле (PC-072). Реакционную смесь

нагревали в закрытом сосуде в атмосфере аргона при 30°C в течение 72 ч. Завершенность реакции контролировали по исчезновению в ЯМР-спектре сигналов протонов концевой двойной углерод-углеродной связи: δ = 4.95 (м, 2H) и 5.80 (м, 1H). Продукт не выделяли ввиду сильной гигроскопичности хлорсилановых производных. ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц), δ, м. д.: 0.39 (с, 6H); 0.81 (м, 2H); 1.25–1.45 (перекрывающиеся сигналы, 14H); 1.75 (м, 2H); 2.55 (т, 2H); 3.89 (с, 3H); 6.97 (д, 2H); 7.11 (д, 2H); 7.21 (д, 2H); 8.14 (д, 2H).

[4'-(11,11,13,13-Тетраметил-12-окса-11,13-дисилатридесил-карбонилокси)фенил]-4-метоксибензоат (IV). К раствору 2.78 г (5.52 ммоля) соединения III и 24 мл (0.22 моля) диметилхлорсилана в 25 мл сухого ТГФ при интенсивном перемешивании и 0°C прикапывали раствор 12.2 мл (0.15 моля) пиридина и 2.5 мл (0.15 моля) воды в 25 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 30 мин, затем добавляли 300 мл хлороформа и 50 мл воды. Слой хлороформа промывали несколько раз водой до нейтральной реакции. После обезвоживания хлоридом кальция растворитель упаривали из раствора в вакууме. Полученное вещество дважды очищали хроматографически на колонке, заполненной силикагелем ("Merck", 40–60 меш), элюент толуол-этилацетат (20 : 1). Выход 2.5 г (83%). $T_{K1-K2} = 36^\circ\text{C}$, $T_{K2-S} = 49^\circ\text{C}$, $T_{S-I} = 59^\circ\text{C}$. ЯМР ¹H (C₆D₆, 250 МГц), δ, м. д.: 0.27 (с, 6H); 0.30 (д, 6H); 0.76 (м, 2H); 1.25–1.65 (перекрывающиеся сигналы, 14H); 1.73 (м, 2H); 2.36 (т, 2H); 3.25 (с, 3H); 5.15 (м, 1H); 6.77 (д, 2H); 7.15 (д, 4H); 8.33 (д, 2H).

Синтез ЖК-дендримеров

G-1(Und-Anis)₈. Реакционную смесь, состоящую из 0.138 г (1.98×10^{-4} моль) дендритной карбосилановой матрицы G-1(All)₈, 1.29 г (2.37 ммоля) соединения IV, 5 мкл РС-072 и 10 мл сухого толуола, перемешивали на магнитной мешалке в закрытом сосуде (в атмосфере аргона) при 35°C (на масляной бане) в течение 72 ч. После завершения процесса реакционную смесь пропускали через силикагель для дезактивации катализатора; элюент ТГФ. Продукт отмывали от избытка соединения IV кипячением с метанолом по стандартной методике. Окончательную очистку продукта от высокомолекулярной примеси проводили методом препаративной ГПХ. Выход 0.250 г (25%). ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц), δ, м. д.: –0.07 (с, 12H); 0.06 (с, 96H); 0.45–0.65 (м, 64H); 1.25–1.45 (м, 136H); 1.7–1.8 (м, 16H); 2.54 (т, 16H); 3.88

(с, 24H); 6.97 (д, 16H); 7.11 (д, 16H); 7.20 (д, 16H); 8.12 (д, 16H).

G-2(Und-Anis)₁₆. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-Anis)₈ из 0.164 г (9.61×10^{-5} моль) дендритной карбосилановой матрицы G-2(All)₁₆, 1.46 г (2.68 ммоля) соединения IV и 10 мкл РС-072, без кипячения в метаноле после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.370 г (40%) хроматографически чистого дендримера. ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц), δ, м. д.: –0.08 (с, 36H); 0.06 (с, 192H); 0.45–0.65 (м, 144H); 1.2–1.4 (м, 300H); 1.70–1.80 (м, 32H); 2.53 (т, 32H); 3.88 (с, 48H); 6.96 (д, 32H); 7.11 (д, 32H); 7.20 (д, 32H); 8.13 (д, 32H).

