

# Высокомолекулярные соединения

## Серия С\*

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2001, том 43, № 9, с. 1601–1650

УДК 541.64:539.199

### ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ДЕНДРИМЕРЫ<sup>1</sup>

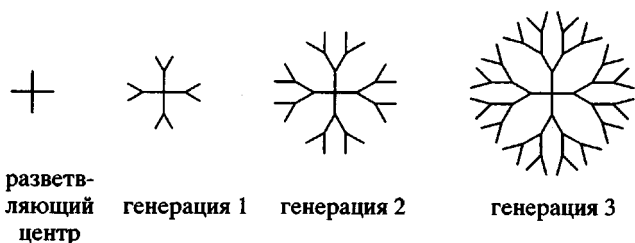
© 2001 г. С. А. Пономаренко, Н. И. Бойко, В. П. Шibaев

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

Дан обзор современного состояния исследований в области молекулярного дизайна, синтеза и изучения структуры и физико-химических свойств ЖК-дендримеров. Представлена первая классификация подобных дендримеров как по расположению функциональных элементов (мезогенных групп) в макромолекулах, так и по механизму образования мезофаз – за счет взаимодействия мезогенных групп или микрофазового разделения. ЖК-дендримеры с концевыми мезогенными группами систематизированы также по химической природе дендритной матрицы – силоксановые, полиуретановые, полипропилениминовые, полиамидаминовые, полиэфирные и карбосилановые ЖК-дендримеры. Рассмотрено влияние различных структурных элементов (длины спейсера, химической природы мезогенной группы и дендритной матрицы), а также номера генерации ЖК-дендримеров на их фазовое поведение и физико-химические свойства. Выявлены общие закономерности формирования мезофаз в макромолекулах, имеющих дендритное строение.

#### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно развивается новая область химии и физикохимии высокомолекулярных соединений, связанная с синтезом и изучением сверхразветвленных олигомеров и полимеров, называемых дендримерами [1, 2]. Дендримеры – это особый класс синтетических макромолекул, которые содержат регулярные разветвления в каждом мономерном звене, расположенные таким образом, что от центра молекулы к периферии их количество увеличивается в геометрической прогрессии [3, 4]. В зависимости от количества разветвлений, расположенных как правило сферически симметрично, выделяют 1, 2, 3, ...,  $n$ -ую генерации дендримеров, как показано ниже.



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 00-03-33141) и INTAS (грант 99-00365).

E-mail: lcp@genebee.msu.su (Шibaев Валерий Петрович).

\*Редакторы: Э.Ф. Олейник, Ал.Ал. Берлин.

По существу, дендримеры можно рассматривать как промежуточные соединения между низкомолекулярными и полимерными веществами, которые, с одной стороны, сочетают некоторые свойства обоих, а с другой, проявляют особые свойства, привлекающие интерес исследователей различного профиля.

Основными особенностями дендримеров являются их регулярная сверхразветвленная топология, низкая полидисперсность, отсутствие зацеплений, которые характерны для длинных макромолекул, и большое число концевых групп. При различном строении внутренней части и концевых групп, каждую дендритную молекулу, являющуюся в то же время наночастицей с определенными размерами и массой [5, 6], можно рассматривать как “мономолекулярную мицеллу” [2, 4, 7]. Такая молекулярная структура дендримеров определяет ряд особенностей их физико-химических свойств, таких как высокая растворимость [8], низкая вязкость в расплаве [9] и в растворе [10], низкая температура стеклования [11], а также способность к инкапсулированию больших и малых молекул внутри дендритной матрицы [12].

Среди дендримеров существенный интерес представляют ЖК-дендримеры, молекулы которых сочетают структурные единицы (называемые обычно мезогенными группами), способные образовывать ЖК-мезофазы, с дендритной (регулярной

сверхразветвленной) архитектурой. В молекулах таких соединений совмещаются две совершенно противоположные тенденции. С одной стороны, дендримеры – класс синтетических макромолекул, в которых регулярные разветвления исходят из центра молекулы, причем степень разветвления увеличивается в геометрической прогрессии от центра молекулы к периферии. В результате они обладают сферической симметрией, т.е. все ветви в дендритных молекулах имеют тенденцию к изотропному распределению в пространстве из-за энтропийных сил. С другой стороны, жесткие палочкообразные мезогенные группы обладают сильным ориентационным взаимодействием, что приводит к образованию анизотропных мезофаз вследствие большого энтальпийного выигрыша.

Изучение ЖК-дендримеров, по существу, только начинается, а быстро растущее число публикаций, посвященных таким системам, свидетельствует о все возрастающем интересе к изучению этих необычных объектов исследователей, работающих в таких областях, как химия и физика жидких кристаллов, физикохимия высокомолекулярных соединений, супрамолекулярная химия, биология и фармацевтическая химия.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ЖК-ДЕНДРИМЕРОВ

В настоящее время появляется все больше работ, посвященных дендримерам, проявляющим термотропные ЖК-свойства, однако какой-либо общепринятой классификации таких систем в литературе не представлено. Ниже предлагается первая попытка классификации термотропных ЖК-дендримеров.

Прежде всего известные на сегодняшний день ЖК-дендримеры можно разделить по способу образования ЖК-мезофазы: за счет взаимодействия мезогенных групп, входящих в состав их молекул (ЖК-дендримеры с мезогенными группами) и из-за микрофазового разделения (ЖК-дендримеры без мезогенных групп). Первые из них проявляют термотропные ЖК-свойства благодаря взаимодействию содержащихся в их составе мезогенных групп (каламитических или дискотических), как это наблюдается и для обычных низкомолекулярных и полимерных жидких кристаллов. Вторые не содержат мезогенных групп как таковых, но проявляют термотропные ЖК-свойства за счет микрофазового разделения, например, гидрофильной и гидрофобной частей дендритных молекул, как в случае лиотропных жидких кристаллов.

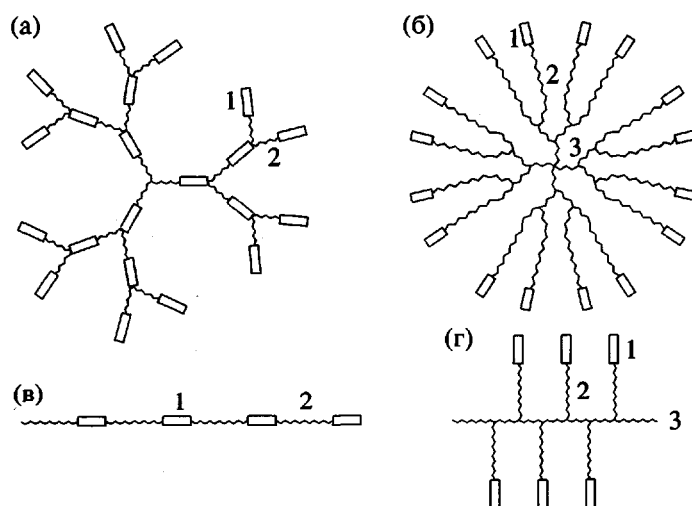
В зависимости от характера расположения мезогенных фрагментов, первые можно подразделить на две группы: ЖК-дендримеры с мезогенными группами, входящими в состав разветвлений во всем объеме макромолекулы, и ЖК-дендримеры с концевыми мезогенными группами. При этом последние содержат мезогенные группы только на периферии дендритной молекулы.

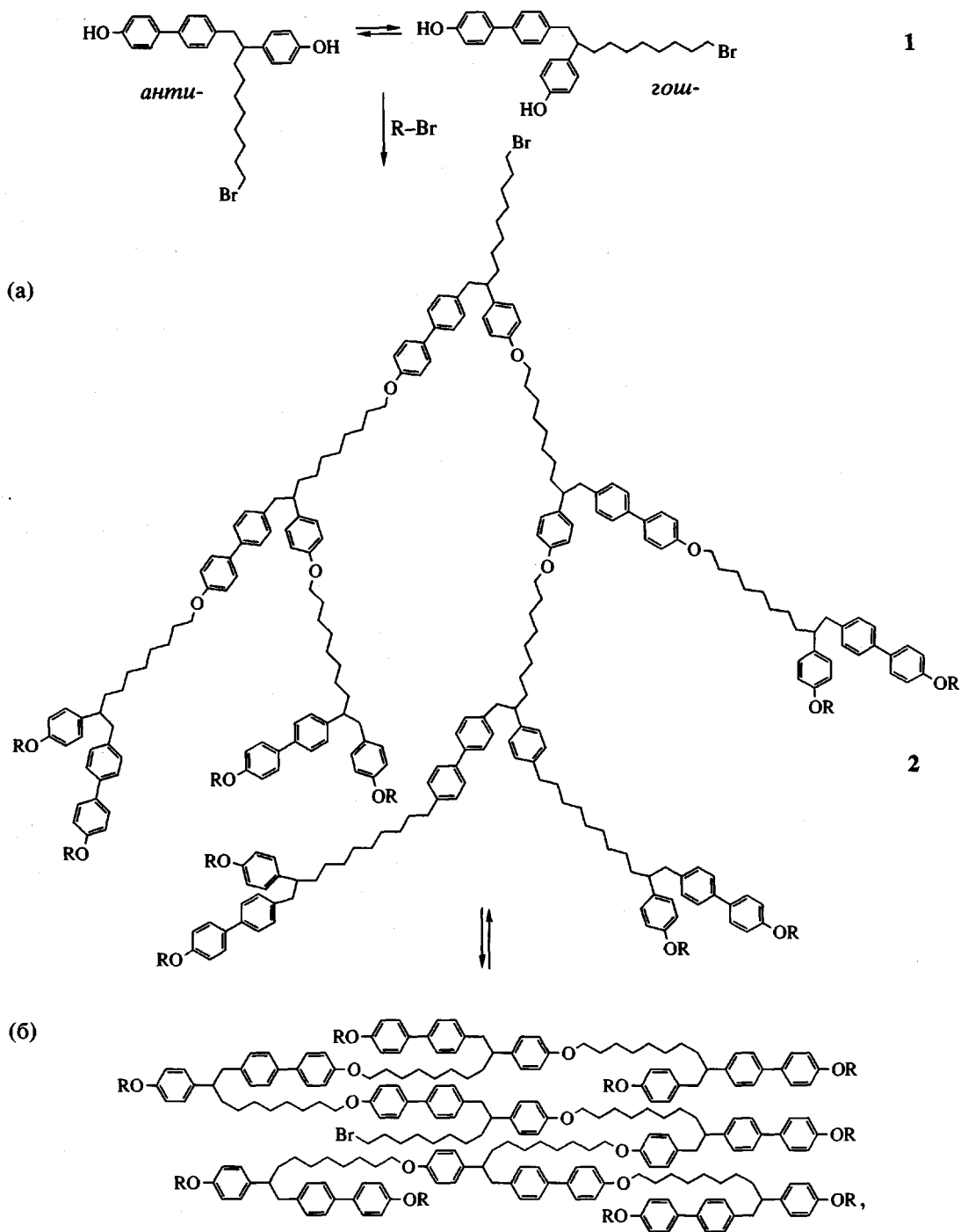
Отдельную группу образуют сложные по строению разветвленные молекулы, называемые дендромезогенами, где каждую молекулу можно рассматривать в качестве одной мезогенной группы.

Как и в случае не жидкокристаллических дендримеров, их разделение на регулярные и нерегулярные (собственно дендримеры и сверхразветвленные полимеры) остается справедливым и для ЖК-дендримеров.

### ЖК-ДЕНДРИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МЕЗОГЕННЫЕ ГРУППЫ

Ниже представлено схематическое изображение молекулярной структуры ЖК-дендримеров и ЖК-полимеров:





где  $R = -(CH_2)_n-CH_3$  ( $n = 3, 5, 7$ ) или  $-CH_2-$  (бензольное кольцо).

В обоих случаях формирование мезофазы определяется взаимодействием мезогенных групп. ЖК-дендримеры с мезогенными группами, входящими в состав разветвлений во всем объеме макромолекулы (а), по своему строению напоминают ЖК-полимеры с мезогенными группами в основной цепи (б), а ЖК-дендримеры с концевыми мезогенными группами (в) во многом похожи на ЖК-полимеры с боковыми мезогенными группами (гребнеобразные ЖК-полимеры) (г). Во всех случаях в молекулах таких соединений можно выделить следующие основные структурные элементы: мезогенную группу (1), алифатический спейсер (2) и полимерную цепь (3). Основным

В обоих случаях формирование мезофазы определяется взаимодействием мезогенных групп. ЖК-дендримеры с мезогенными группами, входящими в состав разветвлений во всем объеме макромолекулы (а), по своему строению напоминают ЖК-полимеры с мезогенными группами в основной цепи (б), а ЖК-дендримеры с концевыми мезогенными группами (в) во многом похожи на ЖК-полимеры с боковыми мезогенными группами (гребнеобразные ЖК-полимеры) (г). Во всех случаях в молекулах таких соединений можно выделить следующие основные структурные элементы: мезогенную группу (1), алифатический спейсер (2) и полимерную цепь (3). Основным

структурным отличием ЖК-дендримеров от ЖК-полимеров является сверхразветвленная топология их молекул.

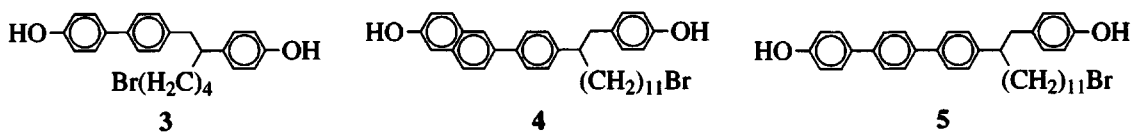
*ЖК-дендримеры с мезогенными группами во всем объеме макромолекулы*

Первыми в литературе появились сообщения о синтезе термотропных ЖК-дендримеров нерегулярного строения, с мезогенными группами, входящими в состав разветвлений во всем объеме макромолекулы. Персес с соавторами [13, 14] методом одностадийного неуправляемого синтеза (трансэтирификация мономера 10-бromo-(4-гидрокси-4'-бифенилил)-2-(4-гидроксифенил)декана (1) с последующим алкилированием фенольных концевых групп) получили сверхразветвленные ЖК-полимеры (2) с различными концевыми заместителями R. При этом как для мономера, так и для полученных ЖК-дендримеров нерегулярного строения, образование ЖК-порядка возможно только при реализации так называемой антиконформации. Поликонденсация 1 и схематическое представление перехода между изотропной (а) и нематической (б) фазами сверхразветвленного ЖК полимера 2 показаны выше [14] (см. Схему 1-2).

Сравнение свойств этих ЖК-дендримеров со свойствами их линейных полимерных аналогов, синтезированных аналогичным образом в той же работе, позволяет сделать следующие выводы. Прежде всего следует отметить низкую ММ ( $M_n = 4400-7900$ ) и широкое ММР ( $M_w/M_n = 2.6-3.9$ )

сверхразветвленных ЖК-полимеров по сравнению с их линейными аналогами ( $M_n = 27500-41800$ ,  $M_w/M_n = 1.6-2.0$ ). Образование низкомолекулярных ЖК-дендримеров нерегулярного строения скорее всего происходит из-за реакции внутримолекулярной циклизации, вполне вероятной при такой схеме синтеза. Кроме того, рассматриваемые дендримеры, хотя и обладают нематической мезофазой, как и их линейные аналоги, однако порядок в этой мезофазе ниже, чем в случае линейных ЖК-полимеров. Последнее подтверждают малые величины энтальпии перехода из нематической мезофазы в изотропный расплав. Следует отметить и довольно узкий интервал существования ЖК-мезофазы этих дендримеров ( $15-20^\circ\text{C}$ ), который ограничивается, с одной стороны, температурой просветления ( $T_{N-I} \approx 40-60^\circ\text{C}$ ), а с другой – температурой стеклования ( $T_c \approx 20-48^\circ\text{C}$ ). Последняя сильно зависит от природы концевых групп R, уменьшаясь при переходе от бензилового к октильному заместителю.

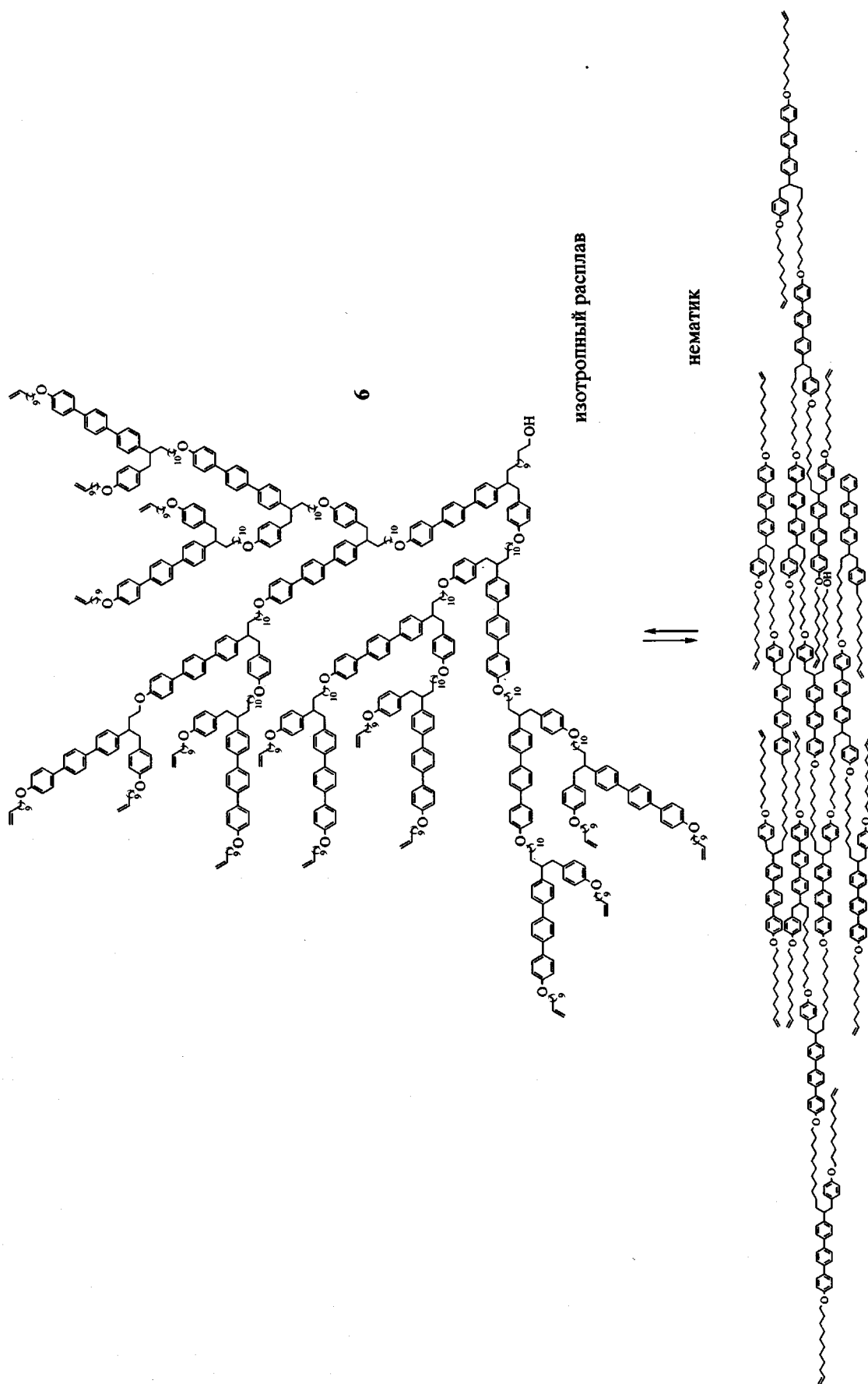
Для получения сверхразветвленных ЖК-полимеров с большим температурным интервалом существования ЖК-мезофазы та же группа исследователей аналогичным образом получила еще несколько подобных ЖК-полимеров на основе следующих мономеров [15-17]: 6-бromo-1-(4-гидрокси-4'-бифенилил)-2-(4-гидроксифенил)гексана (3), 13-бromo-1-(4-гидроксифенил)-2-[4-(6-гидрокси-2-нафталил)фенил]тридекана (4) и 13-бromo-1-(4-гидроксифенил)-2-(4-гидрокси)-4'-терфенилил)тридекана (5):



При этом по сравнению с описанными выше ЖК-дендримерами авторы варьировали как длину спейсера, так и длину жесткого фрагмента.

Концевые фенольные группы, как и в предыдущем случае, алкилировали бромалканами, бензилхлоридом и аллилхлоридом (концевые группы R). Независимо от природы R, полимеры на основе мономеров 3 и 4 образовывали энантиотропную нематическую мезофазу в очень узком температурном интервале. При этом температура просветления не зависела от типа R, а температура стеклования уменьшалась с увеличением длины концевых алкильных групп. Кроме того,

уменьшение длины спейсера от 13 до 6 метиленовых групп не вызывало каких-либо существенных изменений фазового поведения, в то время как увеличение длины жесткого фрагмента приводило к увеличению термостабильности нематической мезофазы. Наиболее перспективным в этом смысле оказался полимер на основе мономера 5 с октильными концевыми группами ( $M_n = 11800$ ,  $M_w/M_n = 2.42$ ), имеющий в своем составе трифениленовую группу и образующий энантиотропную нематическую мезофазу в широком температурном интервале ( $82^\circ\text{C}$ ):



Несмотря на интересные результаты, полученные в работах [15–17], сверхразветвленные полимеры имеют ряд недостатков, главными из которых являются их высокая полидисперсность, а также наличие побочных продуктов, возникающих в результате внутримолекулярных реакций циклообразования, в данном случае алкилирования и элиминирования.

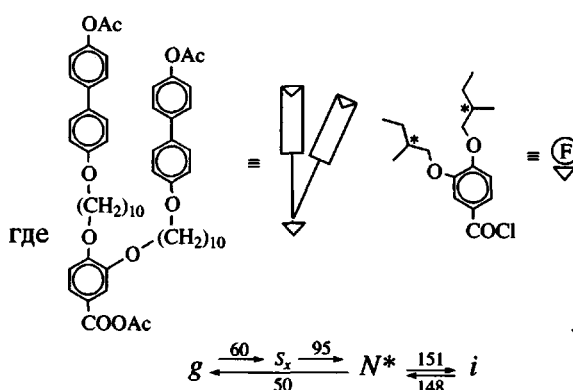
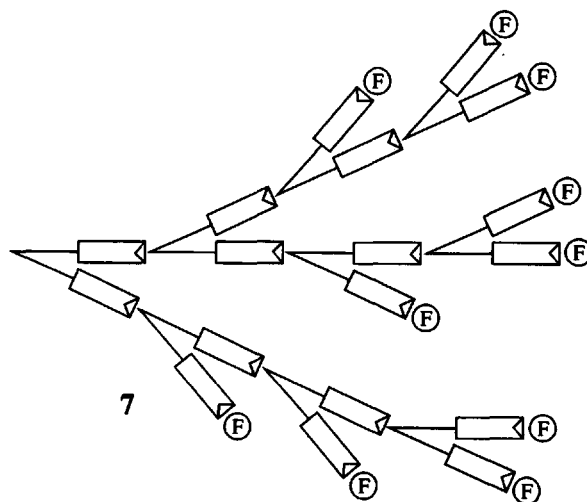
Несколько позже Регес с соавторами методом конвергентного синтеза получили регулярные ЖК-дендримеры, лишенные этих недостатков [18–20]. На основе мономерного звена 5 были получены четыре генерации ЖК-монодендронов и дендримеров, содержащих концевые 10-ундецеленовые группы. Пример ЖК-монодендрона четвертой генерации (6) и его предполагаемая структура в изотропном расплаве и нематической мезофазе показаны выше [20] (см. Схему 6).

Интересно отметить, что  $M_n$ , измеренная методом ГПХ, была больше фактической ММ для всех соединений. Это показывает, что гидродинамический объем молекул указанных соединений больше гидродинамического объема макромолекул линейного ПС соответствующей ММ, используемого в качестве стандарта.

Все полученные монодендроны и дендримеры образовывали термотропную сиботактическую нематическую, наклонную смектическую и кристаллические фазы, причем температуры фазовых переходов возрастали с увеличением номера генерации или ММ этих соединений, что аналогично зависимости, наблюдаемой для линейных ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи. Однако при сходных ММ вязкость нематической фазы дендримера была значительно ниже, чем вязкость соответствующих сверхразветвленных и линейных ЖК-полимеров. Образование нематической, а не кубической или дискотической мезофаз означает, что молекулы этих дендримеров даже при больших номерах генерации не принимают сферической или дискотической формы. Наоборот, монодендрон четвертой генерации 6 при переходе в нематическую мезофазу, согласно структурным данным, принимает палочкообразную форму [20]. В то же время предполагалось, что большие генерации таких дендримеров будут иметь сферическую форму, что не благоприятствует образованию ЖК-мезофаз.

