

УДК 541.64:536.7:547.245

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КАРБОСИЛАНОВЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ БУТОКСИФЕНИЛБЕНЗОАТНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ¹

© 2007 г. Е. В. Агина*, Н. И. Бойко*, Р. М. Ричардсон**, Б. И. Островский***,
В. П. Шибаев*, Е. А. Ребров****, А. М. Музафаров****

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Бристольский университет.
Физический факультет

Тиндалл авеню, Бристоль, BS8 1TL, Великобритания

***Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
11933 Москва, Ленинский пр., 59

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

Поступила в редакцию 17.07.2006 г.

Принята в печать 11.10.2006 г.

Синтезированы две серии карбосилановых жидкокристаллических ЖК-дендримеров с концевыми протонированными и дейтериированными бутоксифенилбензоатными мезогенными группами, присоединенными к карбосилановым дендритным матрицам с первой по пятую генерации через ундениленовый спейсер. Химическое строение всех полученных новых дендримеров охарактеризовано методами ПМР-спектроскопии и ГПХ. Для дендримеров первой–четвертой генераций характерно образование смектической С-мезофазы в широком интервале температур, в то время как для дендримеров пятой генерации реализуются существенно более сложные колончатые супрамолекулярные структуры. Исследование структуры образующихся мезофаз методами рентгеновского и малоуглового нейтронного рассеяния показало, что в смесевых композициях дейтерированных и протонированных ЖК-дендримеров происходит сегрегация, результатом которой является образование гигантских агрегатов, состоящих из сотен химически не связанных молекул, причем размеры этих агрегатов обратимо меняются с температурой.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее внимание исследователей, работающих в таких областях, как химия и физика жидких кристаллов, физикохимия высокомолекулярных соединений, а также супрамолекулярная химия, привлекают ЖК-дендримеры [1–6]. Этот интерес обусловлен поиском новых материалов для нанотехнологии и электроники, где нужны молекулы-частицы размером в несколько нанометров, способные к упорядочению и изменению свойств под действием внешних полей. ЖК-дендриме-

ры, сочетающие в своем составе структурные единицы (мезогенные группы), способные образовывать ЖК-фазы с регулярной дендритной (сверхразветвленной) архитектурой, могли бы удовлетворить таким требованиям.

Среди широкого круга изучаемых ЖК-дендримеров выделяются карбосилановые ЖК-дендримеры, что связано с их кинетической и термодинамической стабильностью, а также широкими возможностями изменения их дендритной архитектуры за счет специфических реакций, присущих кремнию [2–6]. В работах [3, 4] было показано, что необычное строение молекул ЖК-дендримеров с концевыми мезогенными группами может приводить к иерархии их структур, нетипичной для других ЖК-систем, в частности, к образованию как ламелярной смектической мезофазы за счет взаимодействия

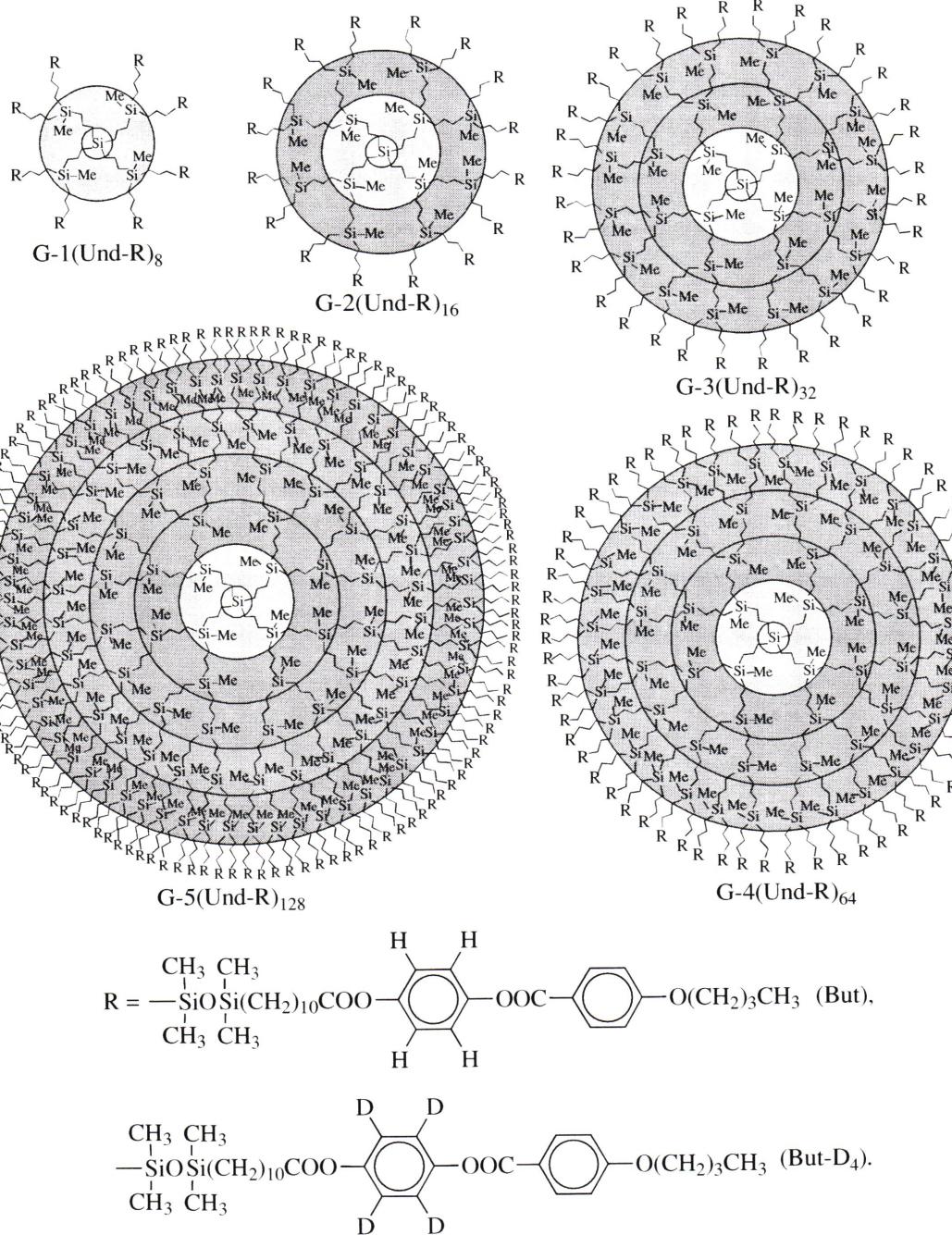
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32439), фондов INTAS (грант YS 03-55-706), COST Program (Chemistry, D35, WG13) и гранта “Государственной поддержки ведущих научных школ” (НШ-5899.2006.3).

E-mail: werdas@mail.ru (Агина Елена Валерьевна).

концевых мезогенных групп, так и различных типов колончатых мезофаз, образованных индивидуальными макромолекулами дендримера. Исследование таких ЖК-дендримеров методом РСА позволило выявить необычную наноструктурную организацию таких систем [5], однако более полную информацию о форме и размерах молекул можно получить, используя метод малоуглового нейтронного рассеяния (**МНР**).