G-3(Und-Anis)₃₂. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-Anis)₈ из 0.104 г (2.79×10^{-5} моль) дендритной карбосилановой матрицы G-3(All)₃₂, 0.9 г (1.65 ммоля) соединения IV и 5 мкл РС-072 после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.257 г (44%) хроматографически чистого дендримера. ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц), δ, м. д.: –0.08 (с, 84H); 0.03 (с, 384H); 0.4–0.7 (м, 304H); 1.2–1.4 (м, 512H); 1.67–1.77 (м, 64H); 2.52 (т, 64H); 3.88 (с, 96H); 6.95 (д, 64H); 7.10 (д, 64H); 7.19 (д, 64H); 8.11 (д, 64H).

G-4(Und-Anis)₆₄. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-Anis)₈ из 0.182 г (2.34×10^{-5} моль) дендритной карбосилановой матрицы G-4(All)₆₄, 1.64 г (3.01 ммоля) соединения IV и 20 мкл РС-072, без кипячения в метаноле после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.420 г (42%) хроматографически чистого дендримера. ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц), δ, м. д.: –0.08 (с, 180H); 0.04 (с, 768H); 0.45–0.65 (м, 624H); 1.2–1.4 (м, 1268H); 1.65–1.75 (м, 128H); 2.52 (т, 128H); 3.85 (с, 192H); 6.95 (д, 128H); 7.08 (д, 128H); 7.18 (д, 128H); 8.11 (д, 128H).

G-5(Und-Anis)₁₂₈. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-Anis)₈ из 0.184 г (1.16×10^{-5} моль) дендритной карбосилановой матрицы G-5(All)₁₂₈, 1.62 г (2.98 ммоля) соединения IV и 5 мкл РС-072 после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.480 г (48%) хроматографически чистого дендримера. ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц), δ, м. д.: –0.08 (с, 372H); 0.02 (с, 1536H); 0.4–0.7 (м, 1264H); 1.2–1.4 (м, 2296H); 1.65–1.75 (м, 256H); 2.50 (т, 256H); 3.84 (с, 384H); 6.93 (д, 256H); 7.07 (д, 256H); 7.17 (д, 256H); 8.07 (д, 256H).

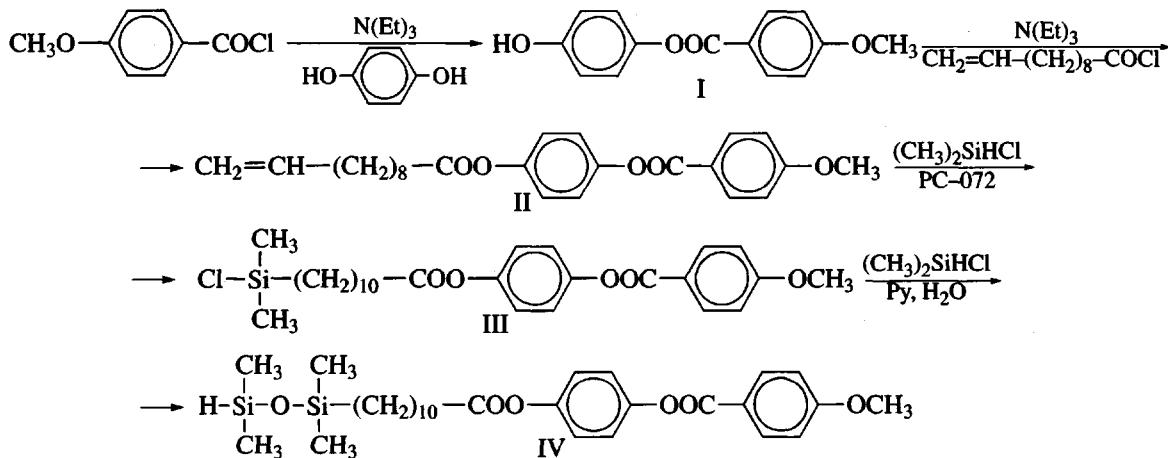
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ЖК-дендримеров

Ранее разработанная схема получения карбосилановых дендримеров с концевыми мезогенными группами [15] состоит из трех основных этапов: синтез карбосилановых дендритных матриц различных генераций с концевыми аллильными группами; модификация мезогенов за счет присоединения к ним алифатического спейсера и концевых групп

Si-H, способных необратимо присоединяться к концевым аллильным группам карбосилановых матриц; присоединение модифицированных мезогенных групп к ранее синтезированным дендритным матрицам по реакции гидросилилирования.