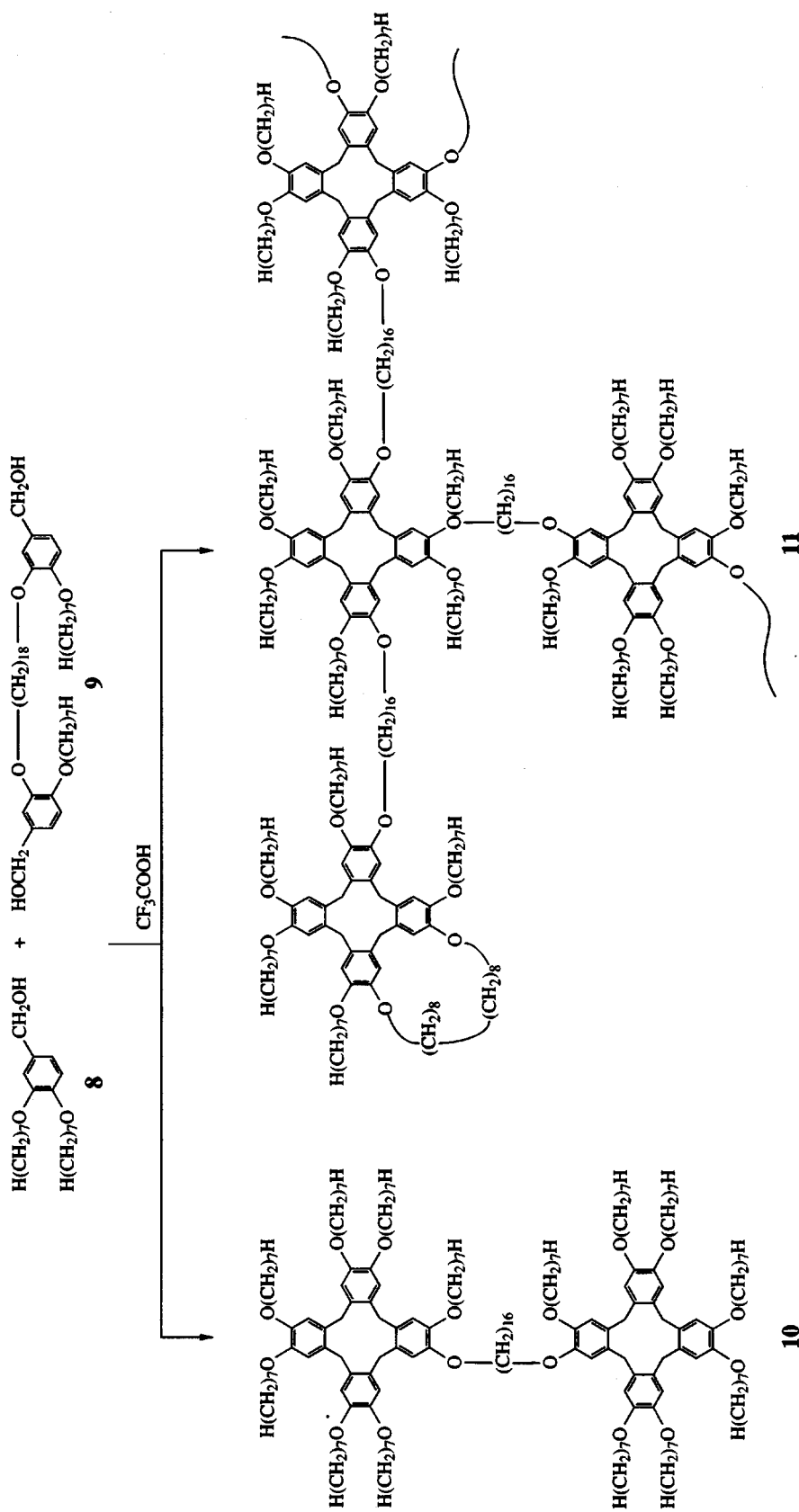
Возвращаясь к нерегулярным ЖК-дендримерам с мезогенными группами во всем объеме макромолекулы, следует упомянуть сверхразветвленный ЖК-полимер (7), содержащий хиральные

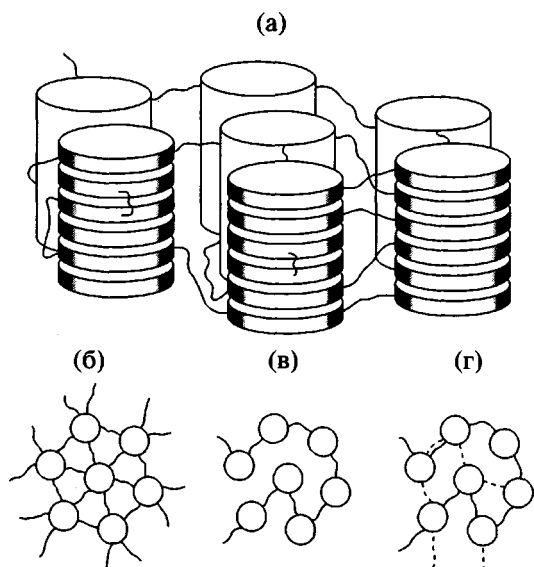
концевые группы, полученный Ringsdorf с соавторами [21, 22]:



Этот нерегулярный ЖК-дендример, являясь хиральным ( $[\alpha]_D^{20} = -6.8$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), имел довольно низкую ММ ( $M_n = 6500$  (ГПХ),  $P_n \approx 6$ ) и широкое ММР ( $M_w/M_n = 3.1$ ). Он проявлял ЖК-свойства в температурном интервале 60–150°C, образуя как смектическую, так и холестерическую мезофазы.

Все рассмотренные выше ЖК-дендримеры содержат палочкообразные (каламитические) мезогенные группы. Однако в литературе имеются сообщения и о ЖК-дендримерах с дискотическими мезогенными группами, содержащимися во всем объеме макромолекулы. Так, в работе [23] описаны сверхразветвленные ЖК-полиэфиры с дискотическими мезогенными группами, которые и являются разветвляющими центрами. В качестве мезогенных групп использовали октаалкилокси-замещенные производные циклотетравератрилена – молекулы с гибким ядром, принимающие квазиплоскую конформацию, которая способствует образованию колончатой мезофазы. Разветвленные ЖК-полимеры (11) были синтезированы по реакции электрофильной социклотетрамеризации





**Рис. 1.** Колончатая упорядоченная гексагональная ( $D_{ho}$ ) мезофаза ЖК-полимера с дискотическими мезогенными группами в основной цепи: а – вид колонок сбоку; б – вид колонок сверху; в – верхний дискотический слой колонок; г – верхние два дискотических слоя колонок [23].

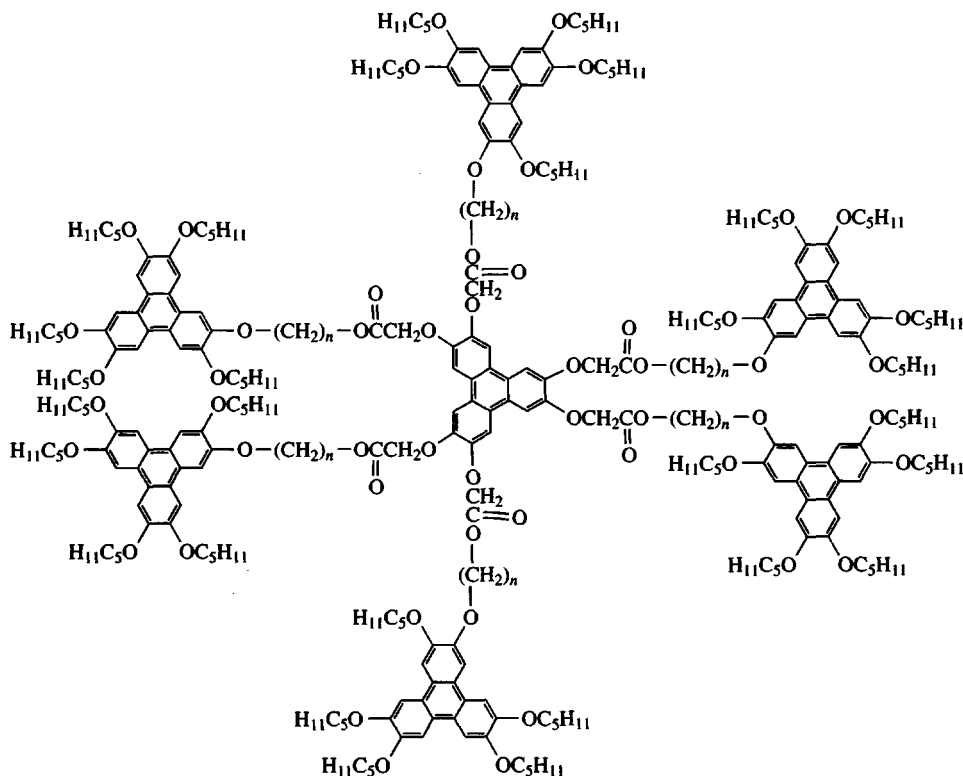
смесей, содержащих 3,4-(ди-*n*-алкокси)бензиловый спирт (8) и  $\alpha,\omega$ -бис-[[2-(*n*-алкилокси)-5-(гидроксиметил)фенил]окси] алкан (9), взятых в различных соотношениях, в присутствии  $CF_3COOH$  в качестве

катализатора. Выше представлена схема синтеза димера (10) и сверхразветвленных олигомеров 11 на основе дискотических мезогенных групп, соединенных друг с другом через гексадекановый спейсер [23] (см. Схему 8–11).

Видно, что в данном случае дискотические мезогенные группы образуются непосредственно в процессе реакции. Все синтезированные сверхразветвленные полимеры были полностью растворимы. При этом средняя степень полимеризации самого высокомолекулярного полимера равна 6, а  $M_n$  димера 10 по данным ГПХ была в  $\sim 2$  раза меньше фактической ММ. Все олигомеры образовывали две различные колончатые мезофазы, предположительно  $D_h$  (гексагональная колончатая мезофаза) и  $D_x$  (другая колончатая мезофаза, структура которой не была определена).

Авторы предположили, что в колончатой мезофазе основная цепочка ЖК-полимера, содержащего дискотические мезогенные группы, независимо от ее топологии (линейная, гребнеобразная или разветвленная), может или связывать мезогены из соседних колонок (межколоночное связывание), или соединять мезогены внутри той же самой колонки (внутриколоночная складка) (рис. 1).

В работе [24] описан синтез и охарактеризованы три звездообразных гептамера трифениленов с различной длиной спейсера  $n$  (6, 9 и 11 метиленовых звеньев) между дискообразными мезогенами (гептамеры 12–14):



где  $n = 6$  (12),  $9$  (13) и  $11$  (14).



Шесть концевых дискообразных групп, ковалентно связанных с центральным трифениленом через гибкий спейсер, располагаются в таких молекулах гексагонально вокруг центрального дискотического ядра и таким образом моделируют супрамолекулярную структуру  $D_h$ -мезофазы. Эти соединения можно рассматривать как регулярные ЖК-дендримеры нулевой генерации, содержащие дискотические мезогенные группы во всем объеме макромолекулы. Такие соединения не кристаллизуются и по данным ДСК имеется только один фазовый переход первого рода, соответствующий переходу из мезофазы в изотропный расплав с энтальпией 9–12 Дж/г. В температурном интервале от  $-30^\circ\text{C}$  до температуры просветления (137, 152 и  $132^\circ\text{C}$  для соединений 12, 13 и 14 соответственно) стеклования обнаружено не было.

Авторы предложили два возможных варианта упаковки гептамеров в гексагональной мезофазе (рис. 2): “идеальная упаковка”, когда молекулы гептамеров располагаются строго одна под другой (рис. 2а), и “статистическая упаковка”, когда нет порядка в расположении молекул гептамеров как целого, а наблюдается только гексагональный порядок в расположении трифениленовых мезогенных групп (рис. 2б). Поскольку “идеальная упаковка” неблагоприятна из-за энтропийного фактора, упаковка гептамеров в гексагональной мезофазе может быть описана статистической моделью. Энтропийные потери “идеальной” упаковки могут быть скомпенсированы дополнительными специфическими взаимодействиями между молекулами. Так, если внутреннее ядро молекулы будет гидрофильным, а периферийная часть – гидрофобной, то микрофазовое разделение на уровне одной молекулы должно уменьшать вероятность статистической упаковки.

Таким образом, известные на сегодняшний день литературные данные относительно ЖК-дендримеров с мезогенными группами во всем объеме макромолекулы как регулярного, так и нерегулярного строения, конечно, недостаточны для того, чтобы однозначно определить влияние сверхразветвленной, дендритной архитектуры таких систем на их фазовое поведение и свойства. Описаны лишь первые представители этого класса жидких кристаллов.

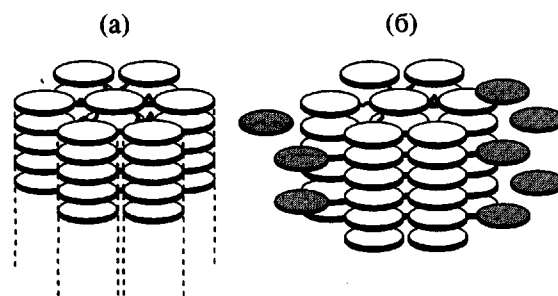


Рис. 2. Возможные варианты упаковки звездобразных гептамеров в гексагональной мезофазе [24]: “идеальная” (а) и “статистическая” (б) упаковки.

Тем не менее, можно выявить некоторые общие особенности таких систем. Во-первых, фазовое поведение этих ЖК-дендримеров определяется в основном взаимодействием мезогенных групп, входящих в состав их молекул. Роль же дендритной архитектуры сводится лишь к связыванию определенного числа мезогенных групп в единое целое через гибкий алифатический спейсер, что приводит к повышению термостабильности образуемых мезофаз по сравнению с мономерами, как это происходит и для линейных ЖК-полимеров. Во-вторых, общая форма макромолекул таких дендримеров в мезофазе является не сферической, а вытянутой либо сплюсненной, что существенно отличает их от дендримеров, не содержащих мезогенных групп.

### ЖК-дендримеры

#### с концевыми мезогенными группами

На сегодняшний день это, пожалуй, наибольшая группа ЖК-дендримеров. Как указано выше, все ЖК-дендримеры с концевыми мезогенными группами состоят из дендритной матрицы, алифатического спейсера и мезогенных групп. Поэтому задача выявления основных закономерностей формирования ЖК-мезофаз в таких дендримерах сводится к изучению влияния номера генерации дендримера, длины алифатического спейсера и химической природы мезогенных групп на их фазовое поведение. В настоящее время получены ЖК-дендримеры с различными концевыми мезогенными группами на основе силоксановых, кар-

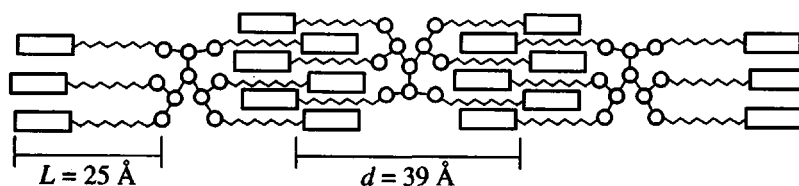
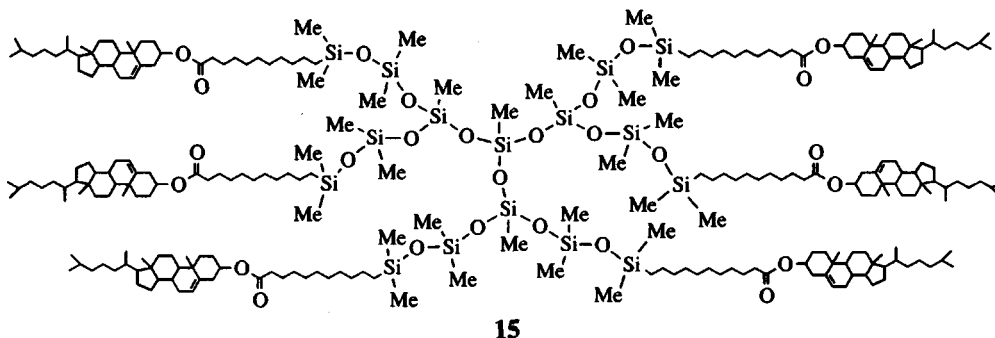


Рис. 3. Модель упаковки метилсилсесквиоксанового дендримера с концевыми холестеринowymi группами в смектической мезофазе (смектические слои расположены вертикально).

босилановых, полиамидаминовых, полипропилениминовых, полиэфирных и других дендритных матриц. Рассмотрим каждый из этих видов дендримеров в отдельности, а затем обсудим общие закономерности, присущие этому классу ЖК-дендримеров.

**Силоксановые ЖК-дендримеры.** Впервые общий принцип получения ЖК-дендримеров с концевыми мезогенными группами был разработан в Московском государственном университете под руководством Шибаяева с соавторами [25, 26]. Он заключается в том, что к дендритной матрице ре-

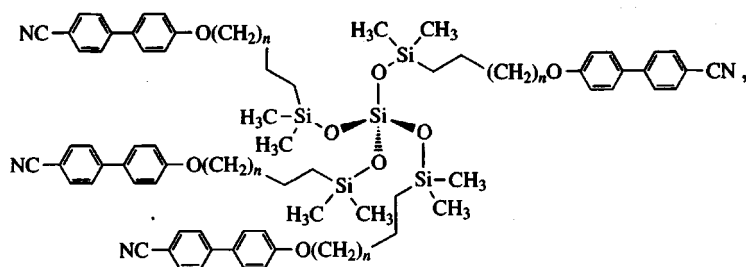
гулярного строения, полученной по дивергентной схеме синтеза и содержащей активные концевые группы, присоединяют мезогенные группы через алифатический спейсер. Последний служит для облегчения формирования ЖК-мезофазы в указанных соединениях. Этот принцип впервые был апробирован на примере синтеза полиорганосилоксанового дендримера (15) с концевыми холестеринowymi группами, присоединенными к дендритной метилсилсесквиоксановой матрице через ундециленовый спейсер [25]:



Ключевой стадией синтеза этого ЖК-дендримера являлась гетерофункциональная конденсация дендритной полихлорметилсилсесквиоксановой матрицы с силанолом, содержащим холестериновую группу (холестерилловым эфиром 11-(диметилхлорсилил)ундекановой кислоты). Полученный ЖК-дендример первой генерации с шестью концевыми холестеринowymi группами образовывал смектическую А-мезофазу в широком температурном интервале от температуры стеклования  $-1.5^{\circ}\text{C}$  до температуры просветления  $+120^{\circ}\text{C}$ . По результатам рентгенографических исследований и молекулярного моделирования была предложена модель упаковки этого дендримера в смектической А (*SmA*) мезофазе [26, 27] (рис. 3). Видно, что образуется однослойная смек-

тическая упаковка с полным перекрытием холестеринových мезогенных групп. При этом для того, чтобы холестериновые мезогенные группы с ундециленовыми алифатическими спейсерами ( $L = 25 \text{ \AA}$ ) имели *транс*-конформацию в смектическом слое ( $d = 39 \text{ \AA}$ ), "мягкая" метилсилсесквиоксановая дендритная матрица должна быть несколько "сплюснута" перпендикулярно плоскости слоя. В целом же молекула ЖК-дендримера вытянута перпендикулярно плоскости слоя.

В работе [28] Mehl и Goodby описали ЖК-силоксаны с четырьмя цианобифенильными мезогенными группами, которые можно рассматривать как силоксановые дендримеры нулевой генерации:



где  $n = 2$  (16), 4 (17) и 9 (18).

Эти соединения получены гидросилилированием тетракис(диметилсилокси)силана мезогенсодержащими мономерами с концевыми олефиновыми группами различной длины в присутствии катализатора Карстеда (комплекса платины с дивинилтетраметил дисилоксаном).

Все эти силоксаны образуют смектические мезофазы, причем с увеличением длины алифатического спейсера от 4 до 11 метиленовых групп температура просветления возрастает от 88.7 до 129.7°C, что сопровождается увеличением энтальпии этого фазового перехода от 4.85 до 12.34 Дж/г. Силоксаны 16 и 17 образуют только смектическую  $A_d$ -мезофазу, в то время как соединение 18 с наибольшей длиной спейсера образует смектические  $A$ - и  $C$ -мезофазы, а также кристаллическую фазу. Переход  $SmA - SmC$  является фазовым переходом второго рода и фиксируется только с помощью поляризационного микроскопа как переход из веерной текстуры в разрушенную веерную при  $T \sim 50^\circ\text{C}$ . Все полученные силоксаны имеют низкую температуру стеклования в области  $-5 \dots -15^\circ\text{C}$ .

По результатам малоуглового рентгеновского рассеяния предлагается несколько вариантов упаковки таких молекул в смектической  $A$ -мезофазе (рис. 4). Авторы рассматривают отдельно взаимодействие мезогенных групп, алифатических спейсеров и силоксановых ядер. Внутримолекулярное фазовое разделение приводит к тому, что соединения 16 и 17, а также соединение 18 при высоких температурах образуют смектическую  $A_d$ -фазу по отношению к мезогенным группам, в то время как силоксановые ядра молекул упорядочены в монослои (рис. 4а, 4б). При низких температурах соединение 18 образует смектическую  $A_d$  двухфазную или несоразмерную фазу по отношению к мезогенным группам (рис. 4в, 4г). В этом смысле расположение силоксановых ядер следует описывать как двуслойное. В своих дальнейших работах авторы изменяют структуру силоксанового ядра (линейное, циклическое и дендритное) и получают подобные силоксаны с различным числом одинаковых концевых цианобифенильных мезогенных групп (от 1 до 8) [29]. Они приходят к за-

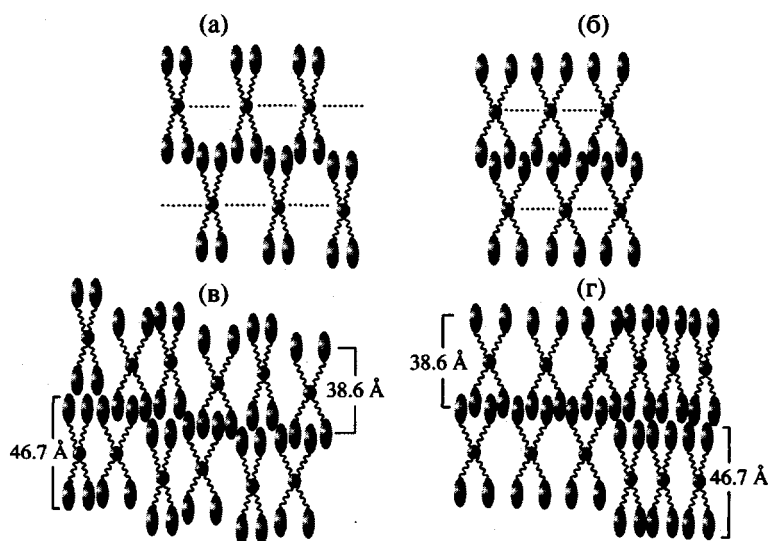
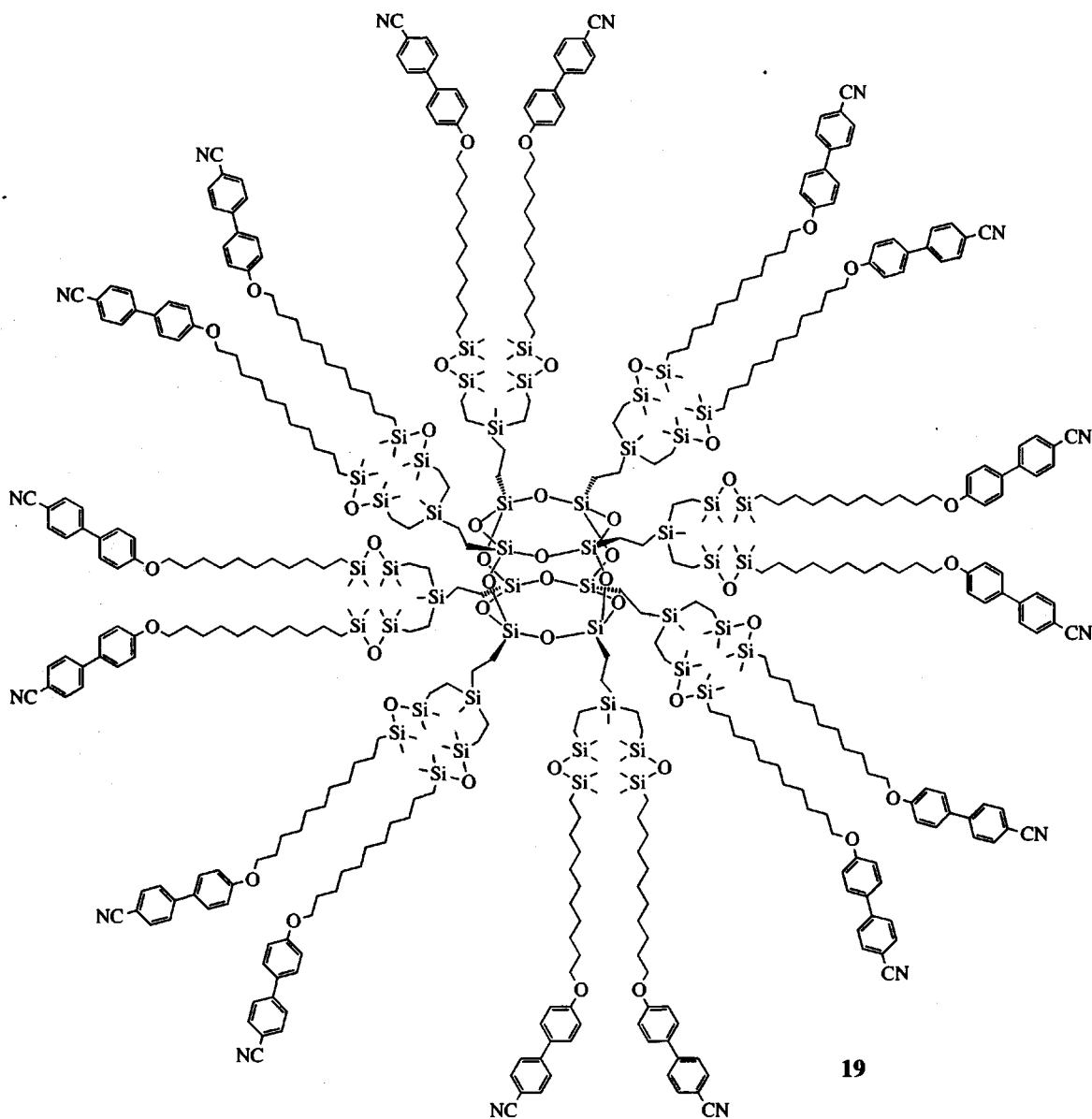


Рис. 4. Модели смектической  $A_d$ -мезофазы соединений 16 и 17 (а, б); двухфазная смектическая  $A_d$  (в) и несоразмерная смектической  $A_d$  (г) фазы соединения 18 [28].

ключению о том, что структура центрального силикоксанового ядра в данном случае практически не влияет на ЖК-свойства.