Целью наших исследований является изучение формы, размера и упаковки ЖК-дендримеров в раз-

личных типах мезофаз в зависимости от номера генерации с использованием комплекса методов, включающих в себя ДСК, РСА и МНР. Поскольку МНР предполагает использование в качестве образцов смесей дейтерированных и протонированных дендримеров, были синтезированы две серии карбосиленовых ЖК-дендримеров первой–пятой генераций с концевыми бутиксифенилбензоатными мезогенными группами, отличающиеся только наличием дейтерия в составе мезогенных групп дендримеров одной из синтезированных серий:



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 и 19×300 мм), наполненные ультрастиролем 1000 Å (7 мкм). Элюент ТГФ, детекторы – рефрактометр “Waters R-410” и УФ-спектрофотометр KNAUER. Алкенилсодержащие мономеры 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. Температуру фазовых переходов определяли методом ДСК с использованием термосистемы “Mettler TA-4000”. Скорость сканирования 10 град/мин. Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходов проводили в скрещенных поляроидах, с помощью поляризационного микроскопа “Ломо Р-112”, оборудованного нагревательным столиком с микропроцессорной регулировкой скорости нагревания “Mettler FP-800”. Рентгенографические исследования проводили на специально сконструированном дифрактометре с использованием $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения. Для монохроматизации излучения использовали пленку Ni, рассеянное излучение регистрировали с помощью двумерного матричного детектора с выходом на компьютер для анализа и сбора данных. Расстояние образец–детектор 800 мм. Исследования методом рассеяния нейтронов выполняли на специализированном нейтронном реакторе (ILL, Гренобль, Франция) с использованием двумерного детектора D22, расстояние образец–детектор составляло 800 и 200 мм. Образцы для рентгенографии и для нейтронного рассеяния ориентировали при охлаждении из изотропной фазы в магнитном поле напряженностью 9 Тл.

Синтез мезогенсодержащих соединений

Ниже приведены методики синтеза последовательных реакций, приводящих к получению мезогенсодержащих соединений.

1,4-Гидрохинон-D₆. 30 г гидрохинона растворяли в 100 мл тяжелой воды (D_2O), добавляли 2 мл дейтерированной серной кислоты и кипятили в течение 5 дней. Дейтерированный гидрохинон высаждали из раствора при охлаждении, филь-

тровали, проводили повторную реакцию дейтерирования в тех же условиях. Выход 23.5 г (75%). $T_{\text{пл}} = 174^\circ\text{C}$.

(4'-гидрокси-2,3,5,6-тетрадейтерофенил)-4-бутоксибензоат (I). К раствору 25.2 г (0.221 моля) полностью дейтерированного гидрохинона и 6.15 мл (44 ммоля) триэтиламина в 100 мл сухого ТГФ при перемешивании и 0°C при капывали раствор 9.39 г (44 ммоля) хлорангидрида *n*-бутоксибензойной кислоты в 100 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 72 ч, затем растворитель упаривали. Остаток растворяли в диэтиловом эфире и многократно промывали водой до pH 7. Органический слой осушали над безводным сульфатом магния, эфир упаривали. Остаток высушивали и дважды перекристаллизовывали из этанола. Выход 8.2 г (76%). $T_{\text{пл}} = 135\text{--}136^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц), δ , м.д.: 0.97 (т, 3H); 1.51 (м, 2H); 1.80 (м, 2H); 4.03 (т, 2H); 6.83 (д, 2H); 8.11 (д, 2H).

[4'-(деценил-9-карбонилокси)-2,3,5,6-тетрадейтерофенил]-4-бутоксибензоат (II). К раствору 8.10 г (28 ммолей) соединения I и 3.89 мл (28 ммолей) триэтиламина в 75 мл сухого ТГФ при перемешивании и 0°C при капывали раствор 5.66 г (28 ммолей) хлорангидрида ундециленовой 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 до нейтральной реакции. После обезвоживания хлоридом кальция растворитель упаривали из раствора в вакууме, остаток очищали хроматографически на колонке, заполненной силикагелем (“Merck”, 40–60 меш), элюент толуол–этилацетат (20 : 1). Выход 6.2 г (48%). $T_{\text{K-N}} = 66^\circ\text{C}$, $T_{\text{N-I}} = 95^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц), δ , м.д.: 0.97 (т, 3H); 1.20–1.45 (перекрывающиеся сигналы, 12H); 1.52 (м, 2H); 1.79 (м, 2H); 2.04 (м, 2H); 2.55 (т, 2H); 4.04 (т, 2H); 4.95 (дд, 2H); 5.80 (м, 1H); 6.96 (д, 2H); 8.12 (д, 2H).

[4'-(10-(диметилхлорсилил)децилкарбонилокси)-2,3,5,6-тетрадейтерофенил]-4-бутоксибензоат (III). Раствор 6.2 г (13.6 ммолей) соединения II и 4.44 мл (40.7 ммолей) диметилхлорсилана в 30 мл абсолютного толуола тщательно сушили и в токе аргона добавляли 5 мкл раствора комплекса платины с цикловинилметилдисилоксаном в ксилоле (PC-085). Реакционную смесь нагревали

в закрытом сосуде в атмосфере аргона при 30°C в течение 72 ч. Завершенность реакции контролировали по исчезновению в ПМР-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 (C₆D₆, 250 МГц), δ, м.д.: 0.09 (с, 6H); 0.57 (т, 2H); 0.98 (т, 3H); 1.25–1.45 (перекрывающиеся сигналы, 14H); 1.4–1.6 (м, 2H); 1.7–1.8 (м, 4H); 2.55 (т, 2H); 4.05 (т, 2H); 6.96 (д, 2H); 8.12 (д, 2H).

[4'-(11,11,13,13-тетраметил-12-окса-11,13-ди-силатридецилкарбонилокси)-2,3,5,6-тетрадейтерофенил]-4-бутоксибензоат (IV). К раствору 7.44 г (13.6 ммоля) соединения III и 59 мл (0.53 моля) диметилхлорсилана в 25 мл сухого ТГФ при интенсивном перемешивании и 0°C при капывали раствор 29.9 мл (0.35 моля) пиридина и 5.14 мл (0.27 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 5.25 г (65%). T_{K-S} = 34.3°C, T_{S-I} = 68°C. ЯМР ¹H (C₆D₆, 250 МГц), δ, м.д.: 0.05 (с, 6H); 0.15 (д, 6H); 0.52 (т, 2H); 0.99 (т, 3H); 1.2–1.4 (перекрывающиеся сигналы, 14H); 1.4–1.6 (м, 2H); 1.68–1.88 (м, 4H); 2.55 (т, 2H); 4.05 (т, 2H); 4.69 (м, 1H); 6.96 (д, 2H); 8.12 (д, 2H).

Синтез ЖК-дендримеров

G-1(Und-But-D₄)₈. Реакционную смесь, состоящую из 0.050 г (7.17×10^{-5} молей) дендритной карбосилановой матрицы G-1(All)₈, 0.51 г (0.86 моля) соединения IV, 5 мкл PC-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 толуол. Окончательную очистку продукта от высокомолекулярной примеси и избытка низкомолекулярного силана проводили методом препаративной ГПХ. Выход 0.305 г (80%). ЯМР ¹H (CDCl₃, 250 МГц), δ, м.д.: –0.08 (с, 12H); 0.02 (с,

96H); 0.42–0.62 (м, 64H); 0.98 (т, 24H); 1.2–1.6 (м, 152H); 1.68–1.88 (м, 32H); 2.53 (т, 16H); 4.05 (т, 16H); 6.95 (д, 16H); 8.11 (д, 16H).

G-2(Und-But-D₄)₁₆. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-But-D₄)₈ из 0.100 г (5.85×10^{-5} молей) дендритной карбосилановой матрицы G-2(All)₁₆, 0.989 г (1.69 ммоля) соединения IV и 10 мкл PC-072 после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.360 г (55%) 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); 8.13 (д, 32H).

G-3(Und-But-D₄)₃₂. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-But-D₄)₈ из 0.100 г (2.68×10^{-5} моля) дендритной карбосилановой матрицы G-3(All)₃₂, 0.912 г (1.56 ммоля) соединения IV и 5 мкл PC-072 после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.335 г (55%) 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); 8.11 (д, 64H).

G-4(Und-But-D₄)₆₄. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-But-D₄)₈ из 0.075 г (9.65×10^{-6} молей) дендритной карбосилановой матрицы G-4(All)₆₄, 0.693 г (1.17 ммоля) соединения IV и 20 мкл PC-072 после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.250 г (57%) 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); 8.11 (д, 128H).

G-5(Und-But-D₄)₁₂₈. Аналогично методике получения дендримера G-1(Und-But-D₄)₈ из 0.100 г (6.31×10^{-6} моля) дендритной карбосилановой матрицы G-5(All)₁₂₈, 0.953 г (1.62 ммоля) соединения IV и 10 мкл PC-072 после хроматографической очистки методом препаративной ГПХ получили 0.320 г (56%) 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); 8.07 (д, 256H).