Синтез карбосилановых дендритных матриц с концевыми аллильными группами описан в работе [15]. Модификацию мезогенных групп осуществляли по схеме.



Как видно, целью модификации было получение реакционноспособного соединения IV, состоящего из трех структурных элементов: мезогенной группы на основе неполного эфира гидрохинона и анисовой кислоты, ундециленового спейсера и концевой "функциональной" группы Si-H, способной реагировать с "поверхностными" группами дендритных матриц. Наличие длинного алифатического спейсера, состоящего из 10 метиленовых групп, согласно разработанным нами представлениями [2, 3], должно облегчать формирование ЖК-мезофазы в конечных ЖК-дендримерах.

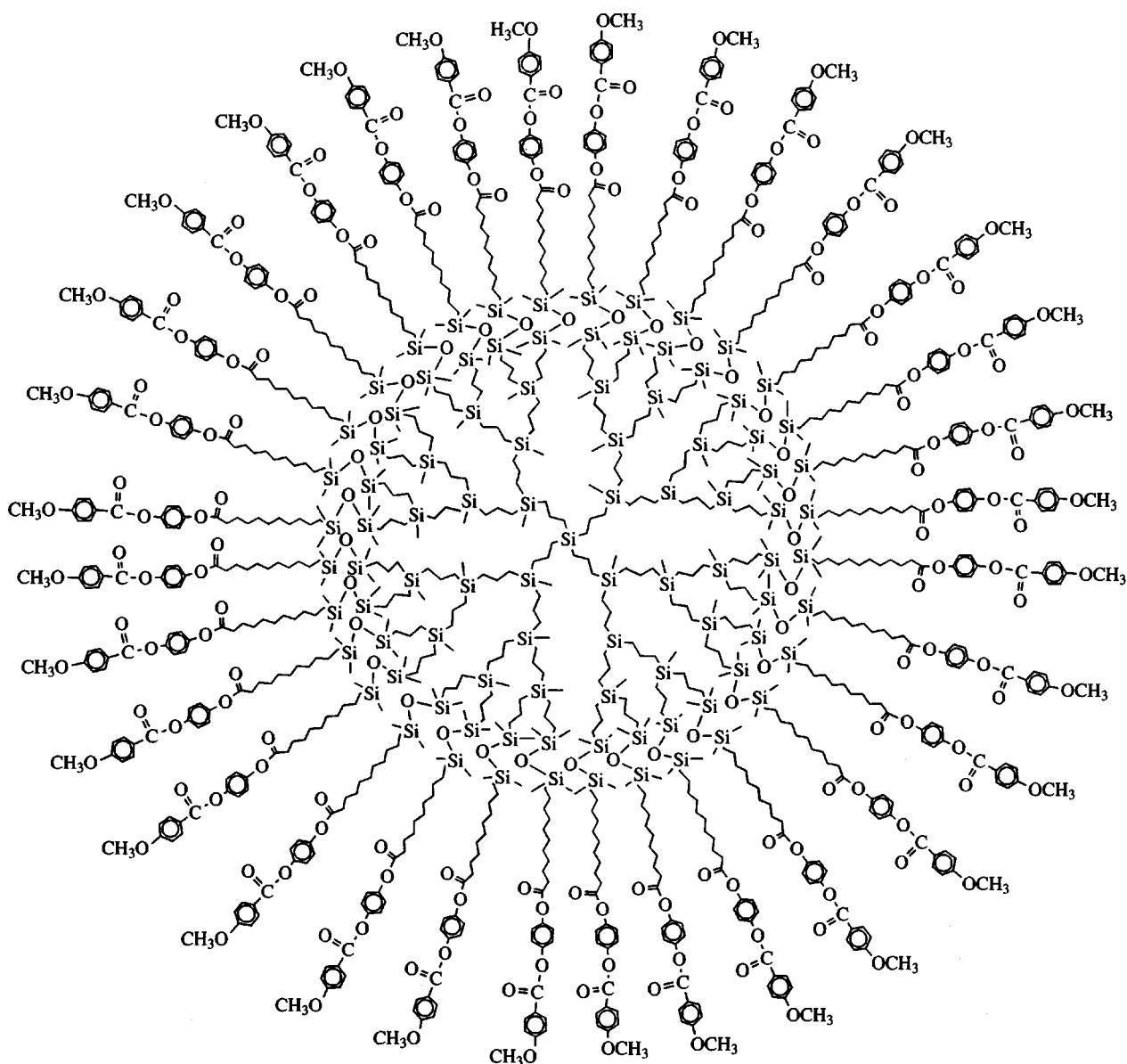
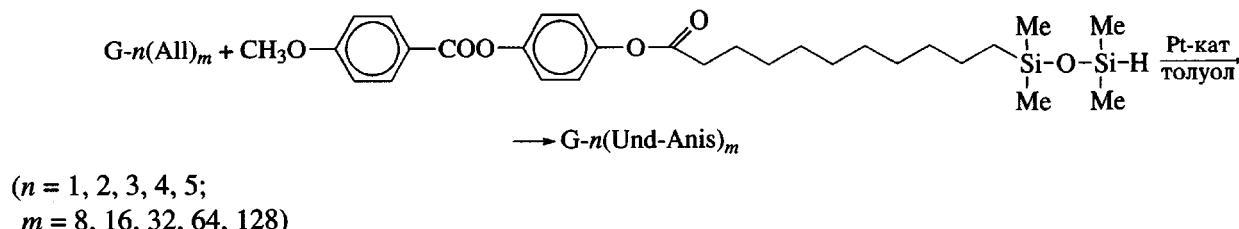
Синтез соединений I и II проводили по стандартным методикам ацилированием гидрохинона и (4'-гидроксифенил)-4-метоксибензоата хлорангидридами анисовой и 10-ундециленовой кислот соответственно, в сухом ТГФ в присутствии триэтиламина. Выход хроматографически чистых продуктов составил 71 и 79% соответственно. В первом случае для получения монозамещенного производного использовали пятикратный избыток гидрохинона.