В работе [30] Saez и Goodby описали ЖК-дендример на основе октасилсесквиоксанового ядра с цианобифенильными мезогенными группами



19

Более правильно дендример было бы отнести к карбосилан-силоксановым дендримерам, поскольку в его структуре содержатся как карбосилановые, так и силоксановые звенья, но преобладают последние. ЖК-дендример получали по реакции гидросилилирования путем присоединения цианобифенилсодержащих мезогенных фрагментов с концевыми группами Si-H к октасилсесквиоксановому ядру с концевыми аллильными группами, аналогично схеме получения карбосилановых ЖК-дендримеров [31], которые будут рассмотрены в следующем разделе. Полученный дендример со-

держал 16 цианобифенильных мезогенных групп, присоединенных к дендритной матрице через undecylenовый алифатический спейсер. Следует отметить, что сигналы цианобифенильных фрагментов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  были хорошо разрешены, что указывало на полную конформационную свободу в растворе всех 16 мезогенных фрагментов. Однако значение  $M_w$ , рассчитанное из данных ГПХ по ПС-стандартам, было несколько занижено ( $M_w(\text{ГПХ}) = 6065$ ,  $M_w(\text{теор.}) = 9127$ ), что часто встречается у дендримеров и, по нашему мнению, указывает на глобулярную конформацию молеку-

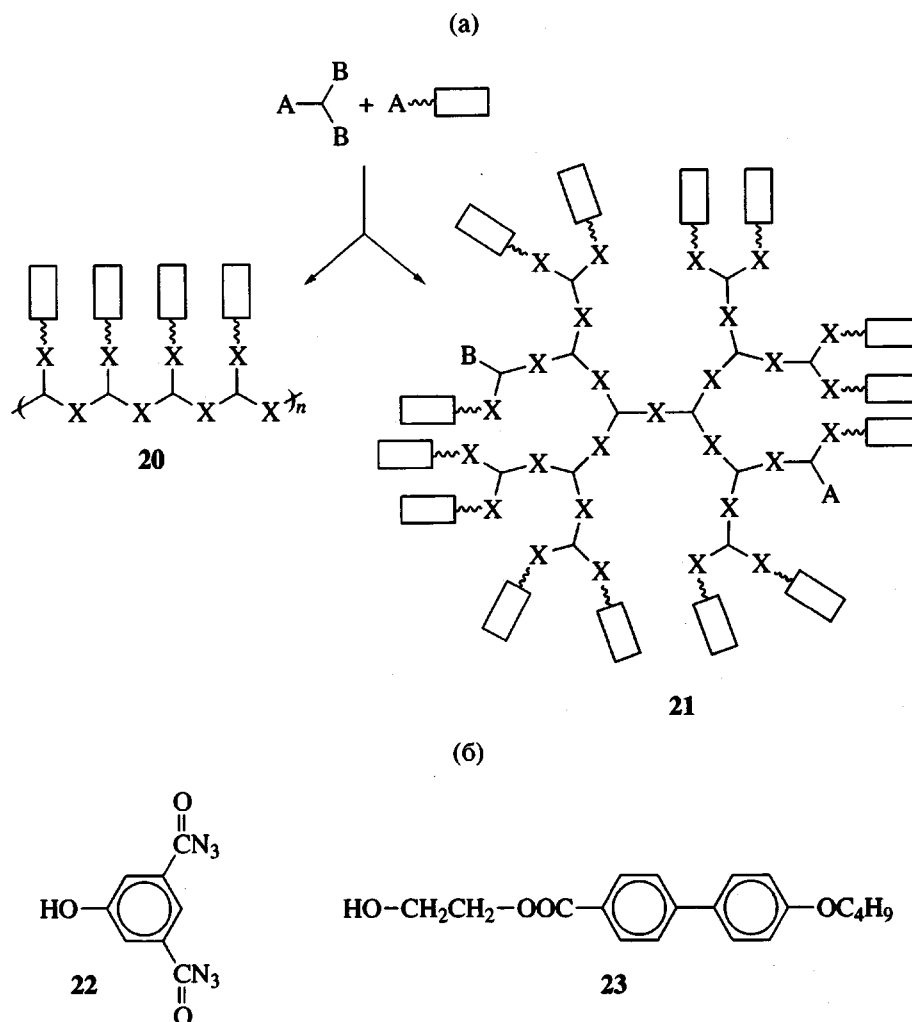


Рис. 5. а – Схематическое представление двух крайних топологических структур, которые могут возникнуть в результате сополиконденсации мономеров  $AB_2$  и А-типов; б – мономеры: 22 – 5-гидроксиизофта-лоилазид ( $AB_2$ -тип); 23 – 2-гидроксиэтиловый эфир 4-(4-бутоксифенил)бензойной кислоты (А-тип) [32].

лярной структуры. Изучение фазового поведения этого дендримера методами поляризационной оптической спектроскопии и ДСК показало наличие энантиотропных смектических А- и С-мезофаз при отсутствии кристаллизации в следующей последовательности:  $g-17.5 SmC 63.1 SmA 91.7 I$  ( $^{\circ}C$ ). При этом переход из  $SmA$ - в  $SmC$ -мезофазу был отнесен к фазовому переходу второго рода и проявлялся только при оптико-микроскопическом исследовании как переход из гомеотропной в шпирен-текстуру. Сравнение с линейным аналогом указывало на то, что дендритная структура приводит к эффекту уменьшения температур просветления, перехода  $SmC-SmA$  и стеклования при удвоении числа мезогенных групп в молекуле.

**Полиуретановые ЖК-дендримеры.** В настоящее время в литературе описана только одна по-

пытка получения полиуретановых дендримеров с концевыми мезогенными группами [32]. Несмотря на то, что полученные дендримеры не проявляли ЖК-свойств, эта работа интересна тем, что на примере сверхразветвленных полиуретанов впервые предложен метод получения нерегулярных дендримеров с концевыми мезогенными группами в одну стадию. Для этого поликонденсацию мономера  $AB_2$ -типа проводят в присутствии эквивалентного количества монофункционального мезогенсодержащего мономера А-типа (спирта в случае полиуретанов). При этом теоретически возможно образование двух крайних топологических структур (рис. 5а): гребнеобразного полимера (20) и дендримера (21). Реально образующаяся структура, конечно, содержит элементы обоих типов.

Используя этот принцип, сополиконденсацией 5-гидроксиизофталоилазида (22) с эквимольным количеством бифенилсодержащего мезогенного спирта (2-гидроксиэтилового эфира 4-(4-бутоксифенил)бензойной кислоты (23)) был получен сверхразветвленный полиуретан с концевыми бутоксибифенильными мезогенными группами (рис. 5б). Полимер обладал довольно высокой характеристической вязкостью (0,32 дл/г), что указывало на достаточно высокую ММ. Однако он не проявлял ЖК-свойств, по-видимому, из-за большой жесткости полностью ароматической основной цепи. ( $T_c = 87^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{разл}} = 250^\circ\text{C}$ ). На наш взгляд, небольшая длина спейсера  $(\text{CH}_2)_2$  между мезогенными группами и дендритной частью молекул также затрудняла формирование ЖК-фазы. При наличии более длинного спейсера (например,  $(\text{CH}_2)_{10}$ ) образование ЖК-порядка было бы более вероятно.

**Полипропилениминовые ЖК-дендримеры.** Полипропилениминовые дендримеры являются коммерчески доступными соединениями, поэтому они являются одними из наиболее распространенных дендримеров для модификации их различными мезогенными группами.

В работе [33] описано получение четырех поколений полипропилениминовых дендримеров с 4, 8, 16 и 32 концевыми *пара*- и *мета*-азобензольными группами. Дендримеры второй (24) и четвертой (25) поколений показаны ниже (см. Схему 24–25).

Синтез включает в себя модификацию концевых аминогрупп полипропилениминовых дендримеров соответствующими N-гидроксисукцинимидными эфирами 3- и 4-(фенилазо)бензойной кислоты. Полученные дендримеры, однако, имели некоторую полидисперсность, особенно для больших поколений, что, по мнению авторов, обусловлено дефектностью структуры исходных полипропилениминовых дендримеров. Следует обратить внимание на то, что, судя по приведенным методикам, при синтезе дендримеров авторы использовали эквимольные количества N-гидроксисукцинимидного эфира и дендримера (в расчете на количество концевых аминогрупп), без какого-либо избытка первого, что могло привести к неполному замещению концевых аминогрупп дендримера.

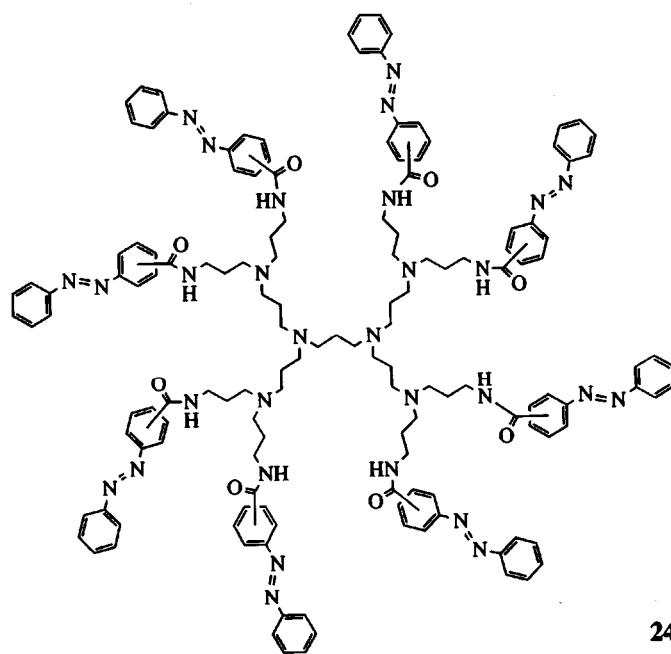
Детального изучения фазового поведения полученных дендримеров авторы не проводили, однако приведены температуры плавления всех дендримеров (75,1, 85,0 и 55–56 $^\circ\text{C}$  для поколений 2, 3 и 4 *мета*-азобензольных дендримеров; 107–108, 118, 132 и 144–146 $^\circ\text{C}$  для поколений 1, 2, 3 и 4 *пара*-азобензольных дендримеров соответственно). Отсюда можно заключить, что они не обладают ЖК-свойствами, но тем не менее являются кристаллическими веществами. Вероятно, это связано с отсутствием спейсера между концевыми мезогенными группами и дендритным ядром.

Азобензолсодержащие дендримеры проявляют способность к изомеризации подобно используемым азобензольным мономерам. Все *E*-азобензольные группы дендримеров могли обратимо переходить в *Z*-форму под действием света определенной длины волны (313 нм) и могли быть возвращены обратно в *E*-форму под действием облучения (254 нм) или нагревания. При этом квантовый выход фотоизомеризации каждой фотоактивной группы не зависел от количества этих групп в молекуле дендримера, что указывает на отсутствие стерических ограничений по отношению к фотоизомеризации при увеличении размеров дендримера (номера поколения).

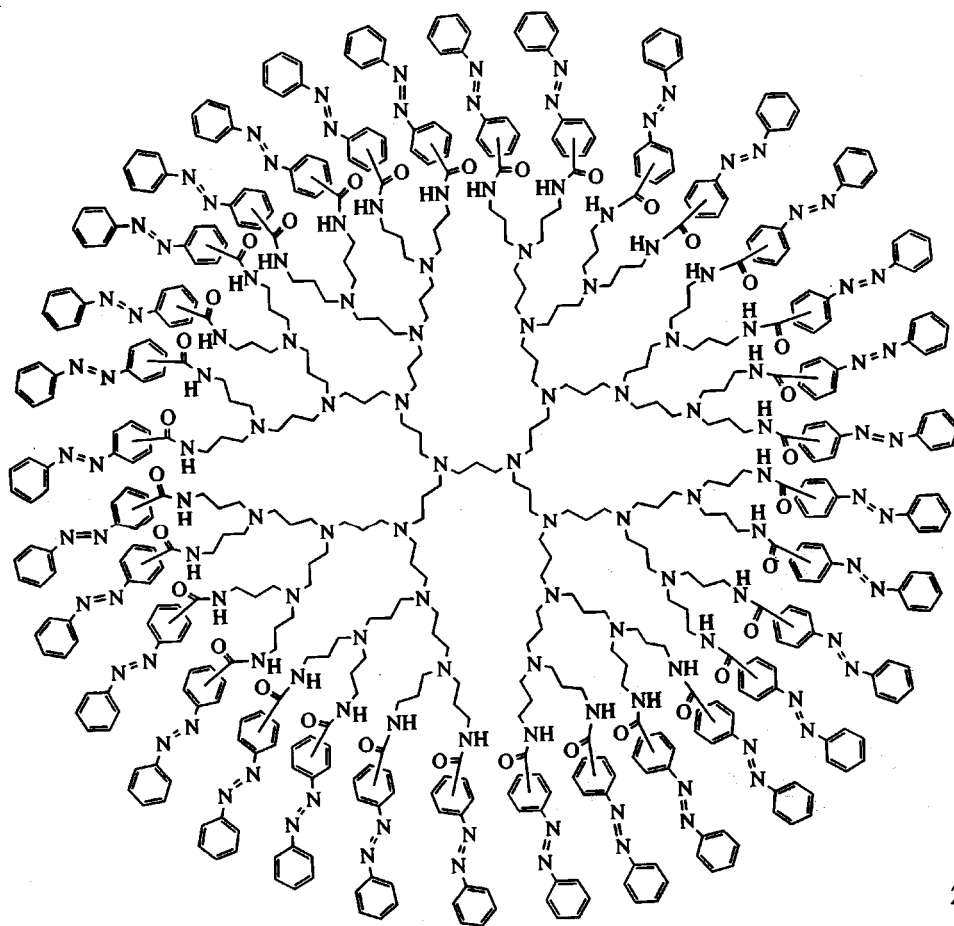
В работе [34] изучена солубилизация эозина (2',4',5',7'-тетрабромифлуоресцин дианиона) дендримерами первой и четвертой поколения 25. При облучении УФ-светом все *E*-формы азобензолсодержащих дендримеров могут обратимо переходить в *Z*-формы. Как *E*-, так и *Z*-формы дендримеров тушат флуоресценцию эозина по статическому механизму за счет переноса электронов между синглетным возбужденным состоянием эозина и третичными аминогруппами ветвей дендримеров. При этом *Z*-форма дендримера 25 – более эффективный тушитель, чем *E*-форма. Полученные результаты показали, что *Z*-форма дендримеров является лучшим солубилизатором, чем *E*-форма, что открывает возможности для создания фоточувствительных систем на основе дендримеров для солубилизации низкомолекулярных веществ, например, лекарств.

Модификация полипропилениминовых дендримеров цианобифенильными группами представлена Meijer с соавторами в работе [35]. Были получены поколения 1, 3 и 5 дендримеров, содержащих 4, 16 и 64 концевые цианобифенильные группы соответственно (рис. 6а). Для синтеза использовали пентафторфениловые эфиры 6-[(4'-циано(1,1'-бифенил)-4-ил)окси]гексановой кислоты и 11-[(4'-циано(1,1'-бифенил)-4-ил)окси]ундекановой кислоты, которые количественно реагировали с концевыми аминогруппами дендримеров. Структура ЖК-дендримеров доказана методами ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и MALDI-TOF<sup>2</sup> масс-спектроскопии. Однако проанализировать пятую генерацию ЖК-дендримера масс-спектроскопически авторам не удалось, вероятно, ввиду большой ММ дендримера (>30000).

<sup>2</sup> MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization Time of Flight Detection) Mass spectroscopy – масс-спектроскопия с определением времени пролета заряженных частиц при десорбции и ионизации лазером в присутствии матрицы. Этот новый вид масс-спектроскопии специально разработан для характеристики соединений с большими ММ (от нескольких тысяч до миллиона), таких как белки, дендримеры, и т.д.



24



25

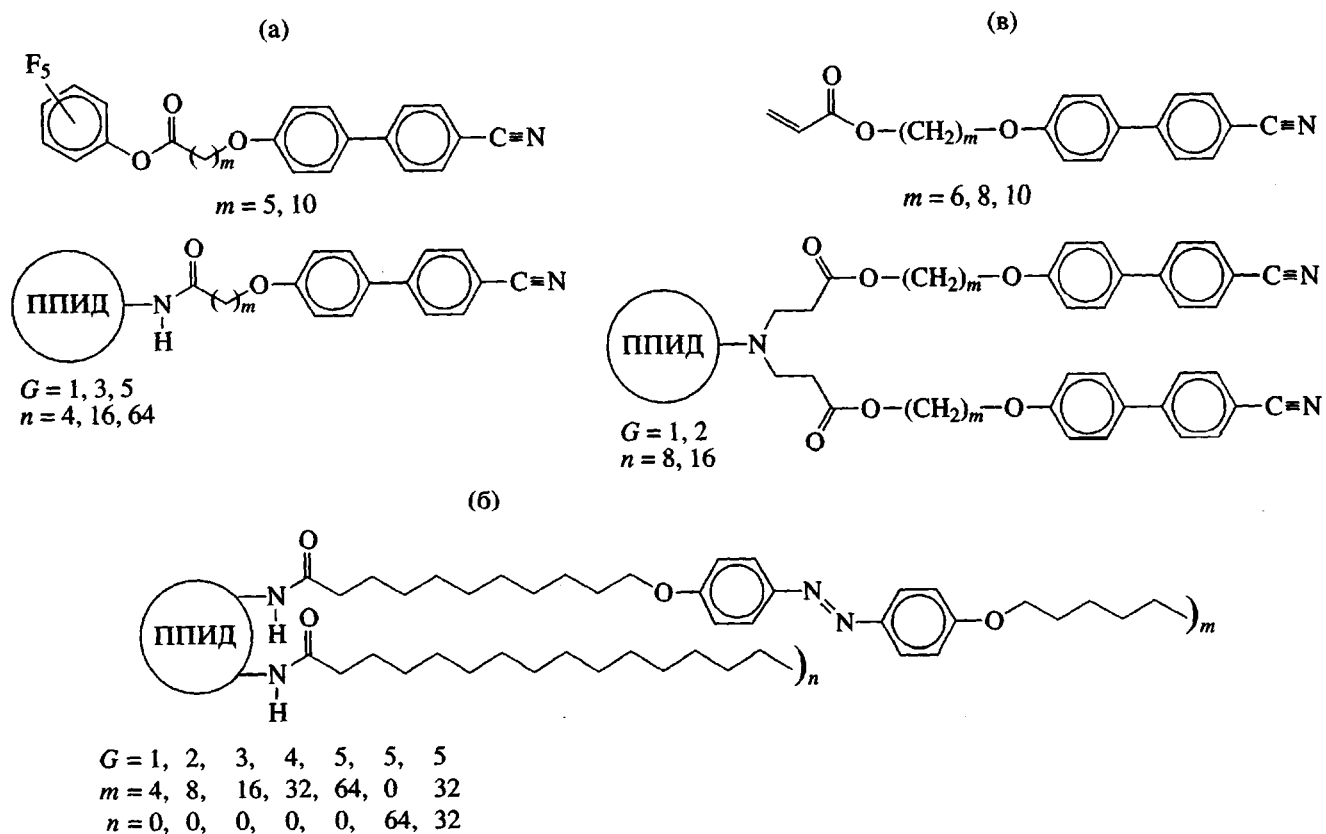


Рис. 6. Функционализированные цианобифенильные группы и структура концевых групп полипропилениминовых дендримеров (ППИД): а, б – Meijer [35, 36], в – Yonetake и Ueda [39]. G – номер генерации дендримера, n и m – число концевых мезогенных групп.

Все полученные дендримеры образовывали SmA-мезофазу, причем дендримеры с пентилокси-спейсером сохраняли ЖК-порядок в застеклованном состоянии, а дендримеры с децилокси-спейсером кристаллизовались. В последнем случае температурный интервал существования мезофазы значительно возрастал с увеличением номера генерации ( $T_{SmA-I} = 114, 124$  и  $135^\circ\text{C}$  для гене-

раций 1, 3 и 5 соответственно), в то же время температуры стеклования и кристаллизации с увеличением номера генерации изменялись незначительно. В обоих случаях образовывалась смектическая слоистая структура с антипараллельным перекрыванием мезогенных групп, причем межслоевое расстояние практически не зависело от номера генерации, из чего авторы сделали вывод о большой гибкости дендритной матрицы. Схематическое изображение молекулярной организации этих дендримеров в мезофазе представлено на рис. 7.

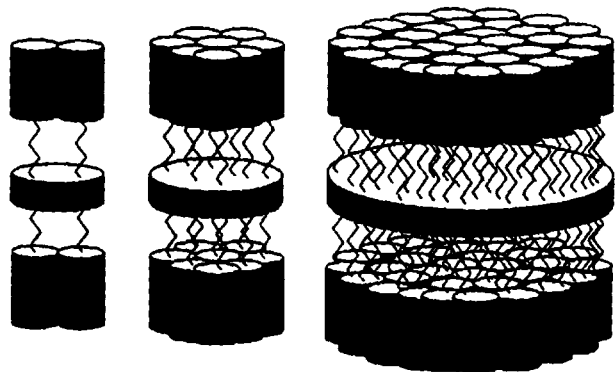


Рис. 7. Схематическое изображение молекулярной организации полипропилениминовых дендримеров с концевыми цианобифенильными мезогенными группами в мезофазе [35].

В работах [36, 37] Meijer и Weener аналогичным образом получили генерации 1–5 полипропилениминовых дендримеров с концевыми пальмитил- и азобензолсодержащими алкильными цепями, а также дендример четвертой генерации со статистическим распределением обоих типов концевых групп в соотношении 1 : 1 (рис. 6б). Изучение поведения монослоев полученных дендримеров, а также фотохромного поведения азобензолсодержащих дендримеров показало их значительную гибкость и возможность создания на их основе фоточувствительных ленгмюровских пленок. Введение пальмитиновых алкильных цепочек наряду с азобензольными группами в качестве концевых групп дендримера предотвращает микрофазовое



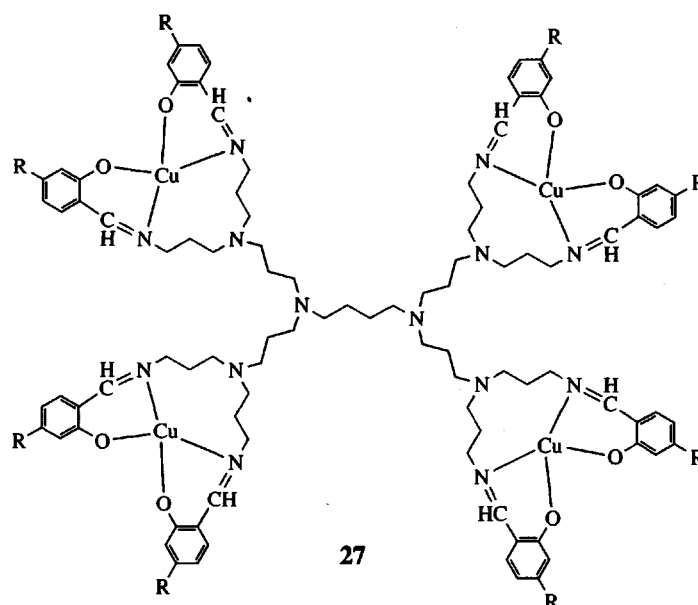
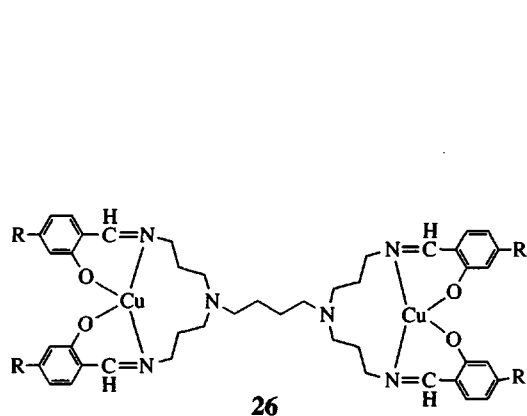
разделение азобензольных групп в монослой, что способствует обратимой *цис-транс*-изомеризации.

Еще одной из перспективных областей применения ЖК-дендримеров является их использование в качестве добавок к низкомолекулярным жидким кристаллам для получения эффекта переключения электрооптической ячейки из рассеивающего состояния в прозрачное. В работе [38] были изучены смеси нематических жидких кристаллов с описанными выше полипропилениминовыми ЖК-дендримерами генерации 5 с 64 цианобифенильными и пальмитиновыми концевыми группами. В обоих случаях наблюдался эффект электрооптического переключения, однако вторая смесь оказалась более перспективной благодаря отсутствию гистерезиса и низкого напряжения переключения по сравнению с нематиками, наполненными полимерами.

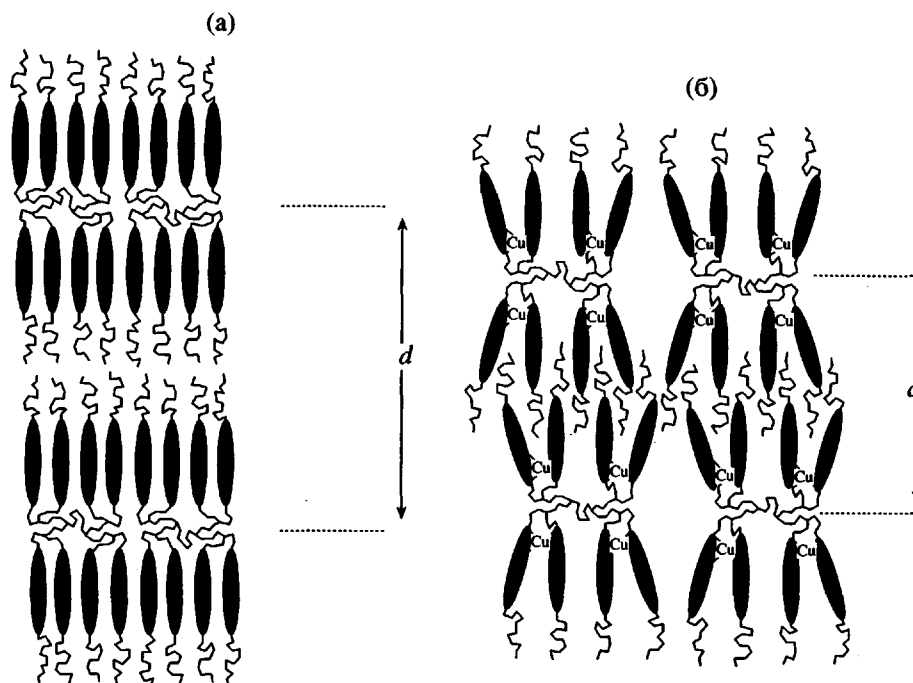
Другой пример модификации полипропилениминовых дендримеров цианобифенильными мезогенными группами представлен Yonetake и Ueda с соавторами в работе [39] (рис. 6в). В этом случае взаимодействием первичных аминогрупп дендримеров с  $\omega$ -(4'-цианобифенилокси)алкил акрилатами (где алкил – гексил, октил и децил) были получены ЖК-дендримеры первой и второй генераций с восемью и шестнадцатью концевыми цианобифенильными группами соответственно. Все полученные дендримеры образовывали *SmA*-мезофазу в широком температурном интервале между  $-7$  и  $89^\circ\text{C}$ . При этом температура просветления повышалась с увеличением длины алифатического спейсера и номера генерации дендримера. Интересно

отметить, что все эти дендримеры не кристаллизовались, а образовывали, по определению авторов, мезостекла. В то же время полипропилениминовые ЖК-дендримеры, описанные выше (рис. 6а) [35], с теми же цианобифенильными группами и ундециленовым спейсером кристаллизовались, что значительно сужало температурный интервал существования ЖК-мезофазы (так, для дендримера с 16 мезогенами он меньше  $20$  градусов – от  $104$  до  $123^\circ\text{C}$ ). По-видимому, к такому различию в фазовом поведении приводит различие в их структуре, вызванное разными способами присоединения мезогенных групп к дендритной матрице. В дендримерах, полученных в работе [35], мезогенные группы присоединены к дендритной матрице через амидную связь, а в работе [39] – через сложную амидную связь реагирует только одна группа N–H, что приводит, в частности, к присоединению четырех мезогенных групп к дендримеру первой генерации. А при реакции Михаэля (присоединению акрилатов к аминам) реагируют обе группы N–H первичной аминогруппы, в результате чего к дендримеру первой генерации присоединяются восемь мезогенных групп, и т.д.