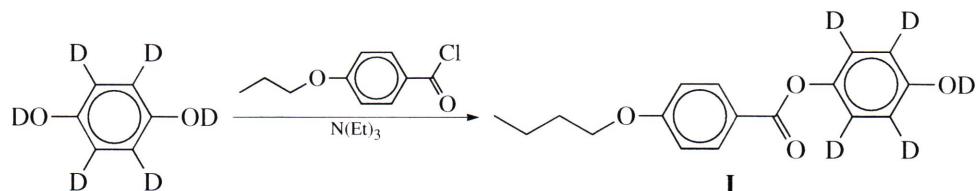
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ЖК-дендримеров

Синтез ЖК-дендримеров проводили по ранее разработанной методике [7], включающей в себя

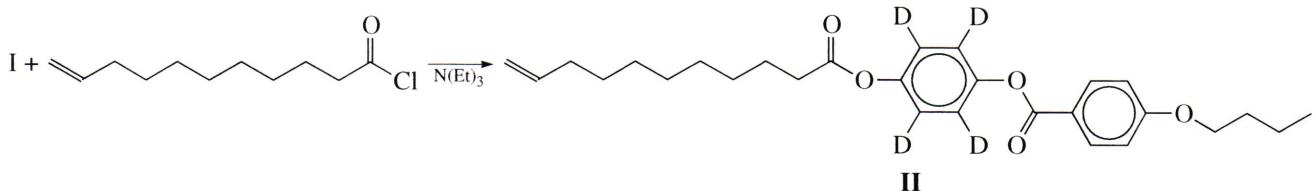
следующие стадии:

1. Синтез мезогенного фрагмента (соединение I), обеспечивающего формирование дендримером ЖК-фазы:



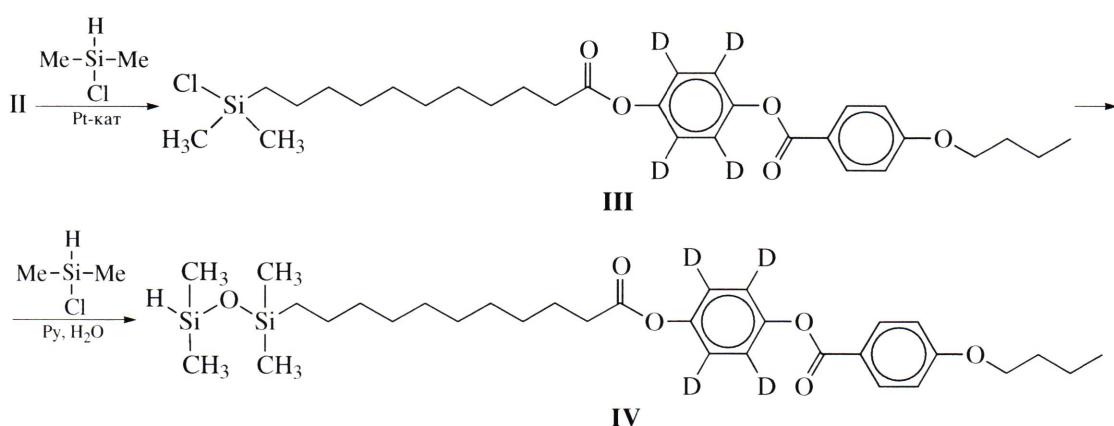
2. Синтез ЖК-мономера (соединение II) путем присоединения к полученному мезогену алифати-

ческого спейсера, состоящего из 10 метиленовых групп:



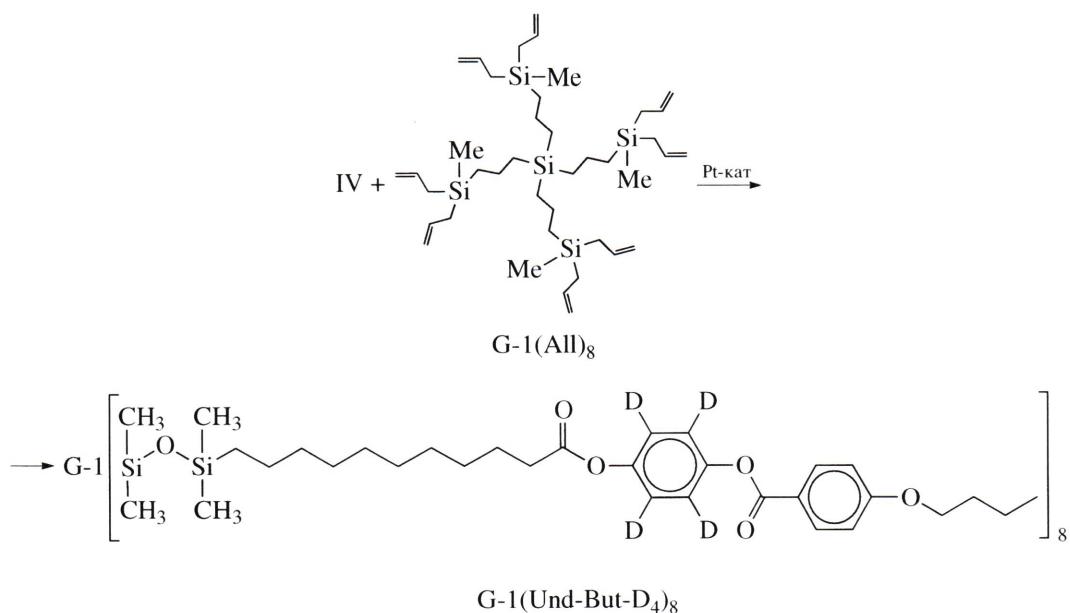
3. Модификация полученного мономера путем присоединения концевой реакционноспособной группы Si-H, которая может необратимо реаги-

ровать с аллильными группами дендритных матриц (соединение IV получали в две стадии через соединение III):



4. Присоединение полученного реакционноспособного соединения к карбосилановым

дендритным матрицам различных генераций:



Синтез дейтерированного гидрохинона проводили по стандартной методике [8] по реакции дейтерообмена между гидрохиноном и тяжелой водой в присутствии дейтерированной серной кислоты как катализатора. Полноту прохождения реакции определяли методом ПМР-спектроскопии, сравнивая дейтерированный гидрохинон с исходным. Степень замещения протонов дейтерием составила 98%.

Синтез соединений I и II проводили по стандартным методикам путем ацилирования дейтерогидрохинона и (4'-гидроксифенил)-4-бутокси-

бензоата хлорангидридами *n*-бутиксалиновой и 10-ундекиловой кислот соответственно. В первом случае для получения монозамещенного производного использовали пятикратный избыток гидрохинона.

Соединение IV получали путем проведения последовательных реакций гидросилирования соединения II диметилхлорсиланом в присутствии Pt-катализатора с последующим согидролизом полученного соединения III с 40-кратным мольным избытком диметилхлорсилана и стехиометрическим количеством пиридина и воды (в расчете на общее количество хлорсилильных групп).

Карбосиленовые дендримеры синтезировали по реакции гидросилирования в присутствии Pt-катализатора, используя во всех случаях 1,5-кратный избыток мезогенсодержащего силана для обеспечения полноты замещения концевых аллильных групп дендритных матриц. Реакцию вели до полного исчерпания аллильных групп, контроль осуществляли 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. Синтезированные дендримеры очищали методом препаративной ГПХ, монодисперсность синтезированных ЖК-дендримеров доказывали методом аналитической ГПХ. На рис. 1 представлены ГПХ-кривые дейтерированных образцов пяти ЖК-дендримеров серии G-*n*(Und-But-D₄)_{*m*}. Видно, что каждому дендримеру соответствует узкий монодисперсный пик.