Соединение III получали гидросилилированием соединения II диметилхлорсиланом в присутствии Pt-катализатора при 35–40°C. Полноту прохождения реакции контролировали методом ПМР-спе-

ктроскопии по исчезновению в спектре сигналов, соответствующих протонам концевой двойной связи CH=CH₂: δ = 4.95 (2Н, дублет дублетов) и δ = 5.80 (1Н, мультиплет).

Соединение IV синтезировали согидролизом соединения III без его предварительной очистки с 40-кратным мольным избытком диметилхлорсилана и стехиометрическим количеством пиридиния и воды (в расчете на общее количество хлорсилильных групп). Выход хроматографически чистого продукта составил 83%.

Строение соединений II–IV доказывали методом ПМР-спектроскопии. Соединение IV использовали на третьем этапе синтеза – присоединении мезогенных групп к дендримерам с концевыми аллильными группами. Присоединение проводили по реакции гидросилилирования в присутствии Pt-катализатора. Ниже приведена схема присоединения мезогенсодержащего фрагмента к дендримерам с концевыми аллильными группами с образованием ЖК-дендримеров, а также структурная формула синтезированного ЖК-дендримера третьей генерации, содержащего 32 концевые мезогенные группы G-3(Und-Anis)₃₂:



Во всех случаях использовали 1.5–2-кратный избыток соединения IV для обеспечения полноты присоединения мезогенных групп ко всем концевым аллильным группам дендритных матриц. Реакцию вели до полного исчерпания аллильных двойных связей. Полноту прохождения реакции контролировали методом ПМР-спектроскопии по исчезновению сигналов в областях $\delta_1 = 4.80$ м. д.

(дублет дублетов) и $\delta_2 = 5.74$ м. д. (мультиплет), соответствующих аллильным двойным связям при кремнии.