Недавно появились сообщения о модификации полипропиленовых дендримеров металлсодержащими мезогенными группами [40, 41]. Были получены первая и вторая генерация этих дендримеров, содержащие концевые сопряженные производные алкокси-фенилбензоатной и иминогрупп, а также медные комплексы этих соединений:



где  $R = -\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 10, 14, 18$ .

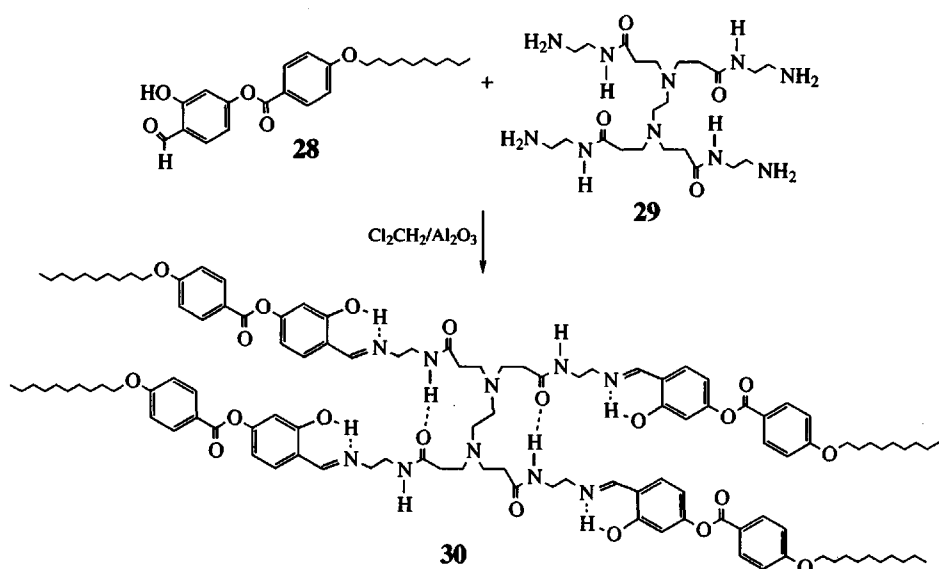


**Рис. 8.** Схема упаковки полипропилиениминовых дендримеров-лигандов и их комплексов с медью: а – смектическая структура без перекрытия мезогенных групп дендримеров-лигандов, б – смектическая структура с перекрытием мезогенных групп их комплексов с медью [40].

Все полученные дендримеры образовывали смектические А- и С-мезофазы. При этом дендримеры-лиганды, не содержащие ионов металла, характеризовались смектической двуслойной упаковкой без перекрытия мезогенных групп в слое, а комплексы меди тех же дендримеров имели структуру с перекрытием последних (рис. 8). По данным малоуглового рентгеновского рассеяния, комплексы меди имели меньшее межслоевое

расстояние и бóльшую площадь, приходящуюся на одну мезогенную группу.

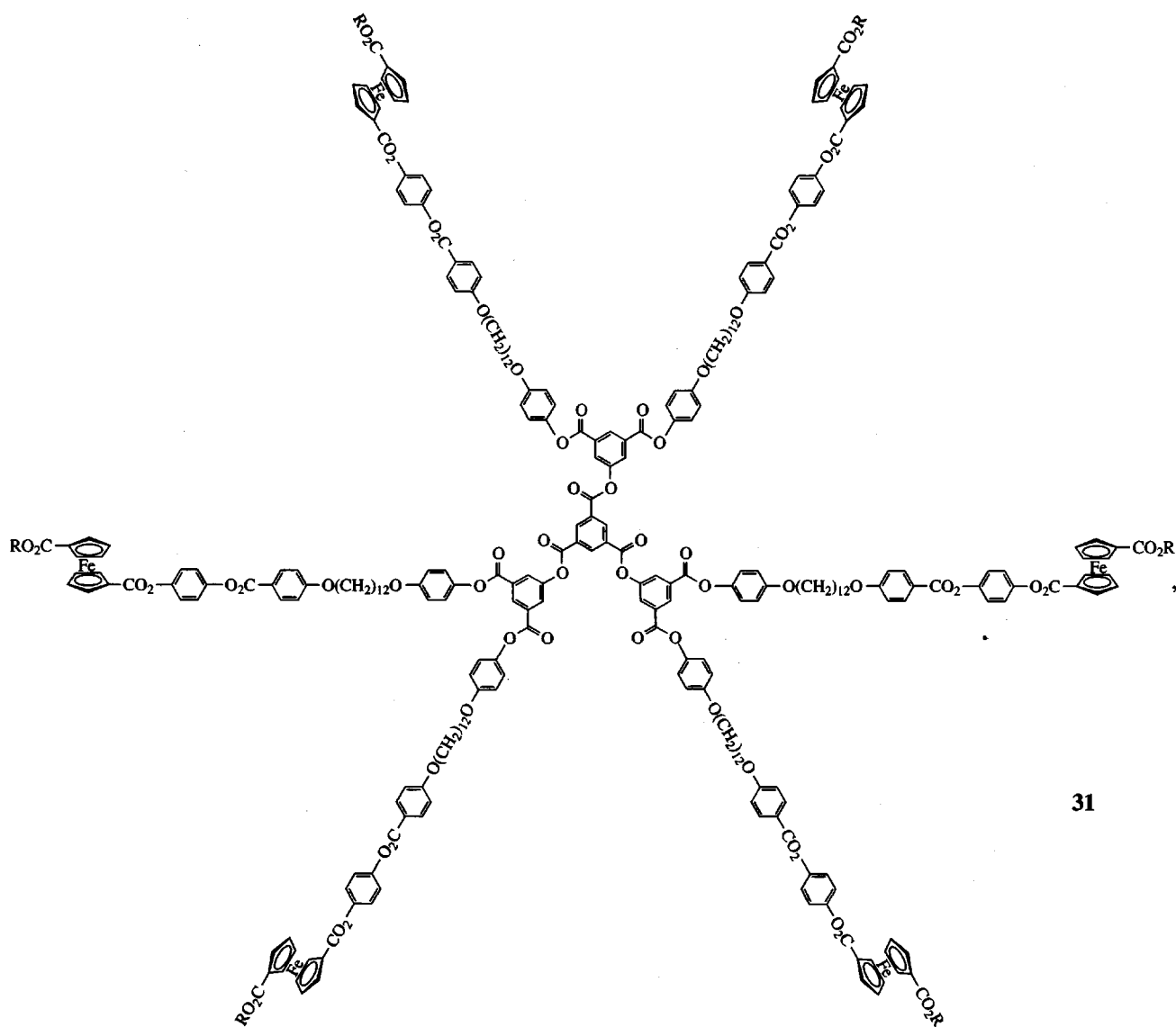
**Полиамидаминные ЖК-дендримеры.** К настоящему времени в литературе описан один ряд ЖК-дендримеров на основе полиамидаминных дендримеров [42]. Синтез основан на реакции конденсации 4-(4'-децилоксибензоилокси)салицилальдегида (28) с концевыми аминогруппами полиамидаминных дендримеров генераций 0 (29), 1, 2, 3 и 4.



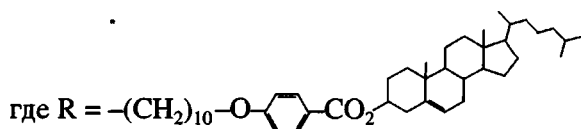
Полученные ЖК дендримеры, содержащие 4 (30), 8, 16 и 32 группы соответственно, образовывали смектическую А-мезофазу в широком температурном интервале. При этом температура стеклования практически не зависела от номера генерации (62–67°C), а температура просветления в целом увеличивалась при переходе от генерации 0 к генерации 4 (от 135 до 182°C). Исключением составлял ЖК-дендример генерации 3, для которого температура просветления была несколько

выше (185°C). Предложенная модель молекулярной упаковки совпадала с моделями, предложенными ранее Шибаяевым (рис. 3), Goodby (рис. 4) и самими же авторами для подобных систем (рис. 7 и 8).

**ЖК-дендримеры на основе полиэфиров.** В работе [43] Deschenaux с соавторами описали синтез и ЖК-свойства ферроценсодержащего ЖК-дендримера первой генерации



31



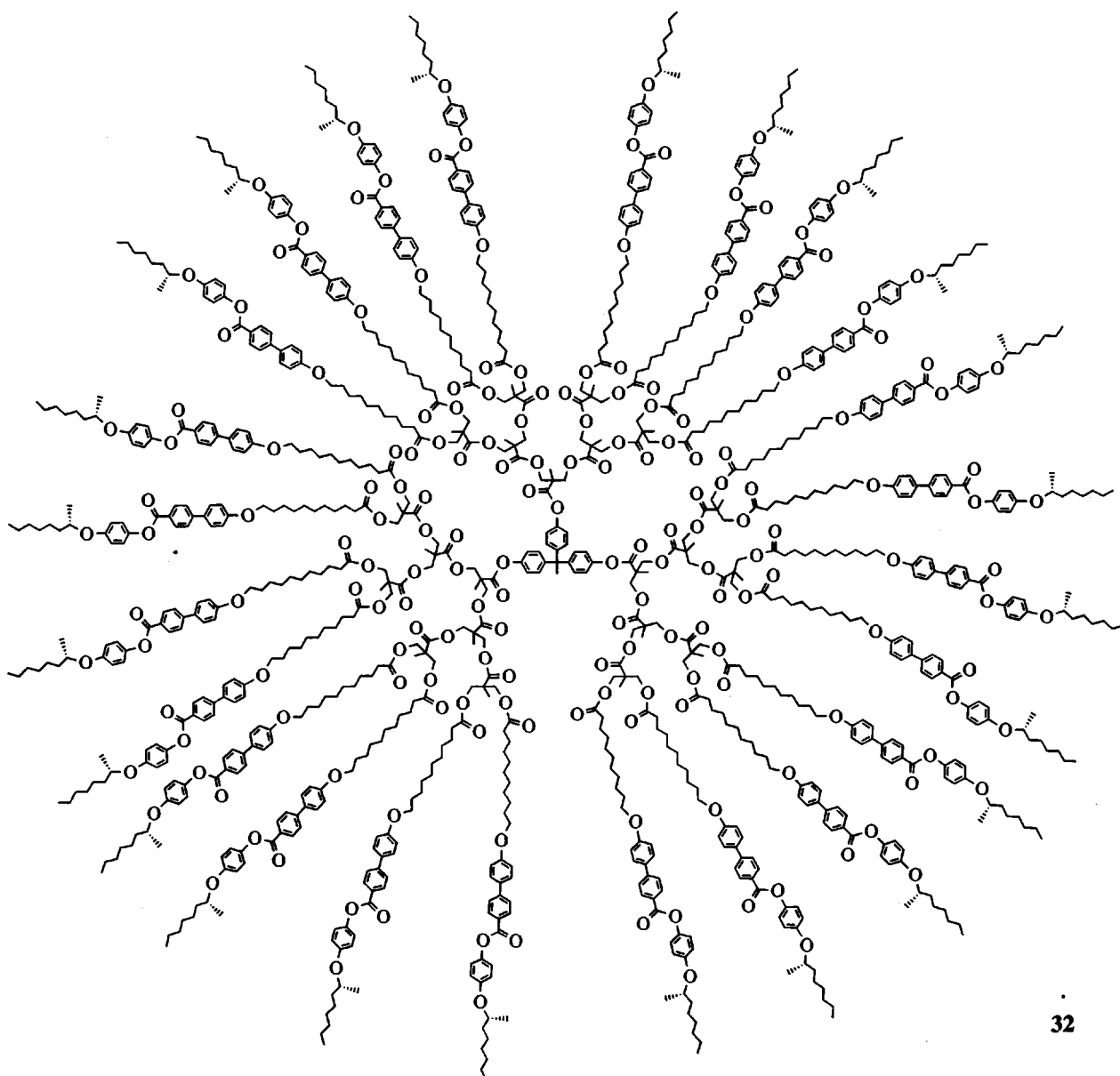
Как видно, он состоит из ароматического полиэфирного дендритного ядра и шести концевых

групп, каждая из которых содержит два мезогенных фрагмента (холестериновый и ферроценсо-

держаний). Последние связаны друг с другом и дендритным ядром через длинные алифатические (додециленовые) спейсеры. ЖК-дендример 31 образовывал смектическую А-мезофазу в широком температурном интервале от  $T_c = 47^\circ\text{C}$  до  $T_{SmA-I} = 150^\circ\text{C}$  и был термостабилен до  $250^\circ\text{C}$ . Присутствие ферроценовой группы в мезоморфных дендримерах особенно интересно в связи с потенциальной возможностью разработки переключаемых молекулярных устройств на основе дендримеров и создания нового класса электроактивных молекул.

Позже вторая генерация подобного ферроцен-содержащего дендримера была присоединена к фуллерену-60 [44]. Полученное соединение образовывало энантиотропную *SmA*-мезофазу, переходящую в изотропный расплав при  $157^\circ\text{C}$ . Это не сильно отличалось от фазового поведения дендримера до присоединения к фуллерену ( $T_{SmA-I} = 169^\circ\text{C}$ ).

Недавно Nult с соавторами [45] описали синтез ферроэлектрического ЖК-дендримера посредством присоединения мезогенных групп, обладающих ферроэлектрическими свойствами, к полиэфирному дендримеру третьей генерации на основе 2,2-бис-(гидроксиметил)пропионовой кислоты.



32

Дендример образовывал несколько хиральных смектических фаз: *SmA\** в интервале температур  $132\text{--}148^\circ\text{C}$ , *SmC\** при температуре от  $80$  до

$105^\circ\text{C}$ , а также *SmX1* и *SmX2*, структура которых не была определена. При включении электрического поля дендример, помещенный в поверхностно ста-

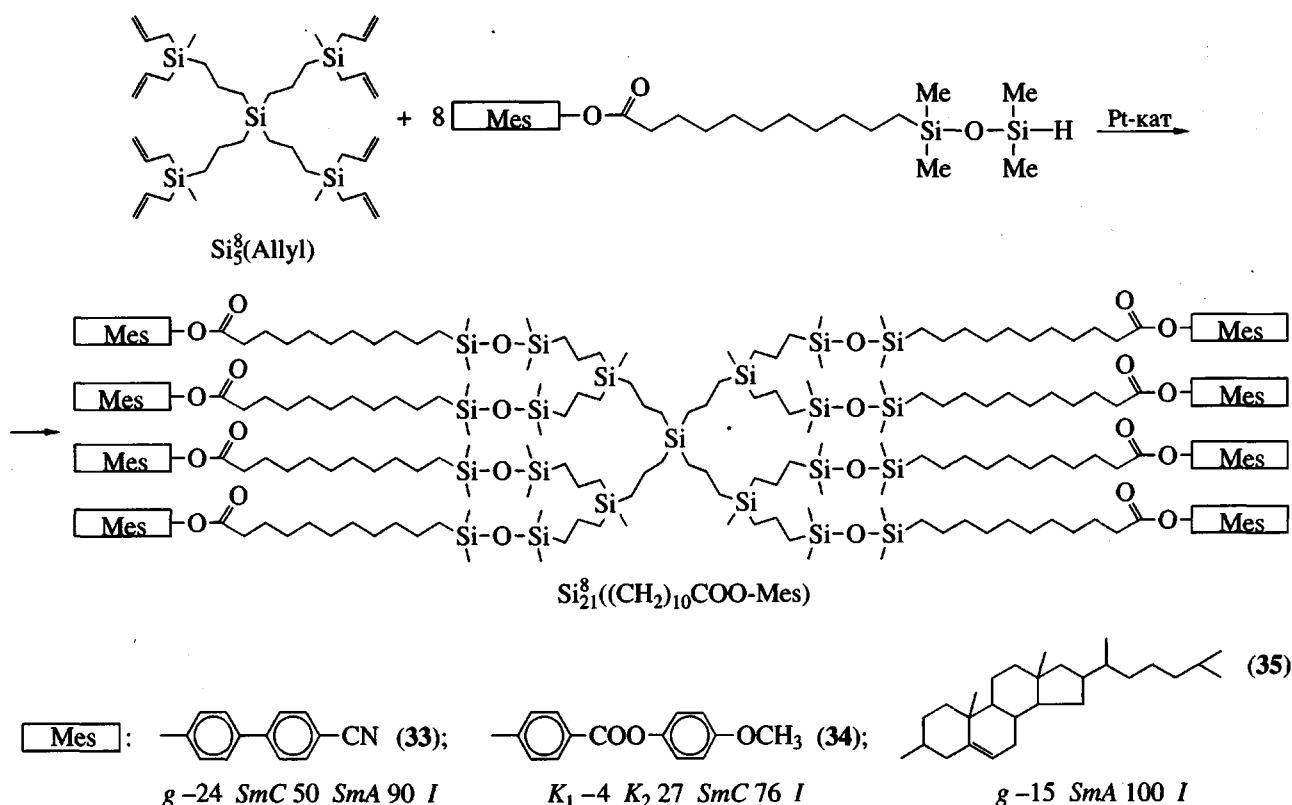


Рис. 9. Синтез и фазовое поведение карбосилановых ЖК-дендримеров первой генерации [31].

билизированной ферроэлектрической ЖК-ячейку, давал значительный ферроэлектрический отклик в широком температурном интервале. При выключении электрического поля текстура не изменялась, что предполагает наличие пирозлектрического эффекта.

В работах [46, 47] описан синтез, фазовое поведение и ферроэлектрические свойства серии подобных ЖК-дендримеров с первой по третью генерации. Результаты измерения спонтанной поляризации  $P_s$  и угла наклона  $\theta$  мезогенных групп в смектическом слое показали, что размер дендритной матрицы не влияет на электрооптические свойства. Значения  $P_s$ , полученные для всех трех ЖК-дендримеров, оказались равны  $\sim 35$  нКл/см<sup>2</sup>, в то время как значения  $\theta \sim 25^\circ$  при одинаковой приведенной температуре  $T_{прив} = T_{S-I} - 25^\circ\text{C}$ .

**Карбосилановые ЖК-дендримеры.** Карбосилановые ЖК-дендримеры в настоящее время изучаются в трех различных научных группах: Шибаяева [6, 27, 31, 48, 57–73], Frey [49–54] и Terunuma [55, 56]. Такое широкое использование карбосилановых дендримеров для синтеза ЖК-дендримеров на их основе, возможно, связано с тем, что они являются кинетически и термодинамически ста-

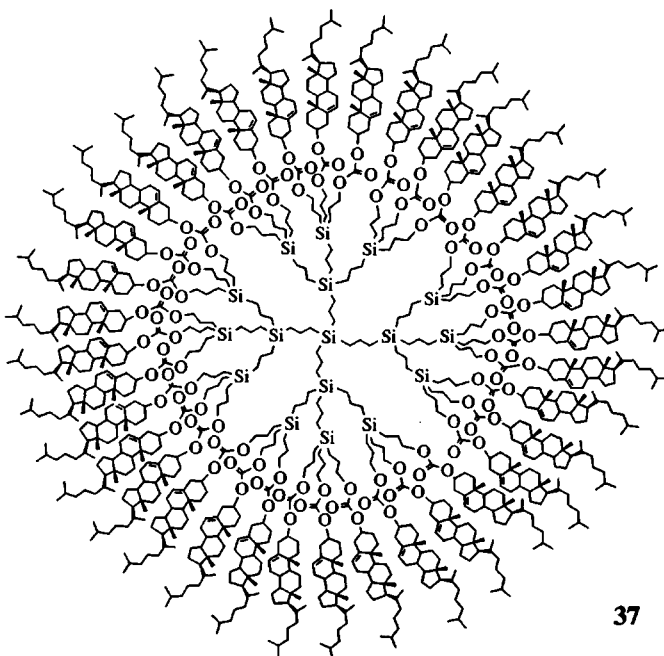
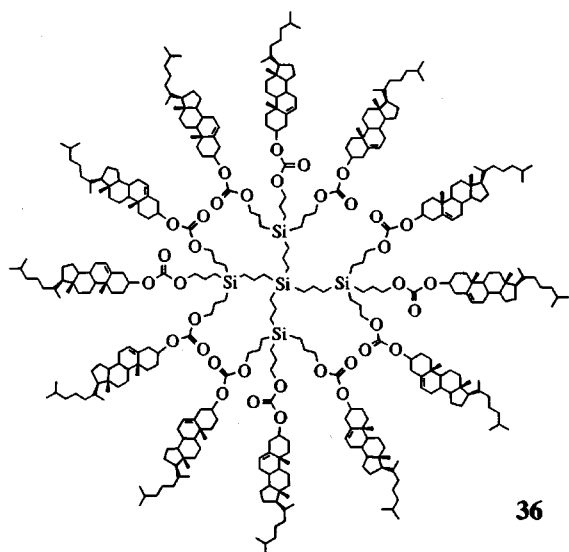
бильными молекулами с широкими возможностями изменения их дендритной архитектуры. Кроме того, химия кремния включает несколько химических реакций, удобных для модификации карбосилановых дендримеров мезогенными группами.

Впервые синтез карбосилановых ЖК-дендримеров с различными концевыми мезогенными группами был представлен в работах [27, 31, 48]. Он состоял из трех основных этапов: 1) синтез по дивергентной схеме карбосилановых дендритных матриц с концевыми аллильными группами; 2) синтез реакционноспособных мезогенных фрагментов со спейсером и концевой активной группой Si-H; 3) присоединение полученных на втором этапе мезогенсодержащих фрагментов к карбосилановым дендритным матрицам. В работах [27, 31, 48] описан синтез и фазовое поведение карбосилановых дендримеров первой генерации (33), (34), (35), содержащих 8 концевых (цианобифенильных, метоксифенилбензоатных и холестеринных) групп (рис. 9). Было показано, что все эти дендримеры образуют смектические мезофазы A- и C-типов в широком интервале температур, при этом только дендример 34 с метоксифенилбензоатными группами кристаллизовался при охлаждении ниже  $30^\circ\text{C}$ , а остальные дендримеры сохраняли ЖК-упорядочен-

ность в стеклообразном состоянии. Температура изотропизации также сильно зависела от химической природы мезогенных групп (90, 76 и 100°C для дендримеров 33, 34, 35 соответственно).

Практически одновременно с работами русских ученых появились работы немецких исследователей в группе Frey с соавторами [49–53], также посвященные модификации карбосилановых дендримеров концевыми мезогенными груп-

пами. Так, в работах [49, 50] описан дивергентный синтез карбосилановых дендримеров с первой по третью генерацию с 12, 36 и 108 концевыми гидроксильными группами для генераций 1, 2 и 3 соответственно и представлены формулы карбосилановых дендримеров с концевыми холестериловыми мезогенными группами, полученными на их основе. Дендримеры первой (36) и второй (37) генераций G1 и G2 выглядят следующим образом:



В отличие от ЖК-дендримеров, полученных в группе Шibaева, в данном случае концевые мезогенные группы присоединяли к дендритной матрице непосредственно, без алифатического спейсера<sup>3</sup>. В работах [49, 50] указано, что ЖК-дендримеры были синтезированы взаимодействием соответствующих дендритных полиолов с холестерилхлороформиатом, однако ни условий реакций, ни методик этого синтеза, ни какой-либо характеристики полученных ЖК-дендримеров, к сожалению, не приведено. В одной из последующих работ о чистоте и структуре этих соединений указано лишь следующее: “В то время как G1 состоит из одинаковых молекул с 12 концевыми группами, G2 содержит пять различных молекул,

содержащих 32–36 концевых групп. G3 обладает полидисперсностью 1.03 и состоит из молекул, содержащих от 92 до 108 концевых холестеринных мезогенных групп, причем основная фракция замещена 100–108<sup>m</sup> мезогенными группами” [51]. Авторы [49, 50] отмечают также, что ЖК-дендример второй генерации G2 (37) с 36 концевыми мезогенными группами проявляет необычное ЖК поведение в интервале температур 90–130°C, хотя и не объясняют, в чем суть такого поведения.

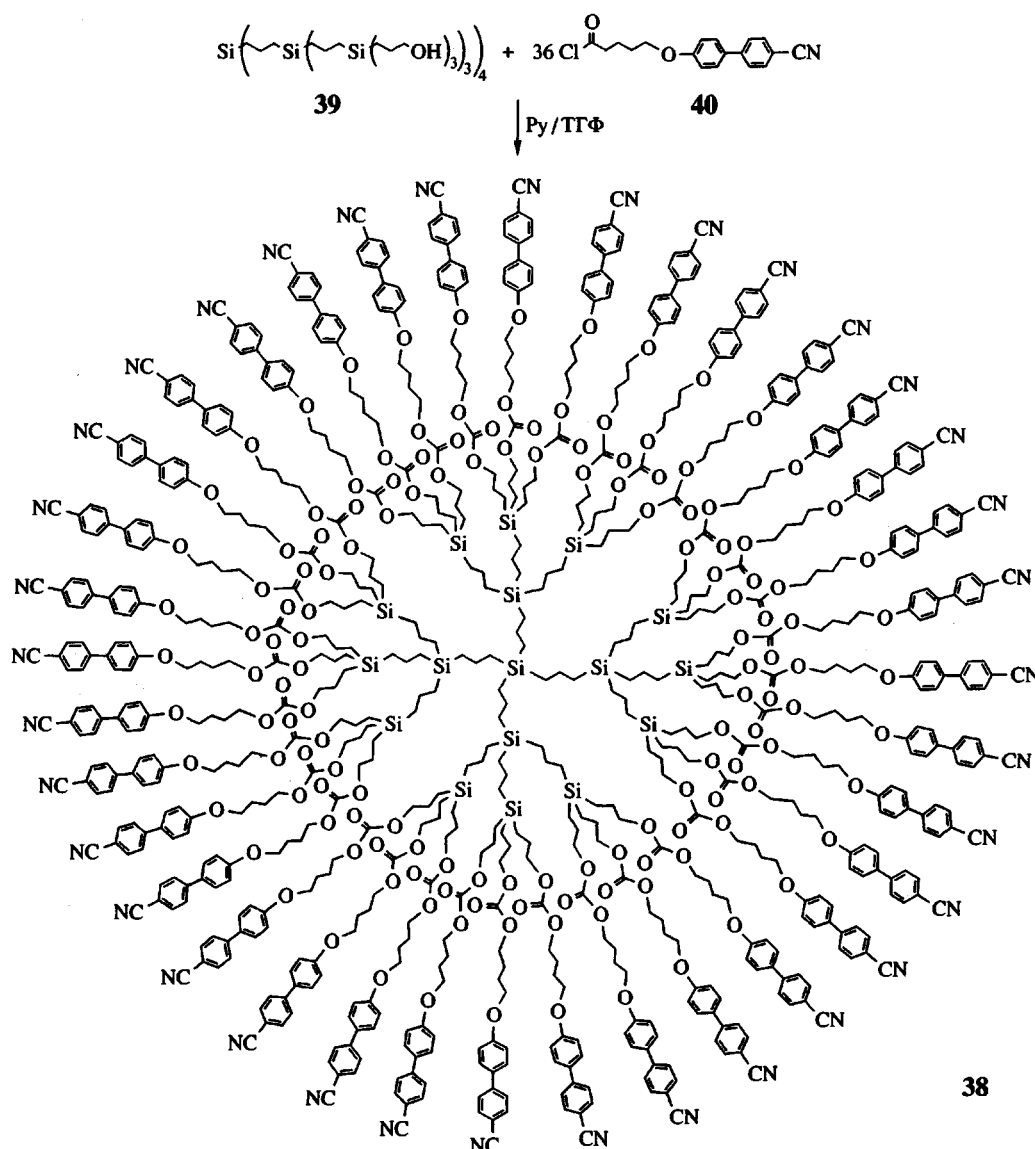
Дальнейшие работы тех же авторов дают несколько большую, хотя и недостаточно однозначную информацию. Так, в работе [51] о фазовом состоянии тех же карбосилановых ЖК-дендримеров генераций 1, 2 и 3 указывается следующее: “G1 и G2 – кристаллические порошки при комнатной температуре, которые образуют смектические мезофазы при 80–90°C, а изотропизация наблюдается при 130°C. G3 не образует мезофаз.” В то же время в последующей работе [52] написано не-

<sup>3</sup> Даже в этом случае синтетическая схема приводит к наличию группы  $(\text{CH}_2)_3\text{OCO}$  между последним центром ветвления и мезогенной группой, что можно рассматривать, с одной стороны, как короткий спейсер, а с другой стороны, указанная группа может быть отнесена и к части карбосилановой дендритной матрицы.