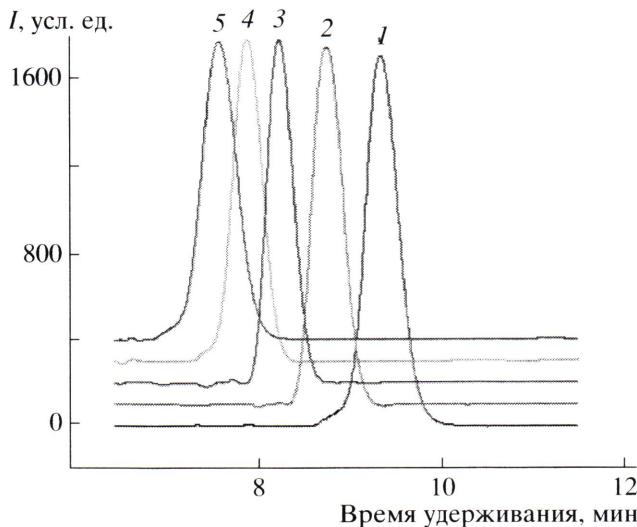


Рис. 1. ГПХ-кривые ЖК-дендримёров $G\text{-}n(\text{Und-But-D}_4)_m$; значения n и m соответственно равны 1 и 8 (1), 2 и 16 (2), 3 и 32 (3), 4 и 64 (4), 5 и 128 (5).

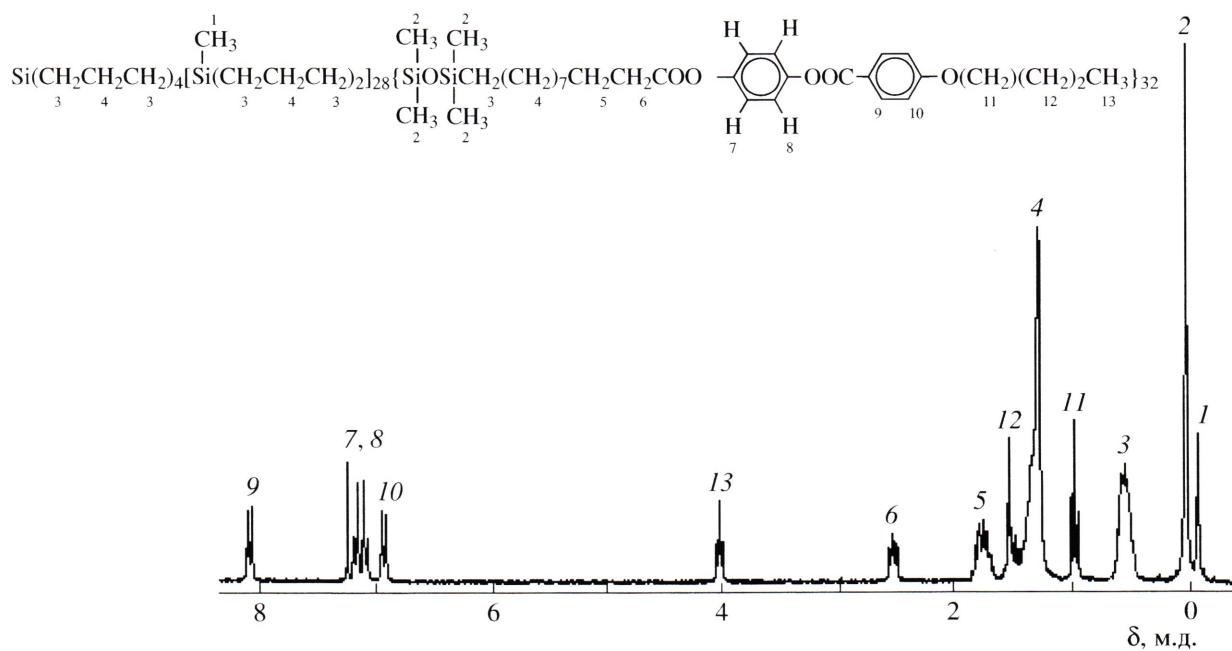


Рис. 2. ПМР-спектр ЖК-дендримера третьей генерации G-3(Und-But)₃₂.

Химическое строение всех полученных соединений (соединения I–IV, ЖК-дендримеры) доказывали методом ПМР-спектроскопии. На рис. 2 приведен ПМР-спектр протонированного дендримера третьей генерации. На полученных ПМР-спектрах соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов соответствуют их теоретически рассчитанным значениям. Что касается дейтерированных дендримеров, то отсутствие обратного дейтерообмена в ходе реакций модификации мезогенной группы подтверждало методом ПМР-спектроскопии по количественному соотношению сигналов, соответствующих протонам фенольного кольца и протонам бутоксибензойной кислоты. Степень замещения дейтерием соответствующих протонов составила в конечных дендримерах 97%.

Синтез аналогичных по химическому строению ЖК-дендримеров с первой по пятую генерации, не содержащих дейтерия в составе концевых мезогенных групп, проводили по описанным выше методикам, используя в качестве исходного вещества недейтерированный гидрохинон. На ПМР-спектрах всех синтезированных протонированных соединений помимо сигналов, характерных для их дейтерированных аналогов, присутствуют сигналы протонов бензольного кольца: $\delta_1 = 7.10$ м.д. (дублет дублетов) и $\delta_2 = 7.19$ м.д. (дублет дублетов) (рис. 2).

Фазовое поведение

Фазовое поведение полученных ЖК-дендримеров и структуру образуемых ими мезофаз изучали методами ДСК, поляризационно-оптической микроскопии, РСА и малоуглового нейтронного рассеяния. Следует отметить, что по данным ДСК и поляризационно-оптической микроскопии значения температуры и энталпии фазовых переходов дейтерированных ЖК-дендримеров в пределах погрешностей измерения не отличались от соответствующих им протонированных ЖК-дендримеров. На рис. 3 приведены кривые ДСК для серии ЖК-дендримеров G-*n*(Und-But)_{*m*}, а в табл. 1 – данные по температурам и энталпиям фазовых переходов для всех изученных серий дендримеров.

Из представленных данных видно, что все синтезированные дендримеры образуют ЖК-фазы, причем температурный интервал ЖК-состояния расширяется с увеличением номера генерации. Что касается структуры образуемых мезофаз, то она зависит от номера генерации ЖК-дендримера. На ДСК кривых ЖК-дендримеров с первой по четвертую генерации видны два фазовых перехода первого рода при температурах около 20 и 100–125°C; первый переход может быть отнесен к переходу из кристаллической в жидкокристаллическую фазу, а второй – к переходу в изотропный

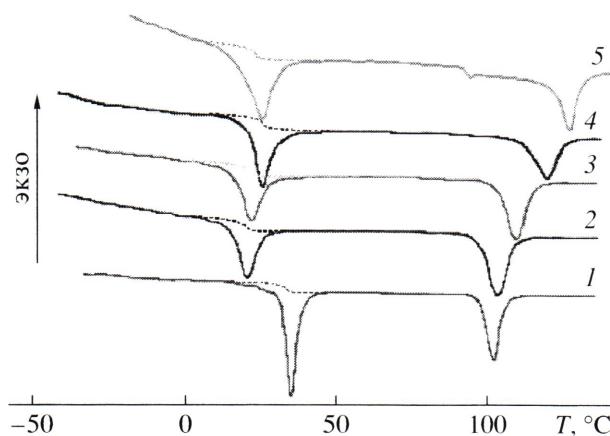


Рис. 3. ДСК-кривые ЖК-дendримеров G- n (Und-But-D₄) _{m} ; значения n и m соответственно равны 1 и 8 (1), 2 и 16 (2), 3 и 32 (3), 4 и 64 (4), 5 и 128 (5).

расплав. Характер этих фазовых переходов согласуется с данными поляризационно-оптической микроскопии. Исходя из того, что в интервале существования ЖК-фазы исследованные дендримеры образуют шлирен или разрушенную веерную текстуру, тип формируемой мезофазы может быть определен как смектический. Данные РСА подтверждают образование смектической C-мезофазы: на малоугловых рентгенограммах ориентированных в магнитном поле дендримеров четко видны два слоевых рефлекса, соответствующих смектической фазе с малым углом наклона мезогенных групп к плоскости слоя (меньше 10°) (рис. 4).