После завершения реакции избыток мезогенсодержащего силана удаляли методом колоночной хроматографии на силикагеле либо отмывали кипячением с метанолом. Окончательную очистку

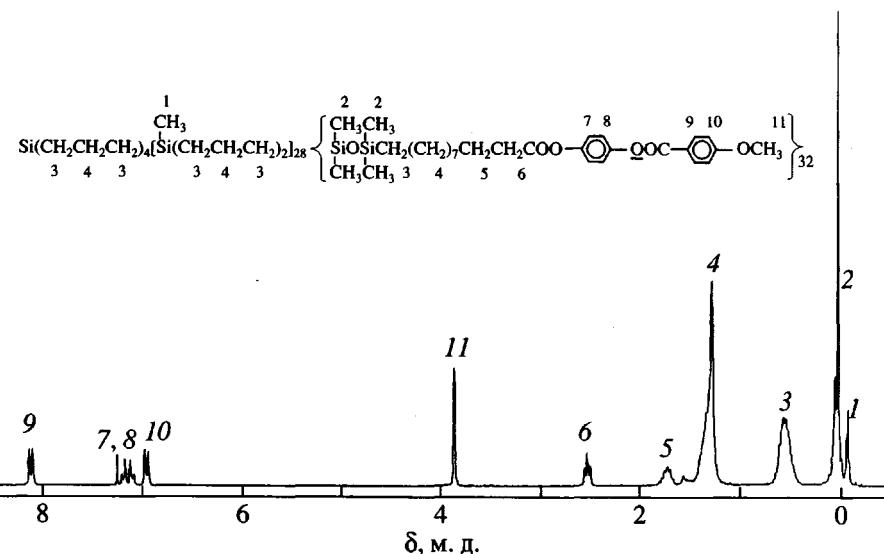


Рис. 2. ПМР-спектр ЖК-дендримера третьей генерации $\text{G-3}(\text{Und-Anis})_{32}$.

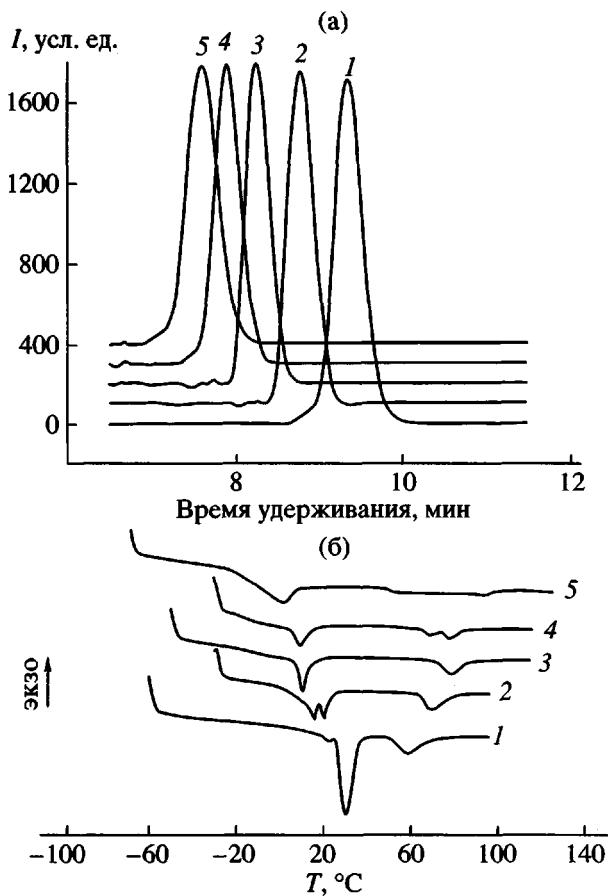


Рис. 3. Кривые ГПХ (а) и ДСК (б) ЖК-дендримеров $\text{G-}n(\text{Und-Anis})_m$. Значения n и m соответственно равны 1 и 8 (1), 2 и 16 (2), 3 и 32 (3), 4 и 64 (4), 5 и 128 (5).

ЖК-дендримеров проводили методом промышленной ГПХ.

Структуру всех полученных дендримеров доказывали методом ПМР-спектроскопии. На рис. 2 приведен ПМР-спектр ЖК-дендримера третьей генерации. На нем соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов соответствуют теоретически рассчитанным значениям.