сколько иначе: "Только в случае генерации 1, имеющей 12 холестериновых групп (36), наблюдается образование ЖК-фазы. Генерации 2 и 3, имеющие 36 и 108 холестериновых групп соответственно, не обладают двулучепреломлением. Эти материалы, однако, проявляют двулучепреломление при сдвиге между двух стекол и релаксируют в изотропное состояние при более высоких температурах. Рентгенографический анализ указывает на существование слоевой структуры для генерации 1, в то время как дендример генерации 3, по-видимому, упорядочен в трехмерную решетку (гексагонально)." Таким образом, окончательно неясно, проявляет ли дендример 37 ЖК-свойства, и если да, то какой же тип мезофазы он образует: *SmA*-фазу или какую-либо другую, более слож-

ную структуру? Тем не менее можно отметить, что отсутствие спейсера между дендритным ядром и концевыми мезогенными группами приводит к тому, что уже третья генерация такого дендримера не проявляет ЖК-свойств, а реализация мезофаз для второй генерации как минимум затруднена.

В работе [53] описаны синтез и свойства карбосиланового ЖК-дендримера второй генерации (38) с 36 концевыми цианобифенильными группами, соединенными с дендритным ядром через алифатический спейсер  $(CH_2)_5$ . Синтез заключался в конденсации дендритного полииола (39) с ацилхлоридом 5-(цианобифенилокси)валериановой кислоты (40) в присутствии пиридина:



По спектру MALDI-TOF дендример 38 содержал 32–36 концевых мезогенных групп. Полидисперсность составляла 1.02 при молекулярных массах от 11 500 до 13 000. ЖК-дендример 38 образовывал смектическую А-мезофазу в температурном интервале 17–130°C, причем при температуре ниже 17°C он переходил в “замороженное” мезоморфное состояние. Авторы отмечают довольно низкое значение энтальпии перехода смектик А – изотропный расплав, равное 43.8 кДж/моль, что соответствует 1.2 кДж/(моль мезогенных групп). Это значительно ниже величины 4–6 кДж/моль, типичной для низкомолекулярных жидких кристаллов и ЖК-полимеров, и может быть обусловлено присутствием разветвленного дендритного ядра, сферическая форма которого должна быть деформирована для того, чтобы соответствовать анизотропной структуре ЖК-мезофазы.

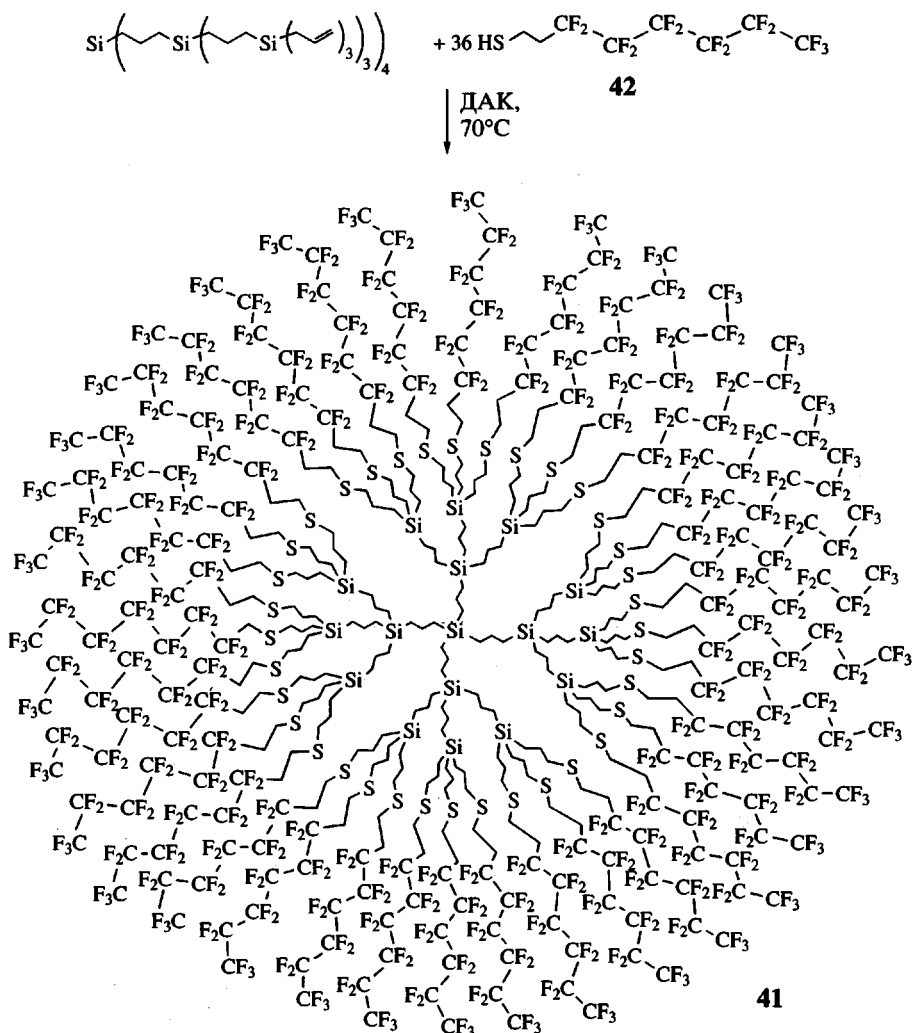
В сообщении [52] представлены первые результаты по изучению влияния длины спейсера между мезогенной группой и последней точкой ветвления на термотропное фазовое состояние карбосилановых ЖК-дендримеров с цианобифенильными группами, присоединенными к дендритной матрице генераций 1 и 2 через спейсеры с пятью и одиннадцатью метиленовыми звеньями. Хотя по данным поляризационной микроскопии все четыре дендримера обладают веерной текстурой, характерной для смектической А-мезофазы, рентгенограммы ЖК-дендримеров с коротким спейсером скорее напоминают сиботактический нематик, а для ЖК-дендримеров с длинным спейсером подтверждают существование *SmA*-мезофазы. Малое значение энтальпии изотропизации, найденное для дендримеров с пентилеиновыми спейсерами ( $\Delta H_i \approx 3\text{--}4$  Дж/г), по сравнению с энтальпией, полученной в случае ундециленовых спейсеров ( $\Delta H_i \approx 8\text{--}9$  Дж/г), также указывают на различие между обоими типами мезофаз. Кроме того, первые кристаллизуются, а вторые образуют мезостекло. В то же время температура просветления не зависела от длины спейсера для исследованных ЖК-дендримеров, а увеличивалась при переходе от первой ко второй генерации.

Завершая рассмотрение карбосилановых ЖК-дендримеров, полученных Frey с соавторами, следует остановиться на работе [54], в которой описан ряд таких дендримеров с нулевой (G0) по третью (G3) генерацию с 4, 12, 36 и 108 перфторгексилными ( $C_6F_{13}$ -, RF) концевыми группами. Синтез дендримера второй генерации (41) с перфторгексилными концевыми группами показан ниже (см. Схему 41).

В этом случае перфторированные алкильные группы присоединяли к концевым аллильным группам карбосилановых дендримеров посредством свободнорадикальной реакции 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафторо-*n*-октилмеркаптана ( $HS(CH_2)_2(CF_2)_6F$ ) (42) с дендримером в присутствии ДАК в качестве инициатора. Для достижения полноты конверсии всех аллильных групп дендримеров авторы использовали избыток (20–60%) перфторированного меркаптана. При этом была достигнута полная конверсия всех концевых аллильных групп дендримеров вплоть до генерации 2 включительно. В то же время для генерации 3 полной конверсии достичь не удалось, по-видимому, из-за стерических затруднений на поверхности дендримера. Растворимость дендримеров в обычных органических растворителях, таких как  $CHCl_3$ , толуол, углеводороды, значительно уменьшалась с увеличением номера генерации. Дендримеры генераций 2 и 3 были хорошо растворимы только во фторированных растворителях ( $C_6F_6$  и перфторгексан). Ввиду плохой растворимости ГПХ-анализ проводили только для генерации 1, при этом  $M_n$ , рассчитанная по ПС-стандарту, оказалась в  $\sim 2$  раза ниже теоретической молекулярной массы ( $M_{теор} = 5363$ ,  $M_n = 2700$ ,  $M_w/M_n = 1.03$ ). В то время как G0(RF)<sub>4</sub> является кристаллическим веществом и не проявляет ЖК-свойств, соединение G1(RF)<sub>12</sub> образует ламелярную мезофазу в интервале температур от  $-30$  ( $T_c$ ) до  $-15^\circ C$  ( $T_{пр}$ ) с довольно низкой энтальпией изотропизации (1.56 Дж/г). Значение межслоевого расстояния (26.7 Å) позволило заключить, что дендример G1(RF)<sub>12</sub> образует ламелярную структуру с перекрыванием перфторалкильных концевых групп в смектическом слое.

Методами ДСК и поляризационной оптической микроскопии фазовые переходы первого рода для дендримеров G2(RF)<sub>36</sub> и G3(RF)<sub>108</sub> обнаружены не были, в то время как их температуры стеклования лежат в области низких температур ( $-39$  и  $-41^\circ C$  соответственно). Однако данные малоуглового рентгеновского рассеяния указывают на супрамолекулярное упорядочение этих соединений. Для G2(RF)<sub>36</sub> (41) предполагается наличие слабоупорядоченной слоевой структуры при низкой температуре, а для G3(RF)<sub>108</sub> реализуется иной характер упорядочения. Авторы предлагают следующую структуру. Молекулы дендримера собираются в ряды, причем перфторированная поверхность составляющих их дендронов располагается снаружи. Эти ряды упаковываются в пространстве гексагонально (рис. 10). Таким образом, несовместимость перфторированных концевых групп с дендритным карбосилановым ядром вместе с тенденцией первых к ориентационному анизодиаме-





тричному взаимодействию приводит к развитию описанной выше структуры.

Недавно появились работы Тегупита с соавторами, описывающие синтез и свойства 0, 1 и 2 генераций карбосилановых дендримеров с концевыми цианобифенильными (43, 44, 45) [55] и оптически активными (производными 5-((+)-2-фтороктилокси)-2-фенилпиримидина) (46, 47, 48) [56] мезогенными группами. В обоих случаях мезогенные группы присоединяли через алифатический спейсер  $-(\text{CH}_2)_5\text{COO}-$  к дендримерам, имеющим трехфункциональный разветвляющий центр (четвертая функциональность кремния замещена на фенил) и степень разветвления, равную трем, что приводило к наличию 3, 9 и 27 концевых групп для генераций 0, 1 и 2 соответственно. Циано-

бифенилсодержащие дендримеры (46–48) получали обработкой соответствующего полиолпроизводного карбосиланового дендримера, подобно схеме (а), представленной ниже.

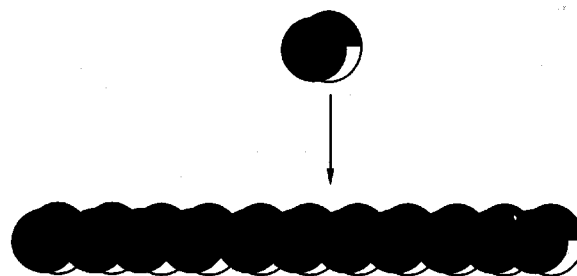
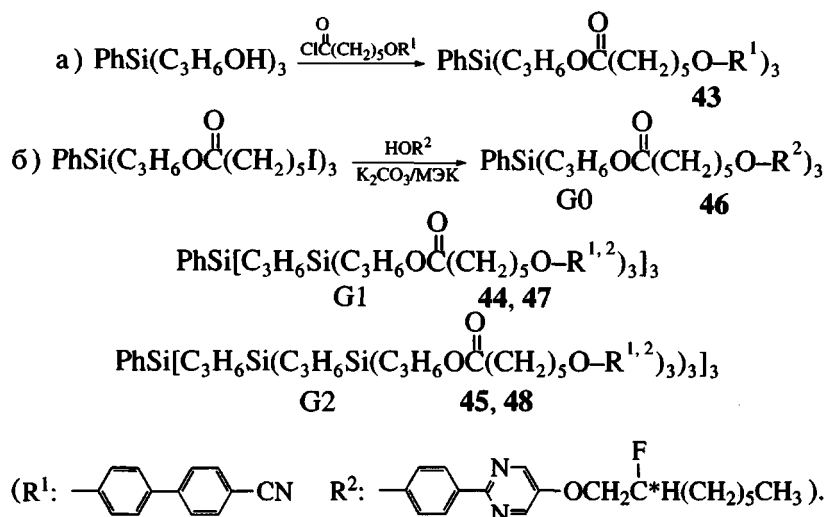


Рис. 10. Предполагаемый процесс упорядочения молекул  $\text{G3}(\text{RF})_{108}$  в ряды, упаковывающиеся в колончатой мезофазе гексагонально [54]. Сверху – одна молекула дендримера, видны три из четырех составляющих ее дендронов.



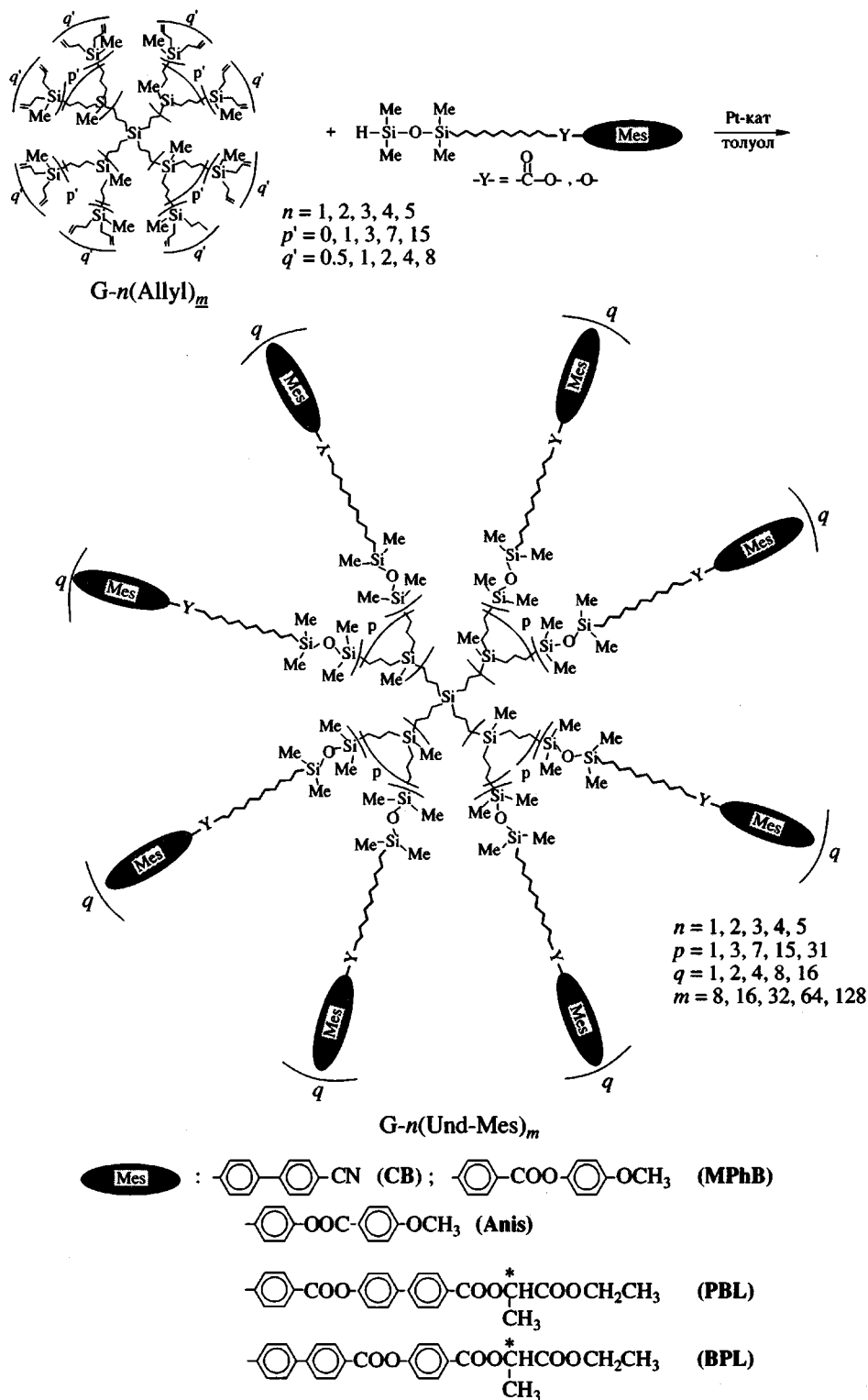
При этом полной этерификации генераций 3 и 4 достичь не удалось. В случае же синтеза оптически активных дендримеров такая схема не “сработала” даже для нулевой генерации, и ЖК-дендримеры получали поэтапно по схеме (б), представленной выше. Сначала через хлорангидрид к дендримеру присоединяли алифатический спейсер с концевой группой С-Вг, затем бром заменяли на более активную йодидную группу, к которой успешно присоединяли 5-((+)-2-фтороктилокси)-2-фенилпиримидин.

Все полученные дендримеры как с цианобифенильными, так и с хиральными фенилпиримидиновыми группами, образовывали только смектическую А-мезофазу, температурный интервал существования которой существенно возрастал с увеличением номера генерации. Так, температуры перехода в изотропный расплав для цианобифенильных дендримеров 43, 44 и 45 были равны 44, 72 и 115°C соответственно. Дендримеры с хиральными фенилпиримидиновыми мезогенными группами ферроэлектрических свойств не проявляли. Тем не менее использование их в качестве хиральной добавки приводило к образованию как хиральной смектической С\*, так и холестерической мезофаз в определенном температурном интервале. Так, при содержании дендримера 48 10 мас. % в смесевой композиции низкомолекулярных жидких кристаллов [56] наблюдался следующий фазовый полиморфизм: *K* 7.1 *SmC\** 56.3 *SmA* 71.6 *Ch* 85.2 *I*. Следует отметить, однако, что подобное фазовое поведение (с точностью до нескольких градусов) наблюдалось как для смесей с 10% дендримеров 46 и 47, так и для смесей с 10% низкомолекулярного соединения с той же самой мезогенной группой. При этом время электрооптического переключения повышалось с увеличением номера генерации (молекулярной массы) ЖК-дендримеров,

как это наблюдается для ферроэлектрических ЖК-полимеров.

Наиболее полное систематическое исследование влияния основных структурных элементов (номера генерации, длины спейсера и химической природы концевых мезогенных групп) на фазовое поведение карбосилановых ЖК-дендримеров было проведено в совместных работах авторов настоящей статьи и группы Музафарова (ИСПМ РАН). Для этого были получены несколько гомологических рядов карбосилановых ЖК-дендримеров пяти генераций, содержащих 8, 16, 32, 64 и 128 цианобифенильных (СВ) [57–60], метоксибензилбензоатных (МРВ) [61, 62], фенилбензоатных на основе анисовой кислоты (Анис) [63, 64], а также бифенилбензоат-этил-*S*-лактатных (ВРЛ и РВЛ) [65–69] концевых мезогенных групп для генераций 1, 2, 3, 4 и 5, соответственно (рис. 11). Во всех этих случаях мезогенные группы присоединяли к дендритным матрицам через длинный undecylenovый (Und) алифатический спейсер для облегчения формирования ЖК-мезофазы. Влияние длины алифатического спейсера было изучено на серии ЖК-дендримеров четвертой генерации с концевыми цианобифенильными группами [70].

Присоединение мезогенных фрагментов, содержащих концевые группы Si-H, к аллильным группам дендритных матриц проводили по реакции гидросилилирования (рис. 11). Для гарантированного полного присоединения мезогенных групп ко всем концевым аллильным группам дендримеров использовали 1,5-2-кратный избыток мезогеносодержащего силана. Молекулярное строение и чистоту всех полученных дендримеров доказывали методами спектроскопии ИК и ЯМР <sup>1</sup>H, а также ГПХ. Все полученные ЖК-дендримеры являются монодисперсными соединениями ( $M_w/M_n = 1.01-1.03$ ), несмотря на значительную величину



**Рис. 11.** Синтез (а) и общая структурная формула (б) карбосилановых ЖК-дендримеров  $G-n(\text{Und-Mes})_m$ .  $n$  – номер генерации дендримера,  $m$  – число концевых групп (Mes).

их ММ (табл. 1). Из приведенных данных видно, что с увеличением номера генерации ЖК-дендримеров соотношение ММ, определенной по ПС-стандарту, к рассчитанному молекулярному

весу все более отклоняется от единицы. То же наблюдали и для исходных дендритных матриц с аллильными концевыми группами. Эти результаты свидетельствуют о том, что с увеличением номе-

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые характеристики карбосилановых ЖК-дендримеров с цианобифенильными и фенилбензоатными мезогенными группами [57–61]\*

Дендример		$M_T^{**}$	$M_n(\text{ГПХ})$	$M_w/M_n(\text{ГПХ})$	$M_n(\text{ГПХ})/M_T$
G-1(Und-CB) <sub>8</sub>	(49)	4664	5710	1.01	1.22
G-2(Und-CB) <sub>16</sub>	(50)	9640	9050	1.02	0.94
G-3(Und-CB) <sub>32</sub>	(51)	19594	14500	1.02	0.74
G-4(Und-CB) <sub>64</sub>	(52)	39501	20300	1.02	0.51
G-5(Und-CB) <sub>128</sub>	(53)	79313	27200	1.03	0.34
G-1(Und-MPhB) <sub>8</sub>	(54)	5052	5670	1.02	1.12
G-2(Und-MPhB) <sub>16</sub>	(55)	10418	9440	1.02	0.91
G-3(Und-MPhB) <sub>32</sub>	(56)	21148	14400	1.02	0.68
G-4(Und-MPhB) <sub>64</sub>	(57)	42610	21100	1.02	0.49
G-5(Und-MPhB) <sub>128</sub>	(58)	85532	24700	1.025	0.29
G-1(Und-Anis) <sub>8</sub>	(59)	5049	5460	1.03	1.08
G-2(Und-Anis) <sub>16</sub>	(60)	10411	9730	1.02	0.93
G-3(Und-Anis) <sub>32</sub>	(61)	21136	12690	1.01	0.60
G-4(Und-Anis) <sub>64</sub>	(62)	42585	17230	1.01	0.40
G-5(Und-Anis) <sub>128</sub>	(63)	85482	24400	1.02	0.29

\* Структура этих дендримеров представлено на рис. 11, серии CB, MPhB и Anis.

\*\*  $M_T$  – теоретическая молекулярная масса, рассчитанная по структурной формуле.

ра генерации возрастает плотность молекул ЖК-дендримеров, что приводит к уменьшению гидродинамического радиуса последних по сравнению с молекулами линейного ПС. На увеличение плотности упаковки мезогенных групп в поверхностном слое молекул ЖК-дендримеров указывают также данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H: с увеличением номера генерации происходит заметный сдвиг сигналов протонов мезогенной группы и спейсера в область более сильного поля [59, 60].

Установлено, что большинство синтезированных ЖК-дендримеров образуют смектические А- и С-мезофазы. При этом ЖК-дендримеры с цианобифенильными группами G-n(Und-CB)<sub>m</sub> (49–53) сохраняют ЖК-упорядоченность в застеклованном состоянии, а ЖК-дендримеры с фенилбензоатными группами G-n(Und-MPhB)<sub>m</sub> (54–58) и G-n(Und-Anis)<sub>m</sub> (59–63) способны кристаллизоваться. Показано, что температура стеклования не зависит от номера генерации ЖК-дендримеров, но в зависимости от химической природы мезогенных групп и длины спейсера лежит в интервале –10...–20°С.

зогенных групп и длины спейсера лежит в интервале –10...–20°С.

Фазовые диаграммы для серий ЖК-дендримеров G-n(Und-CB)<sub>m</sub> и G-n(Und-MPhB)<sub>m</sub>, где n – номер генерации, а m – число концевых мезогенных групп, приведены на рис. 12 [60]. Как видно, ЖК-дендримеры генераций 1–4 (49–52 и 54–57) образуют только неупорядоченные смектические А- или С-мезофазы, в то время как ЖК-дендримеры генерации 5 (53 и 58) образуют, кроме того, супрамолекулярные колончатые мезофазы D<sub>гес</sub> и D<sub>нд</sub>. Из приведенных данных видно, что для обеих серий ЖК-дендримеров с увеличением номера генерации температуры перехода SmA–I в целом повышаются, в то время как значения энтальпии (и энтропии) этого перехода уменьшаются. Температуры перехода SmC–SmA также возрастают с увеличением номера генерации для обеих серий ЖК-дендримеров, хотя для G-n(Und-MPhB)<sub>m</sub> эта тенденция выражена сильнее.

Из зависимостей межслоевого расстояния  $d$  от номера генерации, приведенной на рис. 13, видно, что для ЖК-дендримеров одной и той же генерации значения  $d$  всегда меньше для  $G-n(\text{Und-MPhB})_m$ , чем для  $G-n(\text{Und-CB})_m$ . Это свидетельствует о том, что степень перекрывания метоксифенилбензоатных мезогенных групп в слое больше, чем для цианобифенильных групп. Кроме того, для  $G-n(\text{Und-MPhB})_m$  зависимость  $d$  от номера генерации носит линейный характер, в то время как для серии ЖК-дендримеров  $G-n(\text{Und-CB})_m$  вначале значения  $d$  мало меняются с ростом  $n$ , а затем существенно возрастают. Анализ этих результатов позволил предложить схемы упаковки мезогенных групп в смектическом слое, показанные на рис. 14.