Таким образом, ЖК-дендримеры с первой по четвертую генерации во всем температурном интервале существования ЖК-фазы образуют ла-

мелярную структуру (смектическую C-мезофазу) с полным перекрыванием мезогенных групп и межслоевым расстоянием ~39–45 Å. Такая структура является микросегрегированной и может быть представлена в виде аморфных слоев карбосиленовых дендритных матриц и алифатических спейсеров, чередующихся со смектическими слоями концевых мезогенных групп (рис. 5).

Исключением в данном случае является ЖК-дендример третьей генерации, на рентгенограмме которого в области 75–100°C виден дополнительный рефлекс, соответствующий межслоевому расстоянию 85 Å, что, по-видимому, указывает на образование бислоевой смектической фазы. В остальном диапазоне температур данный дендример образует монослоевую смектическую упаковку, характерную для ЖК-дендримеров первой–четвертой генераций.

Следует также отметить, что по данным РСА межслоевое расстояние d_{001} для дендримеров первой–четвертой генераций монотонно увеличивается с повышением температуры (рис. 6), в то время как угол наклона мезогенных групп по отношению к нормали к плоскости слоя в смектической C-фазе не зависит от температуры. Отсутствие скачкообразных изменений межплоскостного расстояния, вероятно, свидетельствует о неизменности степени перекрывания мезогенных групп во всем интервале существования ЖК-фазы. Все перечисленное выше позволяет предположить, что с ростом температуры изменяется форма дендритной матрицы. Фактически деформированная (т.е. “сильно поджатая” мезогенными группами) дендритная матрица при повышении

Таблица 1. Температуры и энталпии фазовых переходов ЖК-дендримеров по данным поляризационно-оптической микроскопии и ДСК

Соединение, номер генерации, число мезогенных групп	Фазовые переходы, °C	
	протонированные мезогенные группы (Und-But) _{m}	дейтерированные мезогенные группы (Und-But-D ₄) _{m}
H-Si-Und-But	K 29.7 (19.6) SmC 64 N 69.0 (9.4) I	K 27.7 (19.1) SmC 64 N 67.6 (9.2) I
G-1, $m = 8$	K 35.3 (16.5) SmC 101.6 (11.3) I	K 34.1 (15.9) SmC 102.9 (11.1) I
G-2, $m = 16$	K 19.3 (8.2) SmC 103.5 (9.6) I	K 21.0 (8.0) SmC 102.5 (9.5) I
G-3, $m = 32$	K 20.0 (8.2) SmC 108.3 (7.7) I	K 21.1 (8.5) SmC 108.6 (7.8) I
G-4, $m = 64$	K 22.6 (6.7) SmC 117.0 (6.6) I	K 21.2 (6.0) SmC 118.4 (6.4) I
G-5, $m = 128$	K 22.7 (5.8) D _{rec} 90 D _{hex} 124.3 (6.3) I	K 24.4 (5.5) D _{rec} 90 D _{hex} 125.6 (6.2) I

Примечание. K – кристаллическое состояние, SmC – смектическая C-мезофаза, D_{rec} – ортогональная колончатая мезофаза, D_{hex} – гексагональная колончатая мезофаза, I – изотропный расплав. В скобках – энталпия перехода, Дж/г.

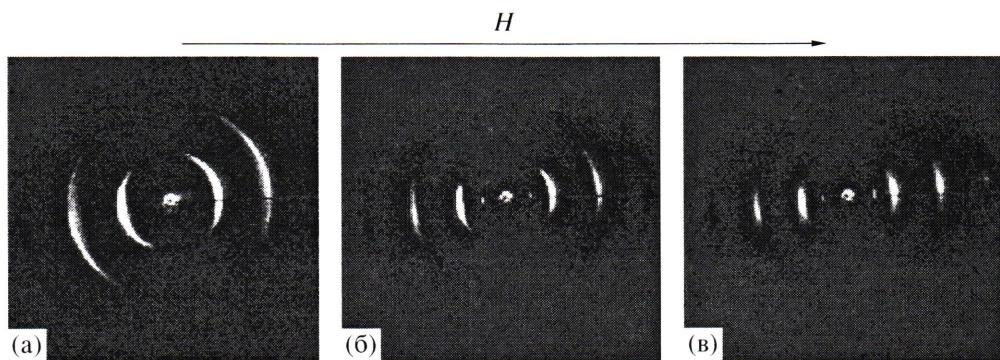


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы ЖК-дендримеров G-3(Und-But)₃₂ при 25 (а), 75 (б) и 100°C (в). H – направление ориентирующего магнитного поля.

температуры за счет энтропийных сил стремится “преодолеть” взаимодействие мезогенных групп и принять более “изотропную конформацию”, что приводит к увеличению ее размеров и, следовательно, к монотонному росту межслоевого расстояния.

Существенные изменения фазового поведения реализуются для ЖК-дендримера пятой генерации. По данным поляризационно-оптической микроскопии этот дендример не образовывал характерных текстур даже при длительном отжиге

при 110°C. В интервале температур от комнатной до 130°C, когда образец переходил в изотропный расплав, наблюдалась только нехарактерная текстура. На кривой ДСК данного ЖК-дендримера (рис. 3, кривая 5) видны два фазовых перехода первого рода: узкий пик при температуре около 25°C, соответствующий переходу из кристаллической фазы в мезоморфное состояние, и размытый фазовый переход в области 90–125°C с суммарной энталпийей 6.3 Дж/г. Данный переход воспроизвился как при повторном нагревании, так и при охлаждении.

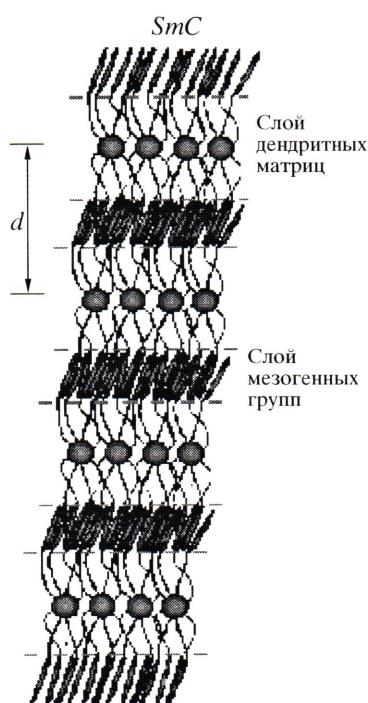


Рис. 5. Схема упаковки ЖК-дендримеров с концевыми бутоксибензоатными мезогенными группами в смектической мезофазе.

На малоугловой рентгенограмме ориентированного в магнитном поле дендримера, полученной при 30°C, отчетливо видны два слоевых рефлекса (рис. 7): первый рефлекс расщепляется на две дуги и может быть проиндексирован как (002), второй расщепляется на четыре дуги и может быть проиндексирован как (101). При температуре 30°C значения Q для этих рефлексов равны соответственно 0.125 и 0.140 Å⁻¹. Анализ полученных данных показал, что симметрия

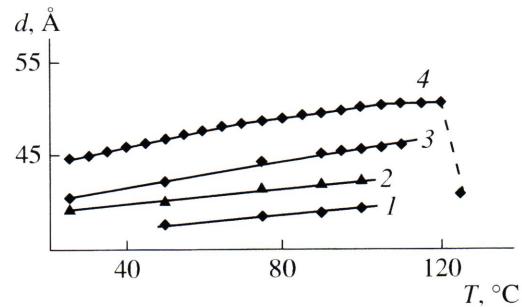


Рис. 6. Зависимость межслоевого расстояния от температуры для ЖК-дендримеров первой–четвертой генераций G-n(Und-But)_m.