Индивидуальность и чистоту всех синтезированных ЖК-дендримеров доказывали методом ГПХ (табл. 1). На рис. 3 представлены ГПХ-кривые ЖК-дендримеров генераций 1–5. Видно, что каждому дендримеру соответствует узкий монодисперсный пик, что подтверждает (наряду с данными ПМР-спектроскопии) индивидуальность полученных соединений. ММ, рассчитанные по данным ГПХ с использованием ПС-стандартов, как и следовало ожидать, не совпадают с реальными ММ. Это связано с тем, что дендримеры в растворе имеют более плотную конформацию, чем линейный ПС, причем с увеличением ММ это различие усиливается. Такое же явление наблюдали ранее для используемых в синтезе карбосилановых дendirитных матриц [15], а также для ЖК-дендримеров с другими (цианобифенильными и метоксибифенилбензоатными) мезогенными группами [15, 9]. Ранее было показано, что молекулы карбосилановых ЖК-дендримеров ведут себя в разбавленных растворах подобно сферическим непротекаемым частицам [16], т.е. подобно глобулам, а не набухшим гауссовым клубкам, как это наблюдается для ПС.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ЖК-дендримеров G-*n*(Und-Anis)_{*m*}

ЖК-дендример		$M_{\text{выч}}^*$	M_n (ГПХ)	M_w/M_n (ГПХ)	$M_n(\text{ГПХ})/M_{\text{выч}}$
<i>n</i>	<i>m</i>				
1	8	5049	5460	1.03	1.08
2	16	10411	9730	1.02	0.93
3	32	21136	12690	1.01	0.60
4	64	42585	17230	1.01	0.40
5	128	85482	24400	1.02	0.29

* Молекулярная масса, рассчитанная по структурной формуле.

Фазовое поведение

Фазовое поведение полученных ЖК-дендримеров и структуру образуемых ими мезофаз изучали методами ДСК и поляризационно-оптической микроскопии (табл. 2). На рис. 3б приведены кривые ДСК для серии ЖК-дендримеров G-*n*(Und-Anis)_{*m*}. На основании полученных данных была построена фазовая диаграмма (рис. 4).

Из представленных данных видно, что все синтезированные дендримеры образуют ЖК-фазы, причем температурный интервал устойчивости

ЖК-состояния расширяется с увеличением номера генерации. Так же следует отметить монотонное снижение температуры стеклования и температуры перехода из кристаллической фазы в смектическую С-мезофазу с увеличением номера генерации, чего не наблюдалось для ранее описанных серий ЖК-дендримеров. В работе [9] было сделано предположение о том, что за стеклование и кристаллизацию "отвечают" разные части макромолекулы ЖК-дендримера: алифатические спейсеры и концевые мезогенные группы соответственно.

Таким образом, снижение температуры кристаллизации можно объяснить тем, что с увеличением номера генерации дендритная матрица принимает все более сферическую форму и, как следствие, это накладывает существенные ограничения на кристаллизацию концевых мезогенных групп. Поскольку стекающиеся алифатические спейсеры непосредственно связаны с кристаллизующимися концевыми мезогенными группами, снижение температуры кристаллизации вызывает снижение температуры стеклования.

Кроме того, с увеличением номера генерации в целом возрастает температура просветления, что можно объяснить усилением кооперативности взаимодействия концевых мезогенных групп при увеличении их числа в расчете на одну молекулу дендримера, подобно тому, как это наблюдалось

Таблица 2. Температуры и энталпии фазовых переходов дендримеров G-*n*(Und-Anis)_{*m*} по данным поляризационно-оптической микроскопии и ДСК

ЖК-дендример		Фазовые переходы, °C	
<i>n</i>	<i>m</i>	нагревание	охлаждение
Соединение IV		$K_1 36(8.8) K_2 48.6 (37.0) SmA 59(9.1) I$ $K_1 36(6.9) K_2 48.7(38.0) SmA 59(8.4) I$	$I 56(7.4) SmA 25(38.3) K$
1	8	$g 9.6 K_1 22(0.8) K_2 30(13.1) SmC 52 SmA 58(5.1) I$ $K_1 20.6(13.5) SmC 52 SmA 59(5.1) I$	$I 56(6.3) SmA 50 SmC 9(11.5) K$
2	16	$g 7.5 K 25(9.3) SmC 64 SmA 70 I$ $K_1 16(6.1) K_2 20(3.2) SmC 64 SmA 69(5.6) I$	$I 68.5(5.3) SmA 63 SmC 6(7.5) K$
3	32	$g -13 K 10(5.4) SmC 65 SmA 79.5(5.0) I$ $g -4 K 18(5.2) SmC 53 SmA 58(5.0) I$	$I 57(5.1) SmA 53 SmC 1.5(6.7) K$
4	64	$K 8(5.1) SmC 69(2.0) SmA 77.5(2.2) I$ $K 9.4(4.8) SmC 69(2.0) SmA 77.5(2.3) I$	$I 76(2.5) SmA 66.5 (1.7) SmC -2(4.4) K$
5	128	$g -18 K 0(2.4) LC 50-100 (3.6) I$ $g -18 K 0(2.8) LC 50-100 (3.4) I$	$I 85-40(3.7) LC -8(2.7) K$