Цианобифенилсодержащие дендримеры 49–53 образуют однослойную упаковку с частичным перекрыванием мезогенных групп в слое (рис. 14а) благодаря взаимодействию между сильным CN-диполем и легко поляризуемыми бензольными кольцами. Такой тип упаковки типичен для низкомолекулярных алкоксицианобифенилов, причем, поскольку для первых трех генераций  $G-n(\text{Und-CB})_m$  межслоевое расстояние практически не меняется, степень этого перекрывания должна возрастать (рис. 15). Начиная с генерации 3 значения  $d$  увеличиваются. Это, по-видимому, указывает на то, что степень перекрывания мезогенных групп достигла постоянного значения.

Другое возможное объяснение независимости межслоевого расстояния от номера генерации было предложено Meijer для полипропилениминовых дендримеров с концевыми цианобифенильными группами [35], рассмотренными выше. Оно заключается в предположении о значительной гибкости дендритной матрицы, которая легко деформируется при образовании смектического слоя ЖК-дендримера. Однако данные о межплоскостном расстоянии карбосилановых дендримеров с метоксифенилбензоатными мезогенными группами  $G-n(\text{Und-MPhB})_m$ , отличающихся от  $G-n(\text{Und-CB})_m$  только природой мезогенных групп, свидетельствуют об определенной жесткости дендритных матриц, приводящей к линейной зависимости  $d$  от номера генерации (рис. 13).

В случае метоксифенилбензоатных дендримеров, которые не содержат сильных диполей, реализуется только однослойная упаковка с полным перекрыванием мезогенных групп (рис. 14б). Поэтому представление о различной степени перекрывания цианобифенильных мезогенных групп в смектическом слое кажется более вероятным для объяснения независимости межслоевого расстояния от номера генерации ЖК-дендримеров с

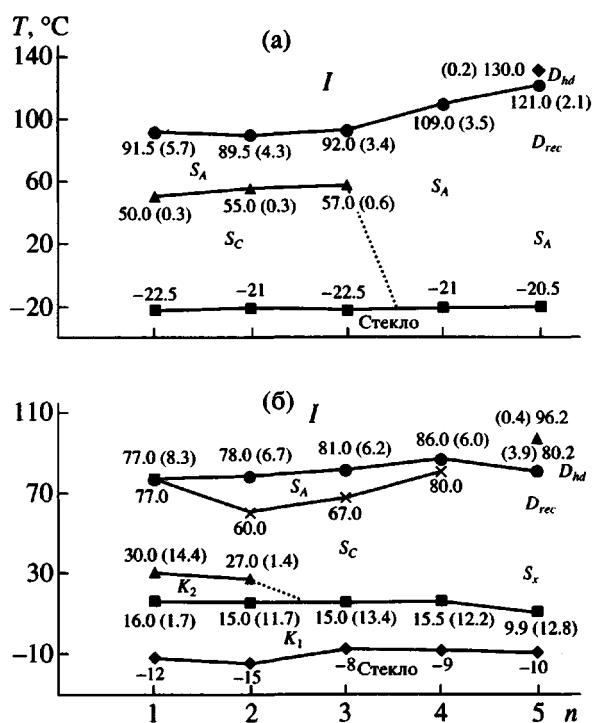


Рис. 12. Фазовые диаграммы для серий ЖК-дендримеров  $G-n(\text{Und-CB})_m$  (а) и  $G-n(\text{Und-MPhB})_m$  (б). Числа на кривых соответствуют температурами переходов в °С, в скобках указаны энтальпии переходов (Дж/г).

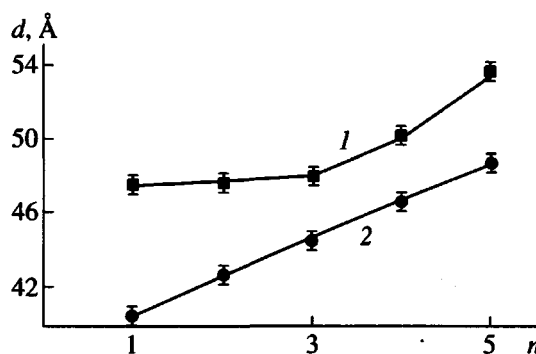


Рис. 13. Зависимость межслоевого расстояния  $d$  от номера генерации для ЖК-дендримеров  $G-n(\text{Und-CB})_m$  (1) и  $G-n(\text{Und-MPhB})_m$  (2) при температуре 40°C.

цианобифенильными группами. Таким образом, главная особенность обоих типов упаковки определяется микросегрегацией дендритных молекул, что проявляется в чередовании слоев дендритных матриц со слоями, образованными мезогенными группами.

Химическая природа мезогенной группы определяет тип упаковки мезогенных групп в смектическом слое. Особенно ярко это проявляется при

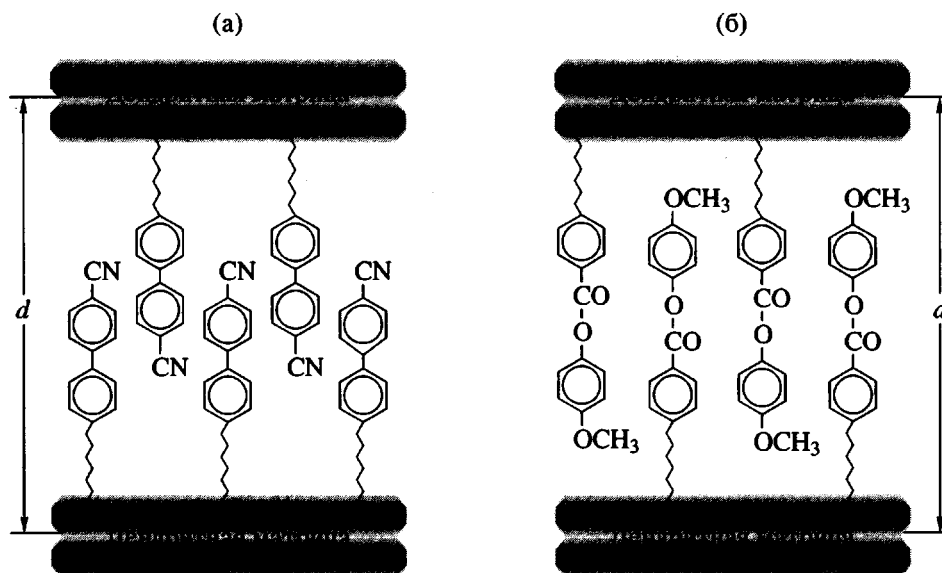


Рис. 14. Схема упаковки мезогенных групп в смектическом слое: а – с частичным перекрытием мезогенных групп для  $G-n(\text{UndCB})_m$ , б – с полным перекрытием мезогенных групп для  $G-n(\text{Und-MPhB})_m$ .

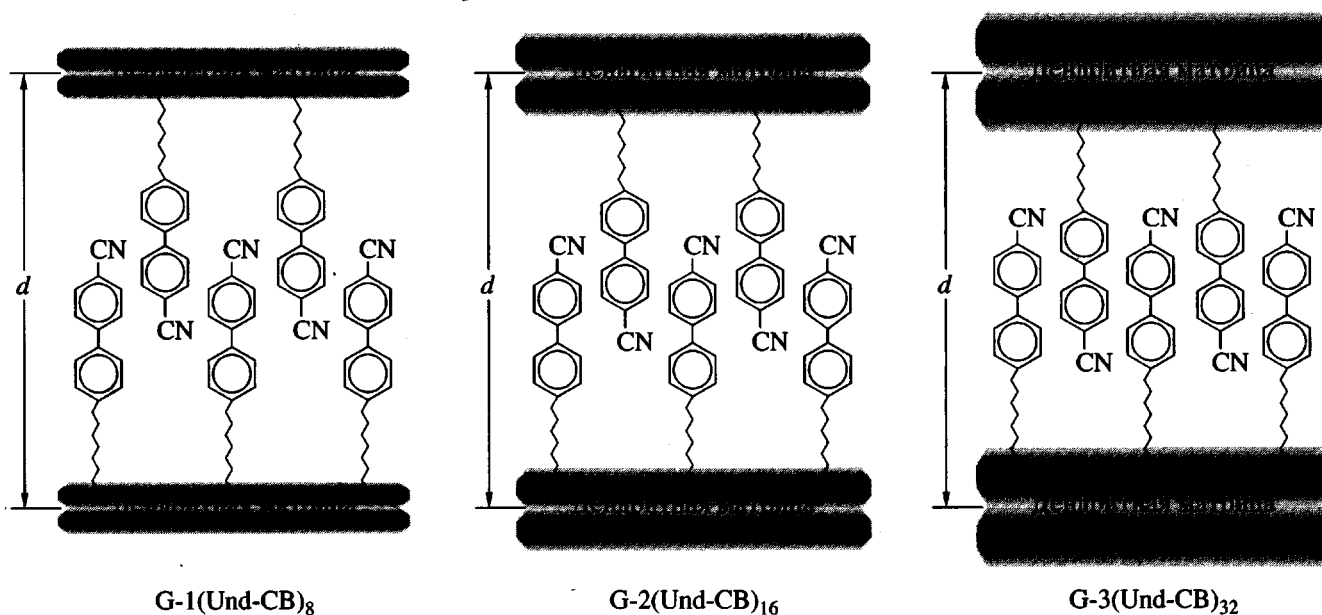


Рис. 15. Схема изменения упаковки цианобифенильных мезогенных групп в смектическом слое для первых трех генерация  $G-n(\text{Und-CB})_m$ , [59].

использовании мезогенных групп на основе производных этил-(S)-лактата (PBL и VPL), широко используемых для синтеза низкомолекулярных ЖК-ферроэлектриков. Наличие длинного спейсера и протяженного мезогенного фрагмента обеспечивает реализацию в ЖК-дендримерах 64–66 и 69–71 (рис. 11) хиральной смектической мезофазы ( $SmC^*$ ), проявляющей ферроэлектрические свойства (табл. 2) [68].

Данные поляризационной оптической микроскопии и ДСК-анализа дендримеров генераций 1–3 показали, что с увеличением номера генерации интервал существования  $SmC^*$ -фазы в дендримерах несколько уменьшается, кроме того, значительно убывает энтальпия перехода из ЖК-фазы в изотропное состояние. Температура стеклования практически не зависит от номера генерации, как это наблюдалось и для двух предыдущих се-

**Таблица 2.** Фазовое поведение, полидисперсность и значения спонтанной поляризации при приведенной температуре ферроэлектрических карбосилановых ЖК-дендримеров [65, 68]\*

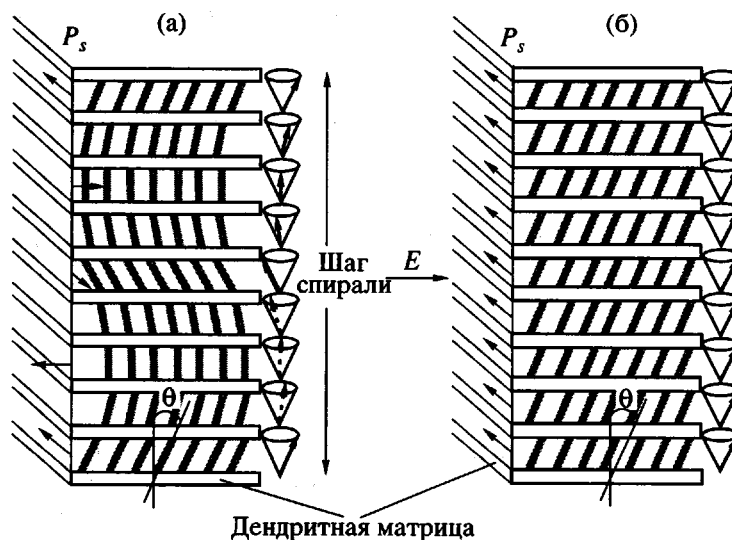
ЖК-дендример	Фазовые переходы, °C (в скобках – энтальпия перехода, Дж/г)	$M_w/M_n$ (ГПХ)	$P_s$ , нКл/см <sup>2</sup> ( $T_{прив} = T^1 - 20$ )
G-1(Und-PBL) <sub>8</sub> (64)	$g-5 SmC^* 175 (10.1) I$	1.01	60
G-2(Und-PBL) <sub>16</sub> (65)	$g-4 SmC^* 167 (8.5) I$	1.02	29
G-3(Und-PBL) <sub>32</sub> (66)	$g-4 SmC^* 158 (6.3) I$	1.02	13
G-4(Und-PBL) <sub>64</sub> (67)	$g-4 D_{rec} 160 (4.2) I$	1.02	–
G-5(Und-PBL) <sub>128</sub> (68)	$g-6 D_{rec} 162 (4.1) I$	1.02	–
G-1(Und-BPL) <sub>8</sub> (69)	$g-5 SmC^* 176 SmA 182 (9.4) I$	1.01	39
G-2(Und-BPL) <sub>16</sub> (70)	$g-5 SmC^* 159 (3.2) SmA 166 (8.1) I$	1.02	28
G-3(Und-BPL) <sub>32</sub> (71)	$g-5 SmC^* 156 SmA 183 (5.4) I$	1.02	26
G-4(Und-BPL) <sub>64</sub> (72)	$g-4 D_{rec} 173 (5.0) I$	1.02	–
G-5(Und-BPL) <sub>128</sub> (73)	$g-6 D_{rec} 178 (3.3) I$	1.02	–

Примечание.  $T^1$  – температура фазового перехода из  $SmC^*$ -мезофазы в  $SmA$ -фазу либо из  $SmC^*$ -фазы в изотропный расплав  $I$ .  
\* Структура этих дендримеров представлено на рис. 11, серии PBL и BPL.

рий ЖК-дендримеров и также лежит в низкотемпературной области ( $-5^\circ C$ ).

Электрооптические исследования ферроэлектрических ЖК-дендримеров показали, что в области существования  $SmC^*$ -мезофазы наблюдается эффект электрооптического переключения, соот-

ветствующий раскрутке геликоидальной структуры  $SmC^*$ -мезофазы при приложении электрического поля (рис. 16). Однако с увеличением номера генерации ЖК-дендримера значения спонтанной поляризации уменьшаются (табл. 2). Для дендримеров генераций 4 и 5 образуется только ортого-



**Рис. 16.** Схема расположения мезогенных групп в мезофазе  $SmC^*$  для ЖК-дендримеров до (а) и после (б) раскрутки спирали в электрическом поле  $E$  [65].

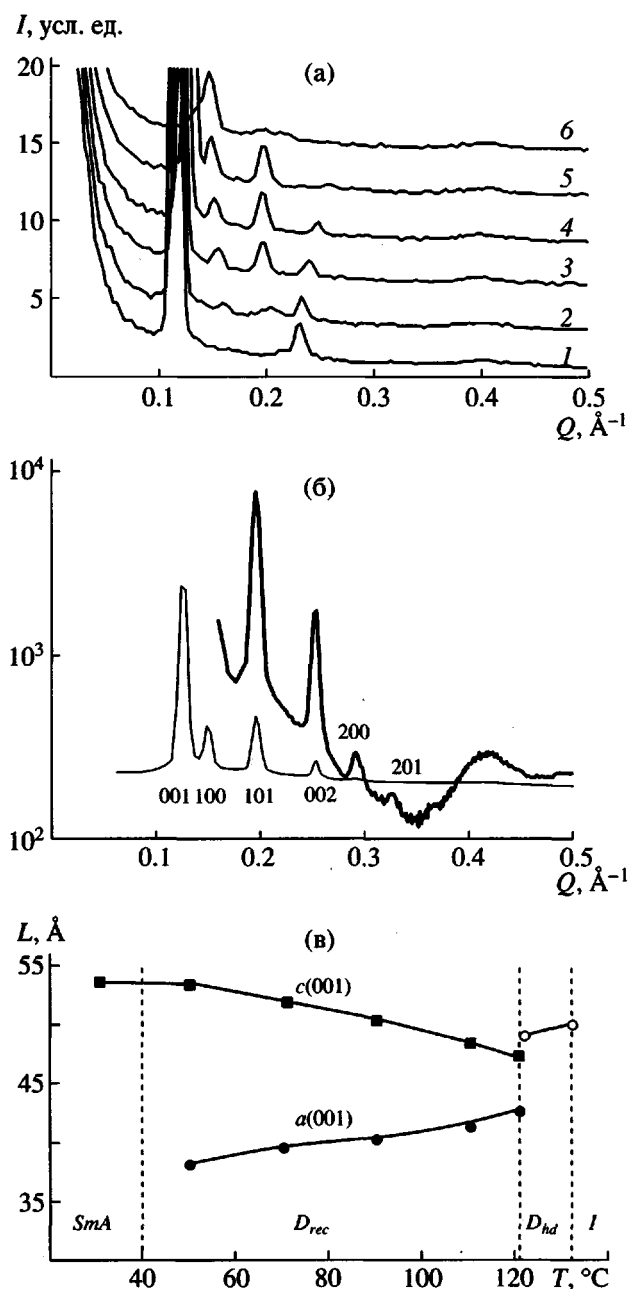


Рис. 17. а – Дифрактограммы G-5(Und-CB)<sub>128</sub> при 30 (1), 50 (2), 70 (3), 90 (4), 110 (5) и 130°C (6) [58]; б – дифрактограммы G-5(Und-CB)<sub>128</sub> при 101°C (тонкая линия – малая интенсивность, толстая линия – высокая интенсивность) [59]; в – температурная зависимость параметров  $a$  и  $c$  двумерной ортогональной элементарной ячейки G-5(Und-CB)<sub>128</sub> [59].

нальная колончатая мезофаза, не проявляющая ферроэлектрических свойств.

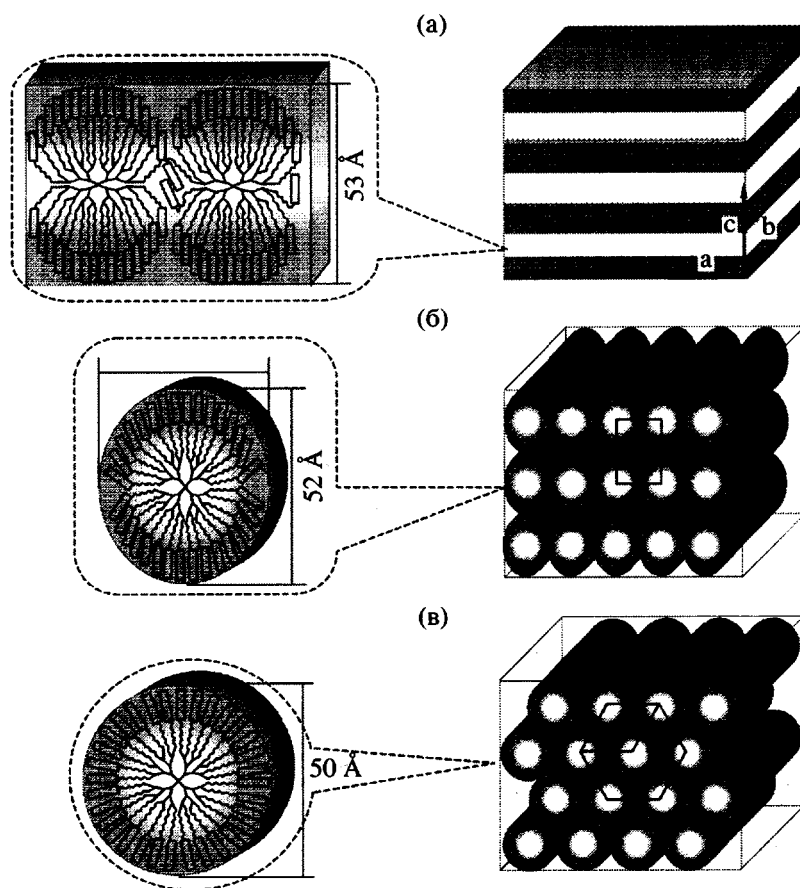
Сопоставление различных серий карбосилановых ЖК-дендримеров показывает, что увеличение номера генерации приводит к ряду количественных

изменений (в частности, к уменьшению энтальпии и энтропии изотропизации), свидетельствующих о том, что молекула дендримера принимает все более сферическую форму, неблагоприятную для образования анизотропных мезофаз, и уже для генераций 4–5 происходит качественный переход от смектических (ламеллярных) к колончатым мезофазам.

Особого внимания заслуживает структурный полиморфизм, обнаруженный для ЖК-дендримеров пятой генерации, содержащих 128 концевых мезогенных групп, которой был детально исследован на примере G-5(Und-CB)<sub>128</sub> (53) [58, 59]. Основываясь на данных мало- и широкоугольного рентгеновского рассеяния ориентированных образцов при различных температурах (рис. 17), были предложены следующие структурные модели мезофаз (рис. 18), образованных ЖК-дендримером 53. При 30°C существует ламеллярная структура (рис. 18а), представляющая собой чередование слоев, состоящих из мезогенных групп, со слоями, образованными дендритными частями молекул, подобно тому, как это происходит для первых четырех генераций. В данном случае порядок внутри дендритных слоев отсутствует. Они являются аморфными благодаря особенностям сверхразветвленного строения карбосилановых дендритных частей молекул, которые могут легко деформироваться, “сплющиваясь” между слоями, образованными мезогенными группами. В то же время внутри слоев мезогенных групп существует ближний ориентационный порядок, характерный для смектической А-мезофазы. Вероятно, в этой фазе молекулы ЖК-дендримера значительно вытянуты в направлении нормали к слою, тем самым способствуя увеличению взаимодействия мезогенных групп (вставка к рис. 18а).

Нагревание образца приводит к постепенному образованию супрамолекулярной колончатой структуры в слое дендритной части молекул в виде ортогональной колончатой мезофазы  $D_{rec}$  (рис. 18б). На это указывает появление на рентгенограмме дополнительных рефлексов, индексируемых как (100), (101), (200), (201) и (202) двумерной ортогональной ячейки (рис. 17б). Параметры этой ячейки зависят от температуры (рис. 17в): с возрастанием температуры параметр  $a$  (в плоскости слоя) увеличивается, а параметр  $c$  (межслоевое расстояние) уменьшается. Это можно объяснить тем, что молекулы ЖК-дендримера с повышением температуры становятся менее вытянутыми,





**Рис. 18.** Модели структур, образованных ЖК-дендримером G-5(Und-CB)<sub>128</sub> при различных температурах: а – ламеллярная (*SmA*-мезофаза, 40°C); б – колончатая с ортогональным расположением колонок эллиптической формы (*D<sub>rec</sub>*-мезофаза, 70°C); в – колончатая с гексагональным упорядочением колонок круглой формы (*D<sub>hd</sub>*-мезофаза, 130°C) [59].

их форма все более приближается к сферической (рис. 18б). Эта тенденция к сферической геометрии, вероятно, и является причиной постепенного разрушения ламеллярной структуры при увеличении температуры.

Дальнейшее нагревание образца приводит к практически полному исчезновению слоев, и “верхняя” *D<sub>hd</sub>*-мезофаза уже состоит только из слабоупорядоченных колонок, в расположении которых присутствует лишь ближний гексагональный порядок (рис. 18в), подобно тому как это было предложено для карбосиланового дендримера генерации 3 со 108 перфторгексильными концевыми группами (рис. 10). Взаимодействие между мезогенными группами в данной мезофазе отсутствует, поскольку она уже полностью образована из целых молекул ЖК-дендримера за счет микрофазового разделения между алифатической дендритной частью молекулы и ароматических мезогенных групп. Это подтверждается довольно значительной эн-

тальпией фазового перехода *D<sub>rec</sub>*–*D<sub>hd</sub>* (2.1 Дж/г), в то время как энтальпия перехода *D<sub>hd</sub>*–*I* на порядок меньше (0.2 Дж/г). Поэтому внутренняя структура супрамолекулярных колонок выглядит следующим образом. Каждая колонка состоит из сплюснутых эллипсоидальных молекул ЖК-дендримера, причем все мезогенные группы располагаются только на внешней поверхности колонки. Ее внутреннюю часть составляют аморфные дендритные ядра молекул.

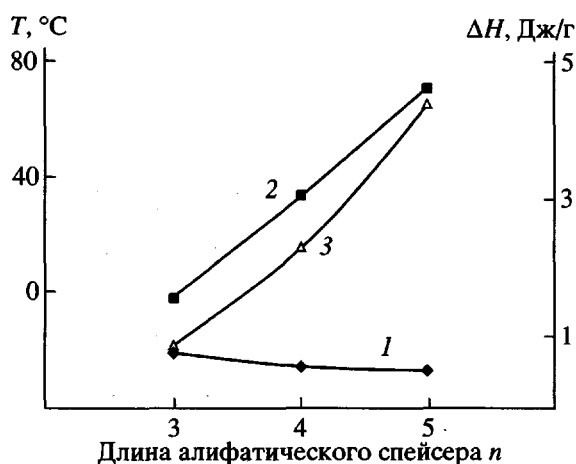
Таким образом, можно утверждать, что сверхразветвленная топология ЖК-дендримеров предопределяет микрофазовое разделение в таких системах, которое, в зависимости от номера генерации, приводит к образованию ламеллярных или колончатых супрамолекулярных структур. Влияние химической природы концевых мезогенных групп сводится к тому, что тип мезогенной группы определяет конкретные характеристики данной мезофазы, такие как температуры и энталь-

**Таблица 3.** Фазовое поведение карбосилановых ЖК-дендримеров G-4(Spacer-CB)<sub>64</sub>

ЖК-дендример	Температуры (°C) и энтальпии $\Delta H$ (Дж/г, в скобках) фазовых переходов
G-4(Pr-CB) <sub>64</sub> (74)	$g-21 LC 2 (0.9) I$
G-4(But-CB) <sub>64</sub> (75)	$g-26 LC 33.6 (2.3) I$
G-4(Pent-CB) <sub>64</sub> (76)	$g-27 D_{rec} 71 (4.4) I$

пии переходов, наличие или отсутствие наклона мезогенных групп в смектическом слое, и т.д. Наиболее ярко роль дендритного строения ЖК-дендримеров проявляется для больших генераций, когда внутри аморфного дендритного слоя ламellarной структуры начинают образовываться надмолекулярные структуры колончатого типа.