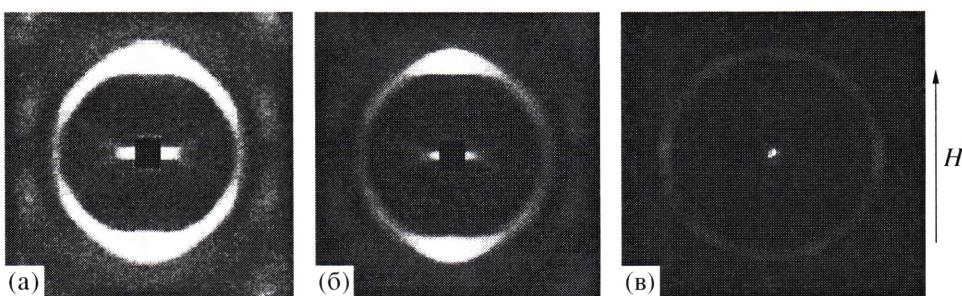


Рис. 7. Малоугловые рентгенограммы ЖК-дендримера G-5(Und-But)₁₂₈ при 30 (а), 70 (б) и 100°C (в). *H* – направление ориентирующего магнитного поля.

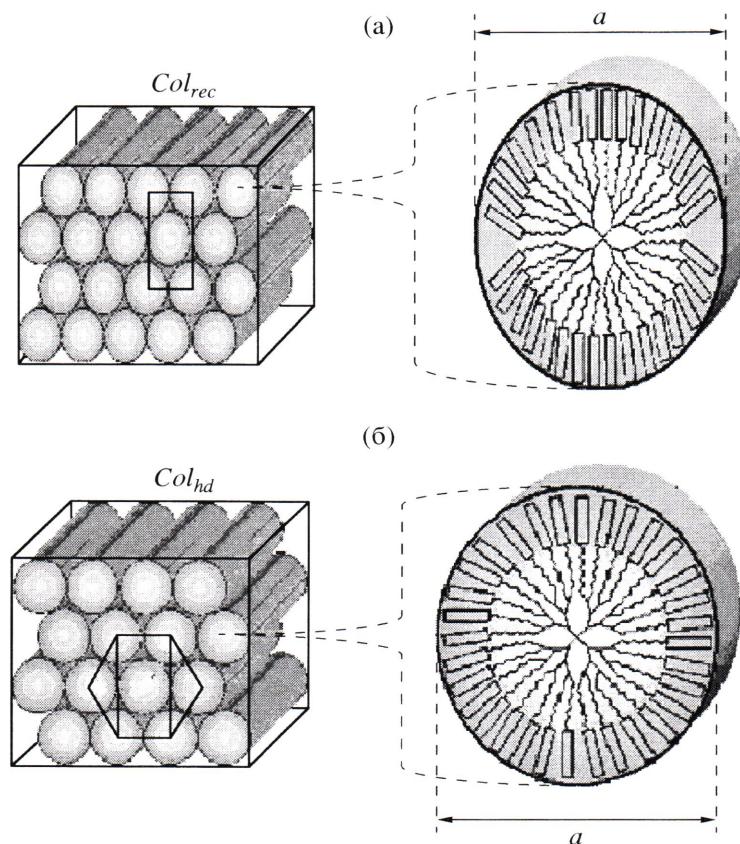


Рис. 8. Схема упаковки ЖК-дендримера пятой генерации с концевыми бутоксибензоатными мезогенными группами в колончатых мезофазах при разной температуре. Пояснение в тексте.

рентгенограммы при 30°C отвечает ортогональной центрированной двумерной решетке с параметрами элементарной ячейки $a = 49.7 \text{ \AA}$ и $c = 100.5 \text{ \AA}$ (рис. 8а). В направлении, перпендикулярном плоскости решетки, молекулы дендримера образуют колонки (*Col_{rec}*-мезофазу). Исходя из принципа плотной упаковки, можно предположить, что сечение колонок в плоскости $a-c$ имеет эллиптическую форму. При повышении температуры изменение значений Q для этих рефлексов

различается: положение рефлекса (101) сдвигается в сторону больших значений Q (т.е. меньших значений d) при повышении температуры, а положение рефлекса (002) – в сторону меньших значений Q . На рентгенограмме, полученной при 100°C, виден только один рефлекс, расщепляющийся на шесть дуг (рис. 7), поскольку рефлексы (002) и (101) имеют одно и то же волновое число $Q = 0.158 \text{ \AA}^{-1}$. Это отвечает параметрам решетки $a = 46$ и $c = 79.5 \text{ \AA}$. Отношение $c : a = \sqrt{3}$, что соот-

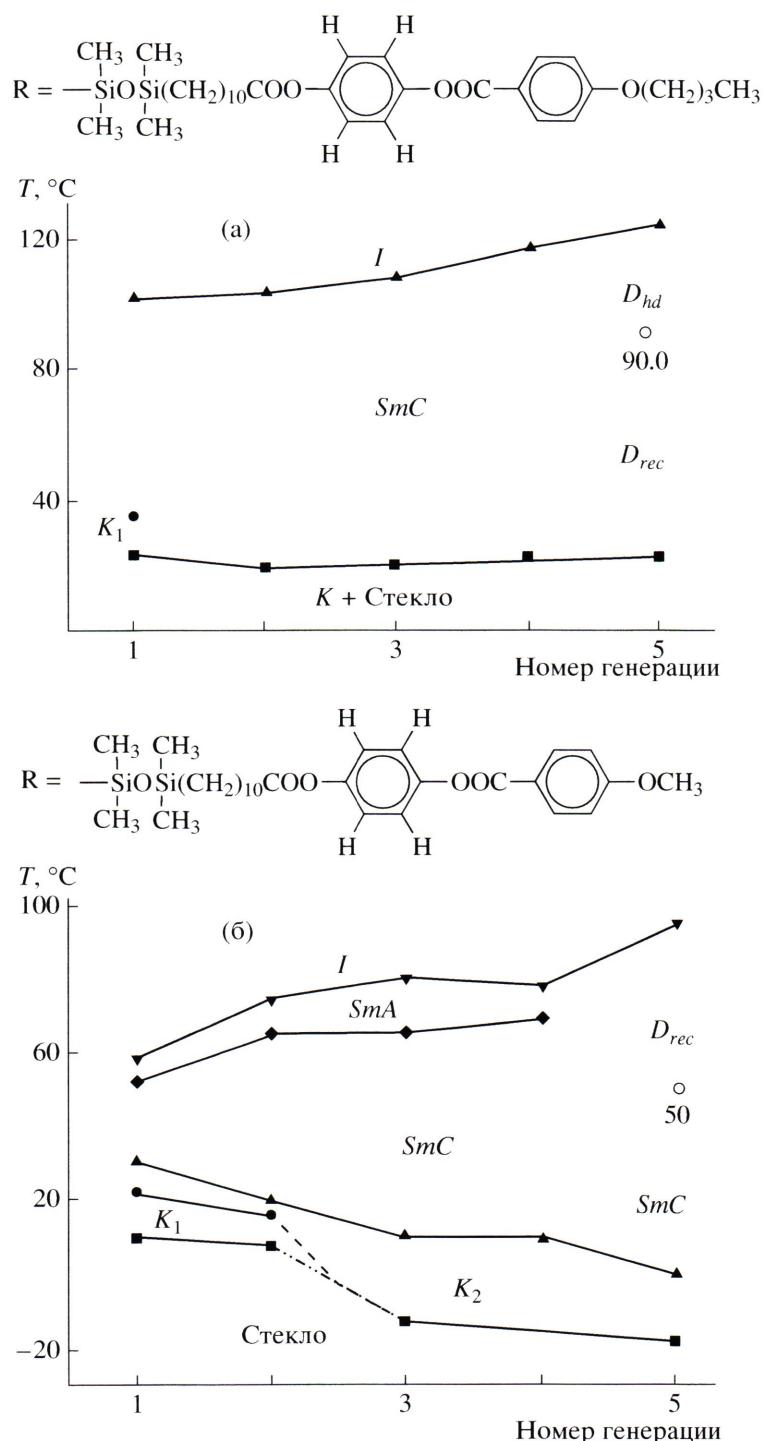


Рис. 9. Фазовые диаграммы для серии ЖК-дendримеров $G-n(\text{Und-But})_m$ (а) и $G-n(\text{Und-Anis})_m$ (б). Концевые мезогенсодержащие группы (R) dendримеров приведены над фазовыми диаграммами.