Примечание. В столбце "нагревание" первая строка соответствует первому циклу, вторая строка – второму циклу нагревания. *g* – стеклообразное состояние; *I* – изотропный расплав. В скобках – энталпия перехода, Дж/г.

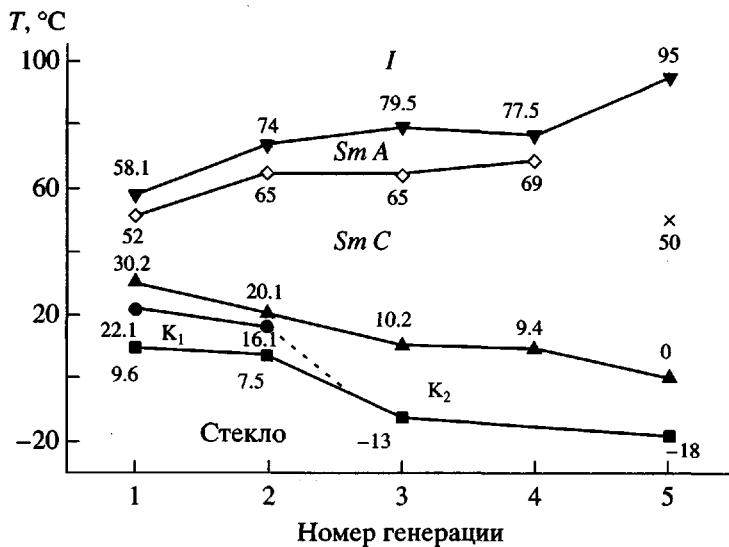


Рис. 4. Фазовая диаграмма для серии ЖК-дендридеров $G-n(\text{Und-Anis})_m$. Цифры у кривых соответствуют температурам переходов ($^{\circ}\text{C}$).

ется для ЖК-полимеров в области небольших ММ. Также уменьшается энталпия перехода из смектического в изотропное состояние, что наблюдается практически для всех изученных на сегодняшний день ЖК-дендридеров. Вероятно, это связано с усилением влияния изотропной дендритной матрицы с ростом номера генерации, что препятствует образованию анизотропных мезофаз.

Отдельного рассмотрения заслуживает фазовое поведение ЖК-дендридера пятой генерации $G-5(\text{Und-Anis})_{128}$. На кривой ДСК этого дендридера виден размытый фазовый переход первого рода в области от 50 до 100°C (рис. 3б) с суммарной энталпиией около 3.5 Дж/г, причем вид кривой ДСК не изменяется при первом и втором нагревании. При охлаждении этот фазовый переход виден также в широком температурном интервале 85–40°C. Поляризационно-оптические исследования показали, что этот дендридер образует нехарактерную текстуру, что не позволяет сделать даже каких-либо предварительных выводов о том, какие типы мезофаз образует это соединение. Однако из анализа литературных данных о подобных карбосиленовых ЖК-дендридерах, отличающихся от описанных выше только типом концевых мезогенных групп [5, 13, 17], можно сделать некоторые предположения. Прежде всего следует отметить, что во всех ранее описанных случаях с увеличением номера генерации имеет место переход от смектических к колончатым мезофазам, что для цианобифениль- и метоксифенилбензоатсодержащих дендридеров происходит для пятой генерации [5, 13], а для дендридеров с большими по размеру хиральными бифенилбензоат-