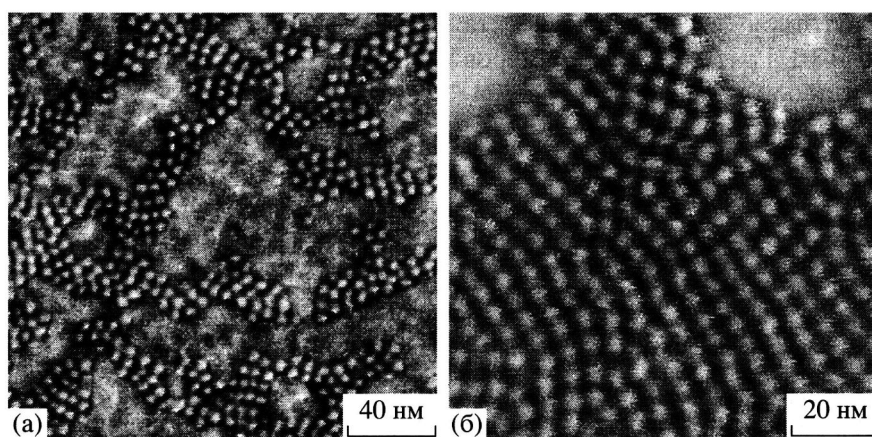
С целью выяснения возможности формирования надмолекулярных структур для меньших генераций при уменьшении длины спейсера была синтезирована серия ЖК-дендримеров с концевыми цианобифенильными группами, присоединенными к карбосилановой дендритной матрице четвертой генерации через алифатические спейсеры различной длины:  $(CH_2)_n$ , где  $n = 3, 4$  и  $5$  (соединения 74, 75 и 76 соответственно) [70]. Оказалось, что уже дендример с пентиленовым спейсером (76) при отжиге образует колончатую мезофазу, в то время как дендример той же генерации с ундециленовым спейсером 52 образовывал только SmA-мезофазу. Эта серия ЖК-дендримеров также выявила влияние длины алифатического спей-



**Рис. 19.** Зависимость температур стеклования (1) и изотропизации (2), а также энтальпии изотропизации (3) от длины алифатического спейсера карбосилановых ЖК-дендримеров G-4(Spacer-CB)<sub>m</sub>.

сера на устойчивость ЖК-состояния (табл. 3). Увеличение  $n$  от 3 до 5 приводит к практически линейному возрастанию как температуры, так и энтальпии изотропизации (рис. 19). При этом температурная область существования ЖК-мезофазы возрастает в 5 раз с 18 до 98°C, т.е. наблюдается переход от фактически не мезоморфного соединения 74 к “классическим” жидким кристаллам 75 и 76. Очевидно, это связано с тем, что увеличение длины спейсера способствует большей подвижности концевых мезогенных групп, взаимодействию которых и вызывает образование анизотропных мезофаз “вопреки” изотропной природе дендритной матрицы.

Недавно удалось визуально проследить за процессом образования супрамолекулярного упорядочения карбосилановых ЖК-дендримеров от отдельных молекул через монослой и полислои к конденсированной фазе методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [6]. При этом на разных подложках (слюда, кремниевая пластина) были видны как индивидуальные молекулы, так и их агрегаты с ортогональным и гексагональным упорядочением (рис. 20). В монослоях молекулы дендримера упорядочивались в колонки, а тенденция к образованию смектических слоев приводила к образованию полислоев. В конденсированной фазе образовывались ЖК-домены с различной ориентацией смектических слоев. Таким образом, подтвердились предложенные по данным малоуглового рентгеновского рассеяния модели структур, рассмотренные выше. Сам факт визуализации отдельных молекул ЖК-дендримеров этим методом свидетельствует об их определенной жесткости и подтверждает предположение о том, что каждую молекулу можно рассматривать как частицу. Изучение ЖК-дендримеров различных генераций с разными мезогенными группами методом АСМ показало, что молекулы таких дендримеров являются монодисперсными сферическими наночастицами, имеющими “жесткое” ядро – карбосилановую дендритную матрицу и “мягкую” оболочку, состоящую из длинных алифатических спейсеров с мезогенными группами на конце [71]. Полученные результаты свидетельствуют о значительном увеличении жесткости карбосилановых ЖК-дендримеров при переходе от генерации 3 к генерации 5. Вероятно, этим и обусловлен пе-



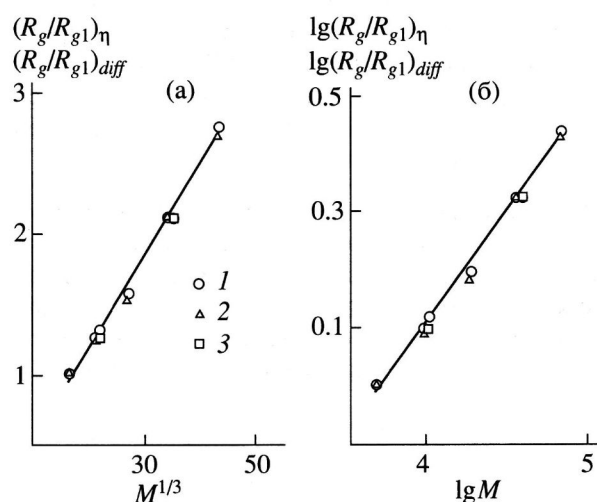
**Рис. 20.** Изображения отдельных молекул карбосиланового ЖК-дендримера G-5(Und-CB)<sub>128</sub> и их агрегатов с ортогональным и гексагональным упорядочением, полученное с помощью атомно-силового микроскопа [6] на кремниевой (а) и на слюдяной (б) подложках.

реход от ламелярных к колончатым мезофазам при увеличении номера генерации.

Гидродинамические и электрооптические свойства разбавленных растворов карбосилановых ЖК-дендримеров, впервые изученные в работах [72 и 73], наглядно продемонстрировали дуализм их поведения, проистекающий из двойственной природы ЖК-дендримеров, молекулы которых благодаря их строению и размерам можно рассматривать как частицы. С одной стороны, гидродинамическое поведение ЖК-дендримеров подобно поведению сплошных непротекаемых частиц, радиус инерции которых растет пропорционально  $M^{1/3}$  (рис. 21). Величина гидродинамического инварианта  $A_0 = D\eta_0(M[\eta])^{1/3}/T$  ( $\eta_0$  – вязкость растворителя), вычисленная по экспериментальным значениям характеристической вязкости  $[\eta]$ , коэффициента поступательной диффузии  $D$  и молекулярной массы  $M$  также не зависит от номера генерации дендримера и оказалась близкой к теоретической ( $A_0 = 2.9 \times 10^{-10}$  эрг/град моль<sup>-1/3</sup>) для сплошных молекул сферической формы.

С другой стороны, мезогенные группы дендримеров легко ориентируются в электрическом поле, демонстрируя тем самым свое автономное поведение. Исследование электрооптических свойств растворов ЖК-дендримеров в толуоле, хлороформе и четыреххлористом углероде показало, что удельная постоянная Керра  $K$  ( $K = \Delta n/E^2$ ) дендримеров, вычисленная из разности наклонов линейных зависимостей электрического двойного лучепре-

ломления (ЭДЛ)  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E$  для раствора и растворителя, не зависела от номера генерации и по порядку величины соответствовала значениям  $K$  их низкомолекулярных аналогов. Например, значение константы Керра для G-3(Und-CB)<sub>32</sub> в толуоле составило  $2.68 \times 10^{-10}$  ед. СГСЭ, а для цианобифенила в толуоле  $K = 6.39 \cdot 10^{-10}$  ед. СГСЭ. Этот факт, а также



**Рис. 21.** а – Зависимость приведенных размеров  $(R_g/R_{g1})_{\eta}$  (1) и  $(R_g/R_{g1})_{diff}$  (2, 3) молекул ЖК-дендримеров от  $M^{1/3}$ ; б – зависимость  $\lg(R_g/R_{g1})_{\eta}$  (1) и  $\lg(R_g/R_{g1})_{diff}$  (2, 3) от  $\lg M$ . Серии 1, 2 измерены для ЖК-дендримеров G-n(Und-CB)<sub>m</sub> (49–53), серия 3 – для ЖК-дендримеров G-n(Und-MPhB)<sub>m</sub> (55, 57) [72].

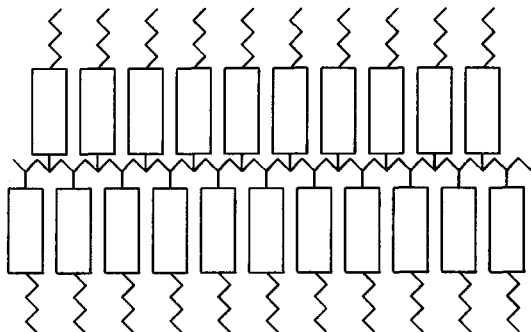
отсутствие радиочастотной дисперсии эффекта Керра показал, что ЭДЛ в растворах дендримеров вызвано мелкомасштабной ориентацией мезогенных концевых фрагментов подобно тому, как это наблюдается для гребнеобразных ЖК-полимеров. Таким образом, цепной характер строения карбосилановых ЖК-дендримеров проявляется в температурных изменениях вязкости и мелкомасштабном механизме их ориентации в электрическом поле, что отражает их полимерную природу.

В целом дендримеры с концевыми мезогенными группами, как правило, образуют различные смектические мезофазы, что вызвано микросегрегацией между мягкими дендритными ядрами молекул и концевыми мезогенными группами. Однако ЖК-дендримеры больших генераций могут образовывать и колончатые мезофазы, что вызвано увеличением жесткости дендритной матрицы при увеличении номера генерации.

*Дендримеры, сами по себе  
являющиеся мезогенными группами*

К настоящему времени в литературе появились сообщения о дендримерах, проявляющих ЖК-свойства за счет того, что их молекулы сами по себе имеют дискообразную форму, напоминающую дискотическую мезогенную группу. Молекулы таких дендримеров целиком фактически являются мезогенными группами больших размеров. Так, в работе [74] описано получение по конвергентной схеме трех генераций фенилацетиленовых тридендронов, функционализированных бис-(2-[2-(2-метоксиэтоксид)этоксид] этиловым эфиром изофталевого кислоты по периферии (тетрамер (77), декамер (78) и 22-мер (79)) (см. Схему 77–79).

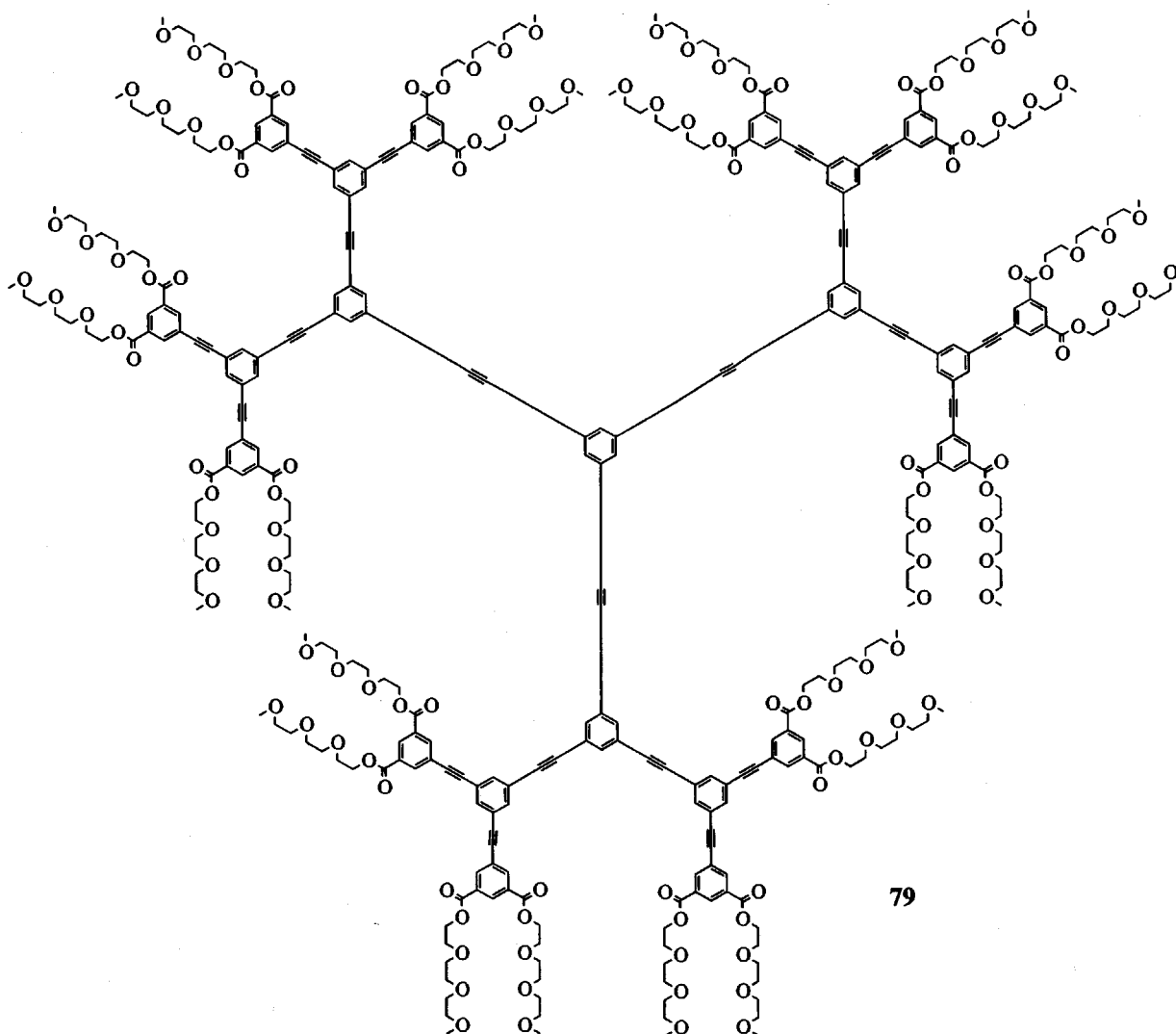
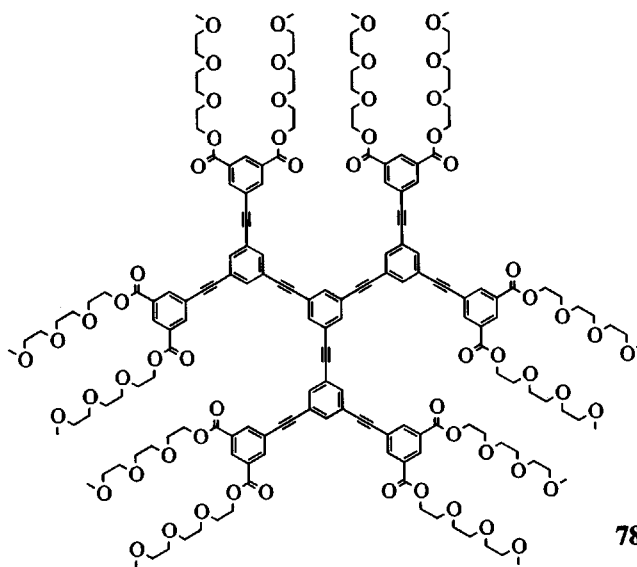
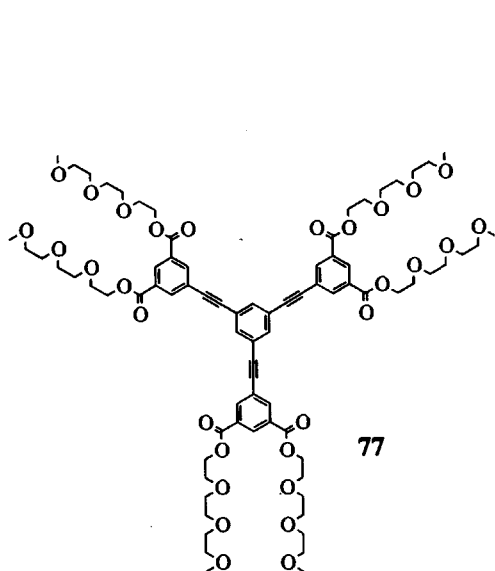
В определенном смысле такие дендримеры напоминают гребнеобразные полимеры, жесткие боковые группы которых (как правило, бензольные кольца) непосредственно связаны с основной полимерной цепью, в то время как сами “жесткие заместители” имеют алифатические “хвосты”

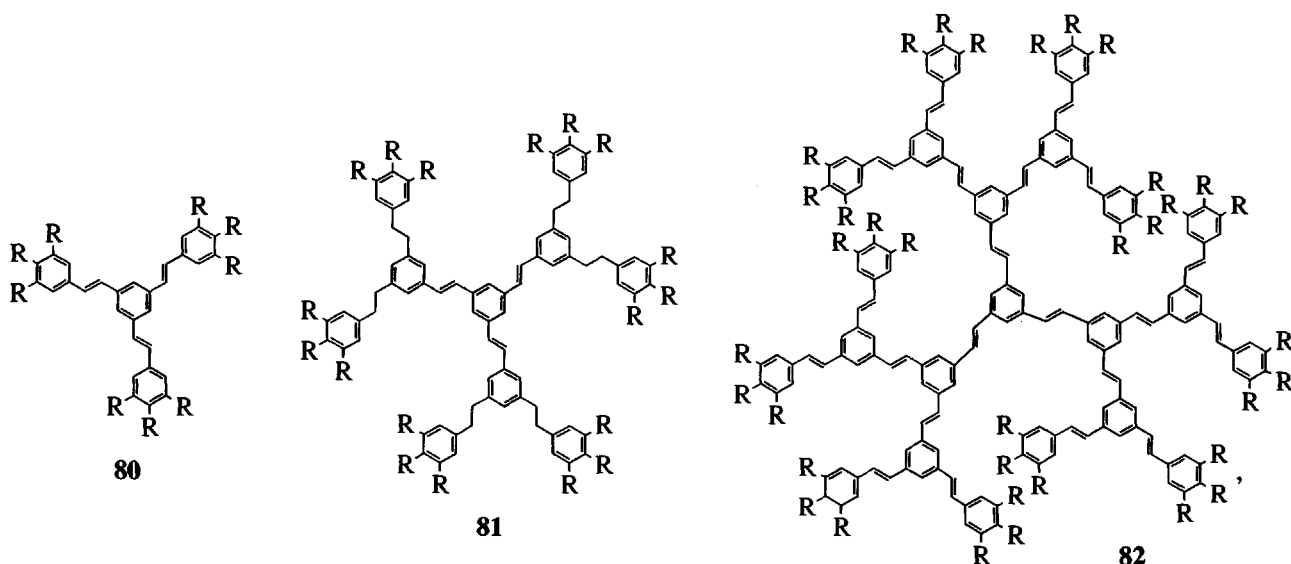


Такие полимеры, детально описанные в работах Америка и Кренцеля [75], имеют как бы “инвертированное” строение по сравнению с классическими гребнеобразными ЖК-полимерами.

Все полученные в работе [74] дендримеры проявляют ЖК-свойства в широком температурном интервале, увеличивающимся с ростом номера генерации ( $T_{пр} = 68, 199$  и  $209^\circ\text{C}$  для дендримеров 77, 78 и 79 соответственно), причем температура стеклования практически не зависит от номера генерации ( $T_c \approx -60^\circ\text{C}$ ). Поляризационная оптическая микроскопия и рентгенография подтвердили существование гексагональной колончатой дискотической мезофазы, причем диаметр колонок существенно возрастает с увеличением номера генерации (от 26.95 до 41.65 Å для дендримеров 77 и 79 соответственно). Молекулярное моделирование показало, что дендримеры 77 и 78 могут принимать планарную конформацию без каких-либо стерических затруднений, которые бы приводили к более глобулярной форме. Однако для дендримера 79 полностью планарная конформация уже невозможна. Это находит отражение в возрастании параметра с элементарной ячейки (расстояния между молекулами внутри колонки) от 3.5 до 7.5 Å при переходе от генерации 2 к генерации 3. Интересно отметить, что энтальпия перехода из мезофазы в изотропный расплав растет с увеличением номера генерации (6.02, 28.5 и 69.9 кДж/моль соответственно). Рентгенографические данные также указывают на возрастание степени упорядоченности при переходе от генерации 2 к генерации 3. И хотя эти данные находятся в соответствии с гексагональной решеткой, для дендримера 79 авторы не исключают возможности существования другой элементарной ячейки с более низкой степенью симметрии, например орторомбической или моноклинной. Предварительное изучение генерации 4 указывает на то, что это соединение является аморфным.

Еще один ряд дендримеров подобного молекулярного строения представлен в работе [76], в которой описан синтез и фазовое состояние трех генераций стильбеновых дендримеров, содержащих концевые трис-(додецилокси)фенильные группы.





где  $R = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-$ .

Синтез таких дендримеров осуществлен по конвергентной схеме и основан на реакции Виттига, позволяющей получать двойные связи в *E*-конфигурации. Трис-(додецилоки)фенильные группы были присоединены к периферии дендримеров для улучшения растворимости и облегчения формирования ЖК-порядка. Молекулярная масса этих соединений, определенная методом MALDI-TOF масс-спектрологии, совпадала с рассчитанной.

Дендримеры генераций 1 и 2 образуют кристаллическую и по две различных дискотических мезофазы. Дендример 80 проявляет дискотическую гексагональную неупорядоченную фазу  $D_{hd}$  и дискотическую ортогональную неупорядоченную фазу  $D_{rd}$ . Дендример 81 образует  $D_{hd}$  и дискотическую наклонную фазу  $D_{ob}$ . Однако дендример третьей генерации 82 уже не проявляет ЖК-свойств, что, по-видимому, обусловлено сильными стерическими ограничениями, искажающими форму молекулы.

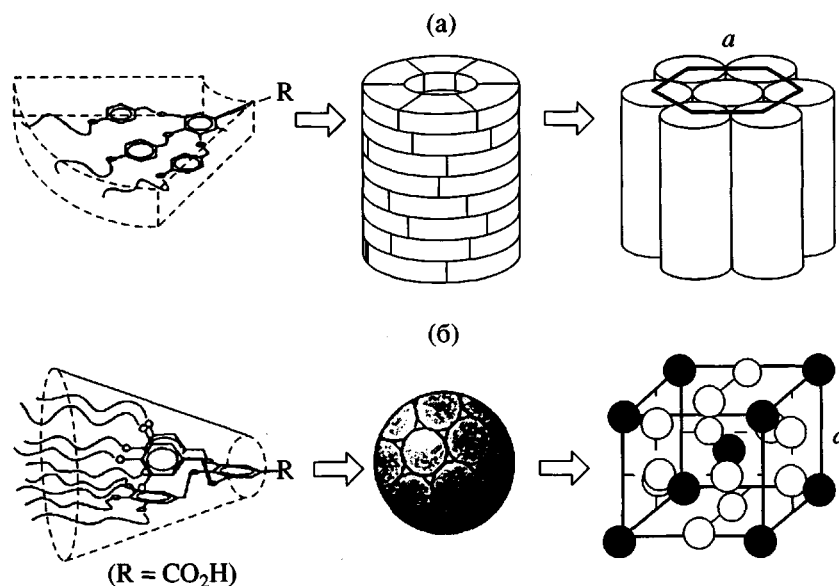
Таким образом, дендримеры, сами по себе являющиеся мезогенными группами, образуют различные колончатые фазы. При этом с увеличением номера генерации возрастает диаметр колонок и температурный интервал существования мезофаз благодаря усилению взаимодействия между молекулами плоской дискообразной формы. Однако дендримеры больших генераций (3 или 4), для которых образование плоской конформации невозможно из-за стерических затруднений, ЖК-свойствами не обладают.

### ЖК-ДЕНДРИМЕРЫ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ МЕЗОГЕННЫХ ГРУПП

По-видимому, в отдельную группу можно выделить дендримеры, не содержащие ни каламитических, ни дискотических мезогенных групп, молекулы которых также не имеют анизометрической формы, но которые тем не менее проявляют ЖК-свойства. Это происходит благодаря микрофазовому разделению таких систем путем агрегации химически подобных структурных элементов макромолекул.

Прежде всего следует отметить серию работ Ретсес с соавторами, посвященных образованию колончатых мезофаз из структурных единиц конической формы по механизму молекулярного распознавания [16, 17, 77–84]. Мы не будем подробно описывать все особенности таких систем, поскольку этому уже посвящено несколько обзоров [16, 17, 77], а ограничимся лишь рассмотрением некоторых общих закономерностей на нескольких примерах с целью их сравнения с ЖК-дендримерами с мезогенными группами и выявления общих особенностей, присущих всем дендримерам, проявляющим ЖК-свойства.

Так, в обзоре [77] описаны принципы самосборки конических монодендронов (экзо-рецепторов), содержащих краун-эфир, олигооксиметиленовые группы или полимерные цепи в качестве эндо-рецепторов. Такие молекулы самопроизвольно собираются в колончатые супрамолекулярные ансамбли, образующие гексагональную фазу  $\Phi_h$  (рис. 22). Показано, что термическая стабильность  $\Phi_h$  ЖК-фазы возрастает с увеличением размера конического монодендрона, комплексообраз-



**Рис. 22.** Схематическое представление: а – самосборки конических монодендронов 12-ABG-R в супрамолекулярные цилиндрические дендримеры с последующим образованием колоночной гексагональной  $\Phi_h$ -мезофазы; б – самосборки конусообразных монодендронов 12G2-AG в сферические супрамолекулярные дендримеры с последующим образованием кубической ЖК-фазы [82].

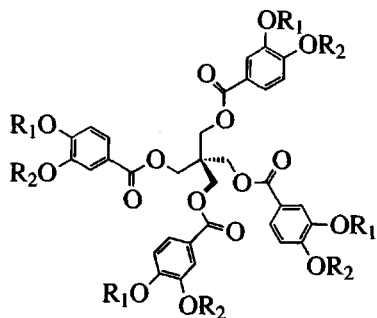
разования с солями металлов и увеличении числа оксиэтиленовых групп (для монодендронов с оксиэтиленовыми эндо-рецепторами). В случае полимеров с гибкими цепями предполагается, что взаимодействие конических боковых групп индуцирует спиральную конформацию полимерной цепи. Этот механизм подтверждается тем, что способность к самосборке менее эффективных конических монодендронов увеличивается при присоединении их к подходящей жесткой полимерной цепи, имеющей спиральную конформацию. Приводится большое число конкретных примеров различных конических монодендронов, самопроизвольно собирающихся в супрамолекулярные колонки, образующие  $\Phi_h$ -мезофазу и даются ссылки на оригинальные работы. На нескольких таких работах остановимся более подробно.