ветствует гексагональной решетке. Таким образом, повышение температуры выше 90°C приводит к изменению формы дендритных молекул в колонках и постепенному переходу от Col_{rec} -мезофазы к Col_{hd} -мезофазе (слабоупорядоченной колончатой структуре с гексагональным расположением колонок круглой формы) (рис. 8б), что выражается в виде размытого пика в интервале 90–125°C на кривой ДСК (рис. 3, кривая 5).

Совокупность данных, полученных в этой и предыдущей [10] работах, позволила провести

сравнительный анализ фазового поведения карбосилановых дендримеров и выявить роль не только номера генерации, но и длины концевого алифатического заместителя в мезогенном фрагменте. Сравнение фазовых диаграмм для серий ЖК-дендримеров с концевыми бутоксифенилбензоатными (рис. 9а) и метоксифенилбензоатными [10] (рис. 9б) мезогенными группами позволило отметить следующие закономерности.

1. В обоих случаях с ростом номера генерации происходит расширение температурного интервала устойчивости ЖК-фазы, причем количественные изменения переходят в качественные, и для дендримеров пятой генерации характерно образование супрамолекулярных колончатых структур.

2. В обоих случаях происходит уменьшение значений энталпии перехода из ЖК-фазы в изотропный расплав, что может свидетельствовать об увеличении влияния изотропной дендритной матрицы с ростом номера генерации.

3. Для серии дендримеров с бутоксифенилбензоатными мезогенными группами энталпии и температуры изотропизации оказались выше, чем для соответствующих дендримеров с метоксифенилбензоатными концевыми группами, что объясняется увеличением длины мезогенного фрагмента и соответственно усилением взаимодействий между мезогенными группами, как это происходит в случае гребнеобразных ЖК-полимеров.

4. Дендримеры с бутоксифенилбензоатными мезогенными группами не образовывали смектическую A-фазу, а в случае дендримера пятой генерации вообще не образовывали ламелярных структур, формируя только колончатые супраструктуры.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что сверхразветвленная топология ЖК-дендримеров предопределяет микрофазовое разделение в синтезированных системах, приводящее к образованию ламелярных или колончатых супрамолекулярных структур, а химическая природа концевых мезогенных групп определяет конкретные характеристики образующихся мезофаз.

Нейтронное рассеяние

Для проведения экспериментов по рассеянию нейтронов в малых углах были приготовлены эквимольные смеси протонированных и дейтерированных ЖК-дендримеров, идентичных по химической структуре. Образцы готовили упариванием из разбавленных растворов ЖК-дендримеров в толуоле (2 мас. %), далее образцы ориентировали в магнитном поле напряженностью 9 Тл при охлаждении из изотропного расплава. Обработку полученных нейтронограмм проводили по формуле Дебая [11]:

$$I(Q) = I(0) \frac{2(\exp(-x) + x - 1)}{x^2},$$

где $x = Q^2 \{ R_{\parallel}^2 \cos^2 \beta + R_{\perp}^2 \sin^2 \beta \}$, Q – вектор рассеяния, I – интенсивность рассеяния, R – проекция радиуса инерции в параллельном (R_{\parallel}) и перпендикулярном (R_{\perp}) направлении по отношению к директору, β – угол между директором и вектором рассеяния.

На рис. 10 приведены нейтронограммы дендримера третьей генерации, а также температурная зависимость интенсивности нейтронного рассеяния. Подобные нейтронограммы были получены для всех образцов. На нейтронограмме, снятой при расстоянии образец–детектор 2 м (рис. 10а), отчетливо видны слоевые рефлексы от монодоменов ($d = 45 \text{ \AA}$), которые показывают, что образец хорошо сориентирован. На нейтронограмме, снятой при расстоянии образец–детектор 8 м (рис. 10б), наблюдается сильное анизотропное рассеяние при низких значениях волнового вектора Q . Этот эффект связан с рассеянием нейтронов на анизотропных агрегатах с характерными размерами порядка 1000 \AA в направлении вдоль ориентации мезогенных групп. Поскольку метод МНР “видит” контраст между атомами протия и дейтерия, обнаруженную периодичность следует связывать с наличием крупных агрегатов (содержащих в своем составе дейтерированные группы), расположенных перпендикулярно смектическим слоям, образованным мезогенными группами. Такие агрегаты могли бы появиться в случае сегрегации протонированных и дейтерированных молекул ЖК-дендримеров в отдельные домены, фиксируемые методом МНР.

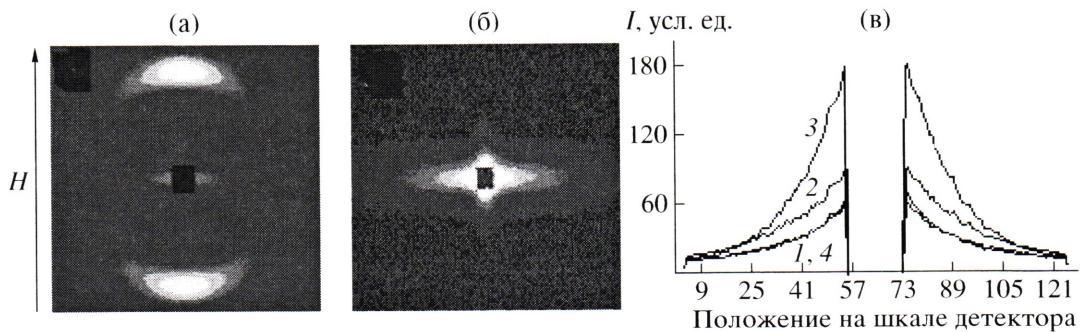


Рис. 10. Нейтронограммы ЖК-дendримера G-3(Und-But)₃₂ с расстоянием образец–детектор 2 м (а) и 8 м (б), а также интенсивности нейтронного рассеяния (в) при нагревании образца до 25°С (1), 50 (2) и 75°С (3) и охлаждении снова до 25°С (4). H – направление ориентирующего магнитного поля.

Анализ температурной зависимости интенсивности сигнала (рис. 10в) показал, что функция распределения плотности нейтронного рассеяния обратимо меняется с температурой. В табл. 2 приведены данные по расчету радиусов инерции для ЖК-дendримера третьей генерации при разной температуре. Из представленных данных следует, что размеры образующихся агрегатов увеличиваются с повышением температуры, и этот процесс полностью обратим. Обратимость процесса свидетельствует о том, что формирование гигантских агрегатов и увеличение их размеров с ростом температуры не являются результатом химического сшивания молекул ЖК-дendримеров под воздействием высокой температуры. В качестве возможного объяснения наблюдаемых результатов можно предположить, что параметр взаимодействия χ различен для протонированных и дейтерированных карбосилановых dendридеров с концевыми мезогенными группами, подобно тому, как и в случае полибутиадиеновых каучуков [12]. Разные значения параметра взаимодействия приводят к тому, что протонированные и дейтерированные молекулы стремятся сегрегировать в отдельные микрофазы, образуя гигантские молекулярные агрегаты, видимые на нейтронограммах. Подтверждением того, что микросегрегация происходит именно по принципу “протонированные–дейтерированные молекулы”, является отсутствие каких-либо гигантских периодичностей на дифрактограммах малоуглового рентгеновского рассеяния, поскольку PCA в отличие от МНР не позволяет различать атомы протия и дейтерия.

Для установления молекулярных размеров образующихся агрегатов были рассчитаны теорети-

ческие величины интенсивности рассеяния для одиночной молекулы по формуле

$$I(0) = \frac{N}{a} \phi(1 - \phi)(azs\Delta b)^2,$$

где N – числовая плотность молекулы (число молекул на единицу объема), ϕ – объемная доля дейтерированных молекул (0.5 для эквимольных смесей), z – число дейтерированных групп на одну молекулу (соответствует количеству концевых мезогенных групп и зависит от номера генерации), s – число атомов дейтерия в каждой группе (четыре для производных дейтерохинона), Δb – разность длины рассеяния для протона и дейтерия, a – молекулярный размер агрегата.