ными группами – уже для четвертой генерации. Поскольку мезогенные группы изучаемой в настоящей работе серии ЖК-дендридеров по строению и размерам наиболее близки к метоксифенилбензоатным, то логично предположить, что и здесь для пятой генерации реализуется переход от смектических к колончатым мезофазам. Интересно отметить, что по данным малоуглового рентгеновского рассеяния переход от смектической к колончатой мезофазе для ЖК-дендридера пятой генерации с цианобифенильными мезогенными группами происходит постепенно в интервале 40–130°C [4], однако на кривой ДСК этот переход обнаружен не был. Можно предположить, что и в рассматриваемом случае происходит нечто подобное, т.е. в интервале 50–100°C реализуется постепенный переход от смектической к колончатой мезофазе, что и отражается на ДСК-кривых, вероятно, вследствие меньшего интервала перехода (50°C) по сравнению с дендридером, содержащим цианобифенильные группы (90°C). Справедливость высказанного предположения могут подтвердить только данные малоуглового рентгеновского рассеяния, которое и проводится в настоящее время.

Таким образом, в результате проделанной работы получена новая серия карбосиленовых ЖК-дендридеров $G-n(\text{Und-Anis})_m$. Изучение фазового поведения синтезированных дендридеров и сравнение этих результатов с литературными данными для подобных ЖК-систем позволило выявить общие тенденции изменения фазового поведения в зависимости от номера генерации, а также различия, связанные с химической природой используемых групп.

зованных мезогенных групп. Так, для всех полученных на сегодняшний день карбосилановых ЖК-дендримеров с увеличением номера генерации расширяется область ЖК-состояния и уменьшается энталпия изотропизации. Для больших генераций количественные изменения в структуре приводят к качественному изменению типа мезофазы: наблюдается переход от смектических к колончатым мезофазам. Предположительно именно такой переход отражается на ДСК-кривых дендримера G-5(Und-Anis)₁₂₈ в виде необычно широкого пика в интервале 50–100°C, что впервые обнаружено для таких систем. Уменьшение температуры стеклования с увеличением номера генерации также обнаружено лишь для рассмотренной серии ЖК-дендримеров; во всех предыдущих случаях температура стеклования практически не зависела от номера генерации.

Авторы благодарят Т.Е. Гроховскую (Химический факультет МГУ) за съемку ДСК-кривых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F. Dendritic Molecules: Concept, Synthesis, Perspectives, Weinheim: VCH, 1996.
2. 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.
3. 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.
4. Richardson R.M., Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. № 1. P. 101.
5. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P., Richardson R.M., Whitehouse I.J., Rebrov E.A., Muzafarov A.M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5549.
6. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P., Magonov S.N. // Langmuir. 2000. V. 16. № 12. P. 5487.
7. Lorenz K., Höller D., Stühn B., Mühlhaupt R., Frey H. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 5. P. 414.
8. Terunuma D., Kato T., Nishio R., Matsuoka K., Kuzuhara H., Aoki Y., Nohira H. // Chem. Lett. 1998. P. 59.
9. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Whitehouse I.J., Richardson R.M., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 332. P. 2553.
10. Baars M.W.P.L., Sontjens S.H.M., Fischer H.M., Peerlings H.W.I., Meijer E.W. // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. № 12. P. 2456.
11. Yonetake K., Masuko T., Morishita T., Suzuki K., Ueda M., Nagahata R. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6578.
12. Barbera J., Marcos M., Serrano J.L. // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. № 6. P. 1834.
13. Пономаренко С.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1999.
14. Бойко Н.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1992.
15. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музрафов А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.
16. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Космель Э., Рюмчев Е.И., Шибаев В.П. // Докл. РАН. 1998. Т. 252. № 5. С. 638.
17. Zhu X.-M. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.

Synthesis and Phase Behavior of Carbosilane LC Dendrimers with Terminal Mesogenic Groups Based on Anisic Acid Derivatives

E. V. Agina*, S. A. Ponomarenko*, N. I. Boiko*, E. A. Rebrov**,
A. M. Muzafarov**, and V. P. Shibaev*

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

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

Abstract—The synthesis of five generations of carbosilane LC dendrimers with terminal mesogenic groups based on anisic acid derivatives which are linked to carbosilane dendritic matrices via an undecylene spacer is described. The structure of all new compounds was studied by ¹H NMR spectroscopy and gel permeation chromatography. The phase behavior of LC dendrimers was studied by differential scanning calorimetry and polarizing optical microscopy. It was demonstrated that all the tested dendrimers display an LC phase in a wide temperature interval. As the generation number of dendrimer grows, the isotropization temperature increases, whereas the enthalpy of isotropization decreases.