Из приведенной формулы следует, что $I(0)$ прямо пропорциональна размеру молекулярного агрегата, который и был рассчитан как отношение измеренных к рассчитанным интенсивностям. Результаты расчета приведены в табл. 3. Видно, что число молекул, входящих в агрегат и ведущих себя как единная рассеивающая частица, уменьшается с ростом номера генерации. Вероят-

Таблица 2. Зависимость параллельного и перпендикулярного радиусов инерции от температуры для ЖК-дendримера G-3(Und-But)₃₂ по данным МНР

Температура, °С	Параллельный радиус инерции R_{\parallel} , Å	Перпендикулярный радиус инерции R_{\perp} , Å
25	455	111
50	579	101
75	1252	184
25 (охлажденный образец)	449	109

Таблица 3. Сравнение измеренных и рассчитанных значений $I(0)$ для серии G- n (Und-But) _{m} по данным малоуглового нейтронного рассеяния

Номер генерации	$I_{\text{расчет}}(0), \text{ см}^{-1}$	$I_{\text{изм}}(0), \text{ см}^{-1}$		
		25°C	50°C	75°C
3	0.16	10 (62)	17 (106)	64 (400)
5	0.64	29 (45)	56 (88)	122 (190)

Примечание. В скобках приведено число молекул, входящих в агрегат.

но, это связано с тем, что размеры молекулы дендримера с ростом номера генерации увеличиваются, т.е. при сохранении своих линейных размеров образующийся агрегат должен состоять из меньшего числа молекул.

На основании полученных данных предложена модель, в соответствии с которой в смеси протонированных и дейтерированных ЖК-дендримеров происходит сегрегация протонированных и дейтерированных молекул в виде “продольных агрегатов” (рис. 11), причем число молекул в таком агрегате зависит от температуры. Данная модель объясняет большие значения параллельного радиуса инерции R_{\parallel} , большие значения $I(0)$, зависимость $I(0)$ от температуры и отсутствие эффек-

та образования гигантских агрегатов по данным РСА.

Таким образом, получена новая серия карбосилановых ЖК-дендримеров с концевыми протонированными и дейтерированными мезогенными группами на основе *n*-бутоксибензойной кислоты. Показано, что фазовое поведение дейтерированных дендримеров в пределах погрешности измерений не отличается от фазового поведения соответствующих им протонированных дендримеров. Исследование фазового состояния синтезированных ЖК-дендримеров показало, что дендримеры с первой по четвертую генерации формируют ламелярные структуры, в которых слои мезогенных групп сегрегированы и

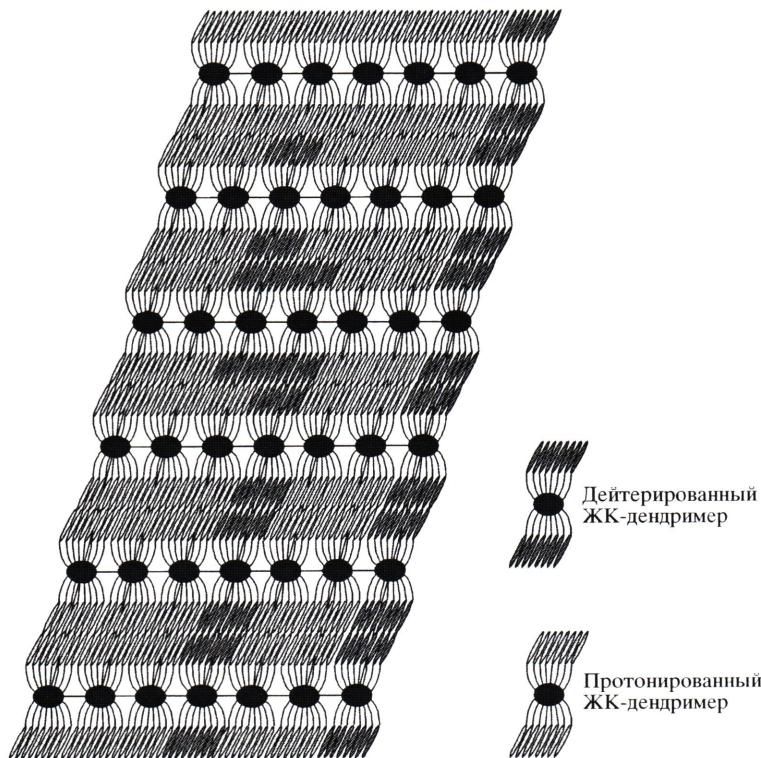


Рис. 11. Модель сегрегации смесей протонированных (светлые мезогенные группы) и дейтерированных (темные мезогенные группы) дендримеров в ЖК-фазе.

чередуются со слоями карбосилановых дендритных матриц. В то же время дендример пятой генерации образует только супрамолекулярные колончатые фазы, структурной единицей которых является целая молекула ЖК-дендримера. По результатам МНР впервые обнаружена сегрегация протонированных и дейтерированных молекул ЖК-дендримеров всех генераций в виде фибрillлярных элементов (или “струн”), что проявляется на дифрактограммах нейтронного рассеяния как образование макромолекулами гигантских агрегатов с размерами $\sim 1000 \text{ \AA}$. Исследования таких необычных структур представляют существенный научный интерес и будут продолжены.

Авторы благодарят Т.Е. Гроховскую (МГУ) за съемку ДСК-кривых и Ю.М. Черкасова (ИСПМ РАН) за съемку ПМР-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barbera J., Donnio B., Gimenez R., Guillou D., Marcos M., Omenat A., Serrano J.L. // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 11. P. 2808.
2. Kuklin A.I., Ozerin A.N., Islamov A.Kh., Muzafarov A.M., Gordeliy V.I., Rebrov E.A., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A., Mukhamedyanov R.I., Ozerina L.A., Sharipov E.Yu. // *J. Appl. Cryst.* 2003. V. 36. Pt 3. № 1. P. 679.
3. Richardson R.M., Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* 1999. V. 26. № 1. P. 101.
4. Boiko N.I., Zhu X., Vinokur R., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // *Ferroelectrics.* 2000. V. 243. № 9. P. 59.
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. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музрафов А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.
8. Zimmerman H. // *Liq. Cryst.* 1989. V. 4. № 6. P. 591.
9. Пономаренко С.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1999.
10. Агина Е.В., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Ребров Е.А., Музрафов А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1757.
11. Richardson R.M., Gray G.W., Tajbakhsh A.R. // *Liq. Cryst.* 1993. V. 14. № 3. P. 871.
12. Stark B., Frey H., Lach C., Lorenz K., Frick B. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 16. P. 5415.

Synthesis, Structure, and Phase Behavior of Carbosilane LC Dendrimers with Terminal Butoxyphenylbenzoate Mesogenic Groups

E. V. Agina^a, N. I. Boiko^a, R. M. Richardson^b, B. I. Ostrovskii^c,
V. P. Shibaev^a, E. A. Rebrov^d, and A. M. Muzafov^d

^a Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leniskie gory, Moscow, 119992 Russia

^b Faculty of Physics, University of Bristol,
Tyndall Avenue, Bristol BS8 1TL, United Kingdom

^c Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 59, Moscow, 119333 Russia

^d Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia
e-mail: werdas@mail.ru

Abstract—Two series of carbosilane LC dendrimers with terminal protonated and deuterated butoxyphenylbenzoate mesogenic groups linked to carbosilane dendritic matrices of first to five generations via an undecylene spacer have been synthesized. The chemical structure of new dendrimers has been studied by ¹H NMR spectroscopy and gel-permeation chromatography. The dendrimers of first–fourth generations are characterized by formation of the smectic C mesophase in a wide temperature range, whereas much more complex columnar supramolecular structures are formed in dendrimers of the fifth generation. Structural studies of mesophases by X-ray diffraction and small-angle neutron scattering show that segregation takes place in mixtures of deuterated and protonated LC dendrimers; as a result, huge aggregates composed of hundreds of chemically unbound molecules develop and sizes of these aggregates reversibly change with temperature.