Работа [78] интересна тем, что в ней описан направленный дизайн и синтез первой генерации монодендронов конической формы, содержащих частично перфторированные додецильные концевые группы и краун-эфир в фокальной точке. Для этого конические монодендроны 3,4,5-трис-(*n*-додекан-1-илокси)бензойную кислоту (12-AG) и 3,4,5-трис-(*n*-[*n*-додекан-1-илокси]бензилокси)бензойную кислоту (12-ABG), содержащие  $n = 0, 4, 6$  или 8 групп  $\text{CF}_2$  в каждом *n*-додецильном радикале, этерифицировали производными краун эфиров (4'-гидроксиметил(бензо-15-краун-5) и 1-гидроксиметил(15-краун-5)). Полученные монодендроны "самособирались" в супрамолекулярные цилиндрические (палочкообразные) дендримеры благодаря процессу комплексообразования с ионами металла

(трифлатом натрия NaOTf). Эти палочкообразные супермолекулы образовывали термотропную гексагональную колоночную  $\Phi_h$  ЖК-фазу. Фторирование додецильных групп этих конических монодендронов значительно усиливало их способность к самосборке. Монодендроны с 6 и 8 перфторированными метиленовыми группами в додецильном фрагменте самопроизвольно собирались в супрамолекулярные колонки исключительно благодаря "фторофобному" эффекту, даже без комплексования с металлом. Диаметр образующихся колонок увеличивался с ростом числа перфторильных звеньев в додецильной группе. Указанные явления объяснены предложенной структурной моделью такой колонки, в которой незакомплексованные и закомплексованные краун-эфиры размещаются друг возле друга в центре колонки с коническими концевыми группами, расположенными неупорядоченно по периферии. Перфторированные сегменты монодендронов микросегрегированы от углеводородных и ароматических сегментов колонки. Супрамолекулярные колонки, образующиеся из монодендронов с восемью перфторированными группами в додецильном радикале самопроизвольно ориентируются гомеотропно в  $\Phi_h$  ЖК-фазе на необработанных стеклах, т.е. образуют ЖК-монокристалл, в котором длинные оси колонок перпендикулярны поверхности стекол.

Склонность к образованию мезофаз за счет микросегрегации перфторированных и алкильных групп в молекуле дендримеров подтверждают данные, полученные Tschierske с соавторами в

работе [79]. В ней на основе тетрабензоата пентаэритритола получены дендримеры первой генерации с частично перфторированными концевыми группами и показано, что увеличение доли перфторированных групп в алкильном радикале существенно повышает термостабильность образующейся колончатой мезофазы.



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	T(CoI <sub>h</sub> - D), °C
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	47
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	100
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	131
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	108

В работе [80] описан синтез первой генерации монодендронов АВ<sub>3</sub>-типа, а именно, 3,4,5-трис-[6-алкокси-2-метилнафтилокси]бензойной кислоты (с децил-, додецил-, тетрадецил- и гексадецилалкильными группами), 3,4,5-трис-[4-(4'-додецилоксифенил)бензилокси]бензойной кислоты, их ω-гидрокситетраэтиленгликолевых эфиров и соответствующих метакрилатов и полиметакрилатов. Все монодендроны и соответствующие полимеры самопроизвольно собираются в супрамолекулярные колонки, которые в свою очередь самоорганизуются в колончатую гексагональную термотропную ЖК-фазу, исследование которой позволило предложить модель внутриколончатой микросегрегации для этих супрамолекулярных структур. Были количественно оценены роль и вклад алифатических, ароматических, олигоэтиленовых и полиметакрилатных фрагментов в формировании и изменении внешних размеров, внутренней структуры и стабильности этих супрамолекулярных колонок и Ф<sub>h</sub>-мезофазы. Показано, что вклад ароматической компоненты доминирует над вкладом других структурных компонентов как в изменении диаметра колонок, так и в термодинамической стабильности образующейся Ф<sub>h</sub>-мезофазы.

Описанные выше работы касались монодендронов первой генерации различной химической структуры. В то же время очевидно, что увеличение номера генерации должно приводить к существенному изменению фазового поведения таких систем. В работе [81] представлен синтез и струк-

тура двух генераций монодендронов, построенных на основе блоков АВG (3,4,5-трис-(4-алкил-1-окси)бензилокси бензоат) с различными эндо-рецепторами. Все эти монодендроны самособираются в супрамолекулярные колонки, которые образуют колончатую гексагональную фазу. Однако исследование последней методом малоуглового рентгеновского рассеивания показало, что слои колонок состоят из 6–8 конических монодендронов генерации 1 и из единственного монодендрона генерации 2, принимающего дискотическую форму (рис. 23а). При этом диаметр колонки во втором случае близок к размерам одного монодендрона и заметно меньше диаметра колонок, составленных из монодендронов генерации 1 (рис. 23б). Присутствие эндо-рецепторов влияет на стабильность колончатых фаз, но не определяет тип самосборки. Эти эксперименты демонстрируют, что при увеличении номера генерации происходит изменение механизма самоассоциации.

В работе [82] показано, что монодендроны могут быть использованы для дизайна супрамолекулярных и макромолекулярных дендримеров, имеющих хорошо выраженную не только колончатую, но и сферическую формы, которые могут превращаться друг в друга по различным механизмам. Так, монодендрон первой генерации 12-ABG-R, имеющий плоскую коническую форму, самособирается в цилиндрический супрамолекулярный дендример с образованием колончатой гексагональной ЖК-мезофазы (рис. 22а), а монодендрон второй генерации 12G2-AG, имеющий конусообразную форму, самособирается в сферический супрамолекулярный дендример с образованием кубической ЖК-фазы с трехмерной решеткой симметрии  $Pm\bar{3}n$  (рис. 22б).

По этим двум ЖК-фазам были определены формы цилиндрических и сферических макромолекул и, следовательно, составляющих их монодендронов с помощью комбинации методов рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии и АСМ. Для реализации перехода от одной формы супрамолекулярных дендримеров к другой было использовано четыре различных механизма – нагревание, изменение функциональностей в их ядре, комплексообразование и присоединение полимеризуемой группы с последующей полимеризацией. Так, например, полимеры, полученные из 12G2-AG образуют как сферические, так и цилиндрические системы, в зависимости от степени полимеризации (рис. 24).

Остановимся теперь более подробно на монодендронах, самопроизвольно собирающихся в супрамолекулярные сферические дендримеры, которые образуют термотропную кубическую



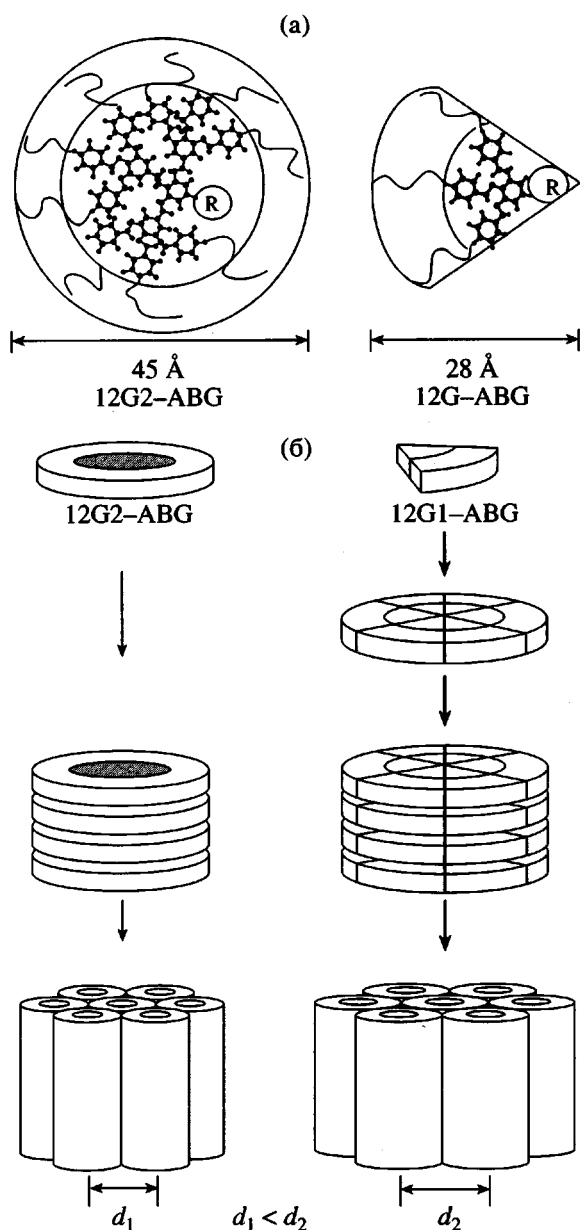


Рис. 23. Сравнение молекулярных радиусов монодендронов G1 и G2, определенных по результатам молекулярного моделирования (а), и механизм их самосборки (б) [81].

ЖК-фазу. Дизайн, синтез и свойства четырех генераций таких монодендронов, которые, в зависимости от номера генерации, имеют коническую или полусферическую форму, описан в работе [83].

Синтез таких монодендронов проводили по конвергентной схеме на основе мономера АВ<sub>3</sub>-типа – метил-3,4,5-трис-гидроксibenзоата (83) (см. Схему 83–87).

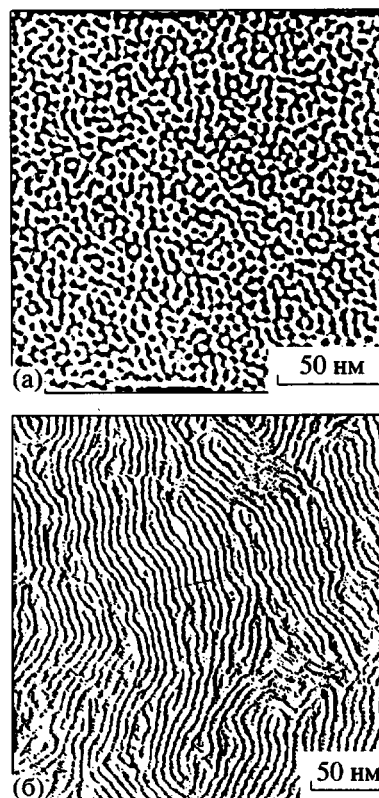
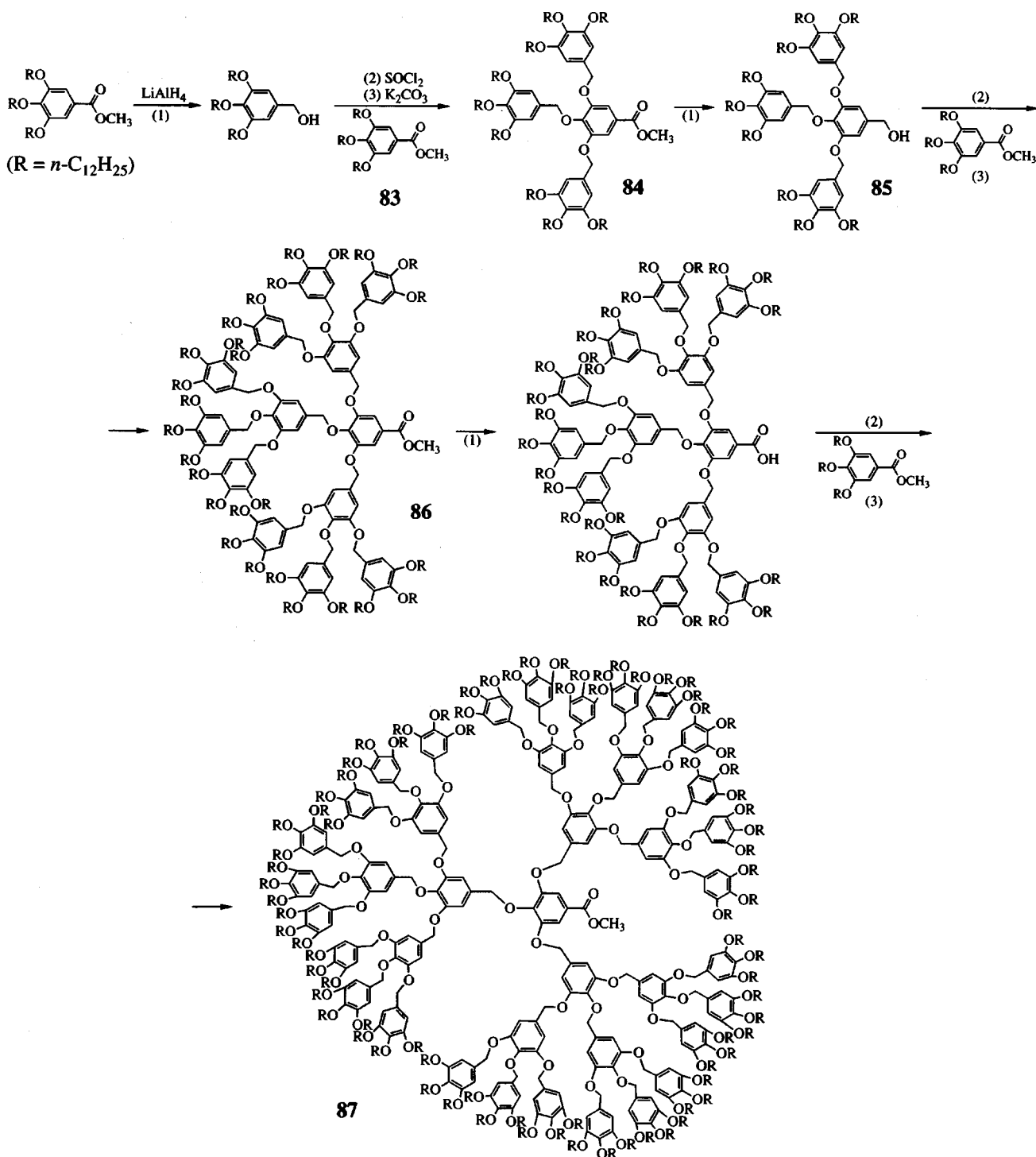


Рис. 24. Микрофотографии дендримеров, полученные методом атомно-силовой микроскопии: а – сферическая форма 12G2-AG; б – цилиндрическая форма 12G2-AG [82].

Схема синтеза основана на следующем цикле реакций: 1) восстановление метилбензоата алюминогидридом лития до бензильного спирта; 2) нуклеофильное замещение гидроксильной группы последнего тионилхлоридом в присутствии 2,6-дипрет-бутилпиридина с образованием бензилхлорида; 3) взаимодействие последнего с мономером 83 по реакции нуклеофильного замещения в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в ДМФА или гексаметилфосфортриамиде. Таким образом было получено четыре генерации ароматических полибензилэфирных монодендронов, содержащих концевые алифатические додецилокси-группы. MALDI-TOF масс-спектры всех монодендронов давали “молекулярный” пик, точно совпадающий с M<sub>r</sub>. В то же время M<sub>n</sub>, определенная из данных ГПХ, с увеличением номера генерации все больше и больше отклонялась от M<sub>r</sub> в сторону меньших молекулярных масс.

Первая генерация указанных монодендронов образует только кристаллическую фазу. Вторая генерация – метил-3,4,5-трис-3',4',5'-[трис-(n-додецилокси)бензилокси]бензоат 84, соответствующий бензильный спирт 85 и последующие генерации монодендронов (n = 3 и 4) проявляют кроме крис-



таллической фазы изоморфную кубическую ЖК-фазу с симметрией, соответствующей пространственной группе  $Pm\bar{3}n$  (рис. 226). Параметры кубической элементарной ячейки равны 68.3, 79.2 и 84.0 Å для соединений 85, 86 и 87 соответственно. Рассчитанные диаграммы электронной

плотности показали, что в кубической фазе 12, 6 и 2 монодендрона генераций 2, 3 и 4 соответственно самопроизвольно собираются в супрамолекулярные дендримеры, напоминающие сферические мицеллы. Эта термотропная ЖК-фаза подобна лиотропной  $Pm\bar{3}n$ -фазе. В ней супрамолекулярные дендри-

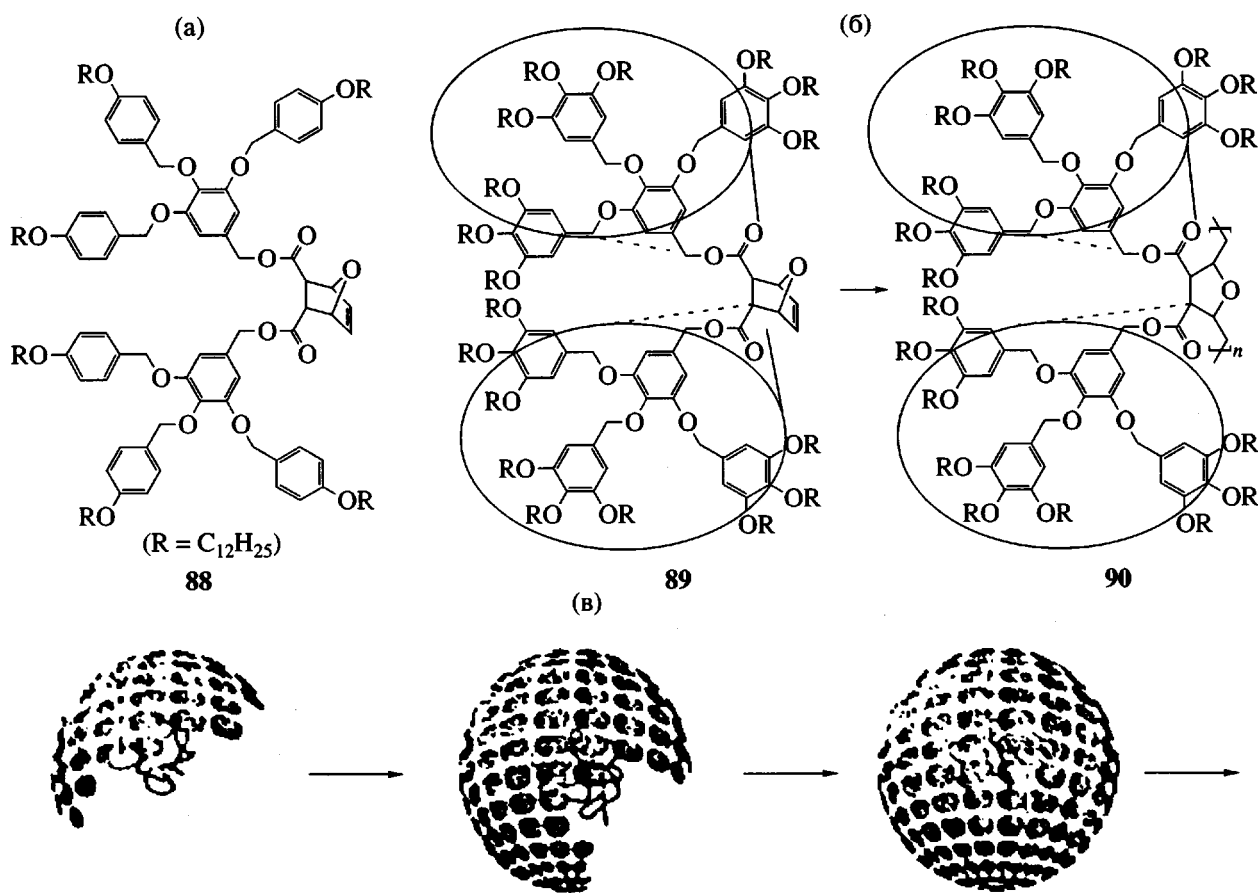


Рис. 25. а – Мономер-монодендрон поли{экзо,экзо-5,6-бис-[[3,4,5-трис-(4-(додецил-1-окси)бензилокси)карбонил]-7-оксаби-цикло[2.2.1]-гепт-2-ен]} (88); б – “живая” полимеризация-метатезис с раскрытием цикла монодендрона 89 в присутствии рутениевого карбенового инициатора  $RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$ ; в – схематическое представление образования *in situ* сферической супрамолекулярной формы, которая препятствует дальнейшему присоединению мономера по достижении критического размера [84].

меры состоят из полибензилэфирного ароматического ядра, “диспергированного” в алифатической матрице практически однородной плотности, представляющей собой “расплавленные” концевые длинные алифатические цепи монодендронов.

Интересно отметить, что подобные монодендроны, несмотря на их большие размеры и ММ, могут полимеризоваться. Так, монодендроны, описанные в работах [20] и [83] были присоединены к норборнену и 7-оксинорборнену и заподимеризованы в присутствии рутениевого карбенового инициатора  $RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$  методом “живой” полимеризации-метатезиса с раскрытием цикла [84]. Ковалентно связанные с норборненом и 7-оксинорборненом монодендроны второй генерации на основе соединения 5, содержащие мезогенные группы, образуют термотропные нематические и смектические мезофазы. Последующая полимеризация таких макрономеров приводила к небольшому увеличению термостабильности обеих

мезофаз, которая быстро достигала насыщения уже при низких степенях полимеризации. В то же время полимеризация монодендронов, не содержащих мезогенных групп, а образующих мезофазы только за счет микрофазового разделения составляющих их алифатической и ароматической частей, вызывала существенное увеличение температурного интервала существования термотропных мезофаз.

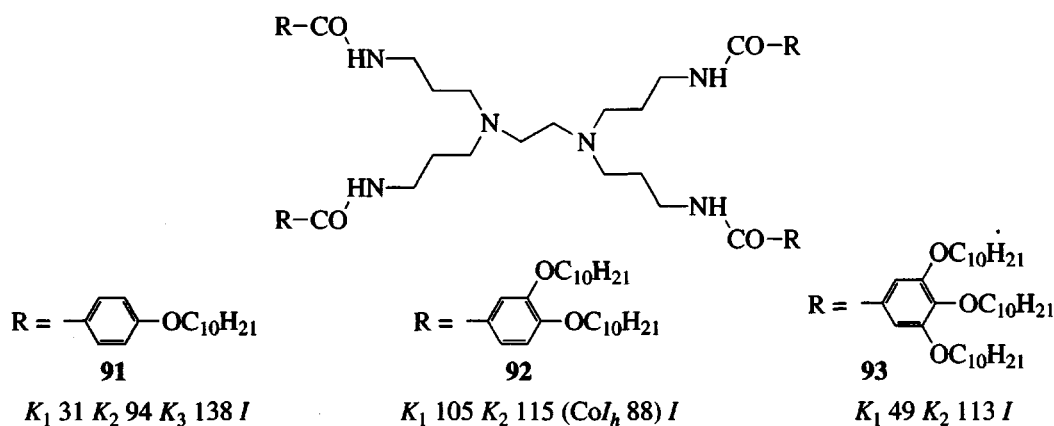
В случае поли{экзо,экзо-5,6-бис-[[3,4,5-трис-(4-(додецил-1-окси)бензилокси)карбонил]-7-оксабицикло[2.2.1]-гепт-2-ена]} (88) (рис. 25а), состоящего из плоских конических монодендронов, образовывалась гексагональная колончатая мезофаза. В случае же монодендрона (89), отличающегося от монодендрона 88 наличием трех додецильных заместителей у каждого концевого бензольного кольца и принимающего поэтому конусообразную форму, ММ соответствующего полимера влияет на его конформацию. Когда ММ соответ-

ует степени полимеризации, равной или меньшей числу монодендронов, необходимому для агрегации в сферу, полимерная цепь (90) принимает конформацию статистической (нерегулярной) спирали (рис. 25б). При этом полимеризация такого мономера носит "живой" характер, пока не достигается степень полимеризации, соответствующая числу монодендронов, требующихся для образования сферической формы. В данной точке рост полимерной цепи прекращается, несмотря на добавление избытка мономера (рис. 25в).

Описанные выше результаты указывают на то, что несмотря на огромные размеры таких денд-

меров, они могут легко полимеризоваться. Однако получение полимеров с высокой ММ затруднено. Например, полимеры, полученные из монодендрона 88 имели  $M_n$  от 12600 до 252800 при степени полидисперсности от 1.05 до 1.23.

К дендримерам, проявляющим ЖК-свойства за счет микрофазового разделения, можно отнести и дендример, полученный в работе [85]. Регулярно разветвленный олигоамин, который можно рассматривать как первую генерацию полипропилениминового дендримера, был ацилирован бензоилхлоридом с различным числом додецилокси-заместителей (от одного до трех):



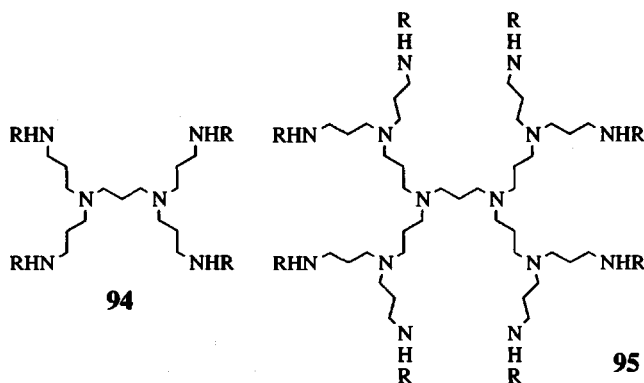
Только дендример 92, содержащий 3,4-бис-(децилокси)бензоатные концевые группы проявлял ЖК-свойства, образуя монотропную мезофазу. Образцы 91 и 93, содержащие 4 и 3,4,5-замещенные бензоаты, давали только кристаллические фазы. Этот результат хорошо коррелирует с данными по линейным полипропиленминам, содержащим те же структурные единицы.

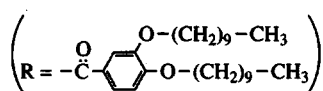
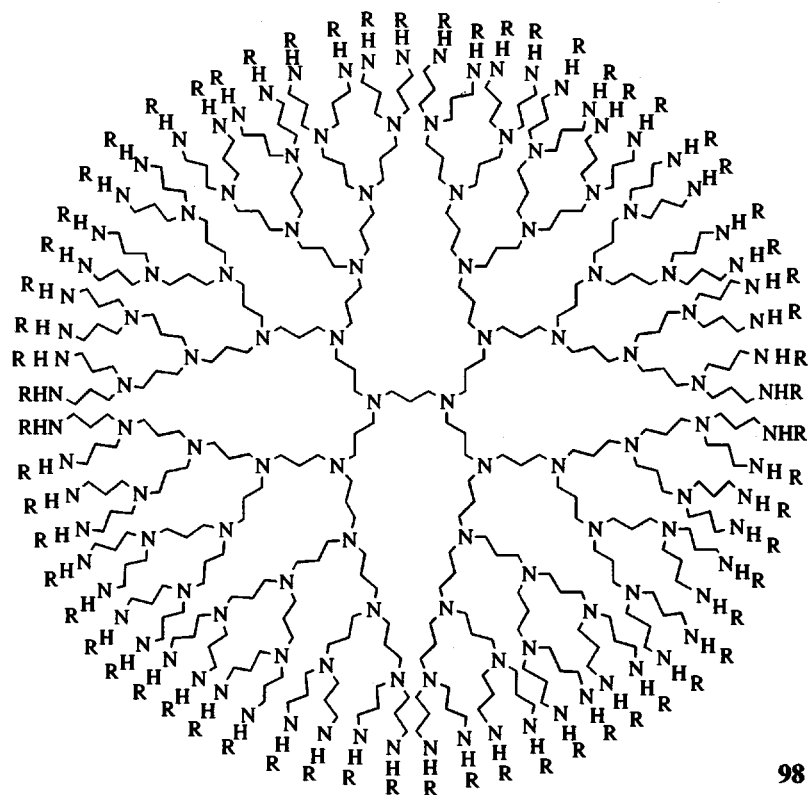
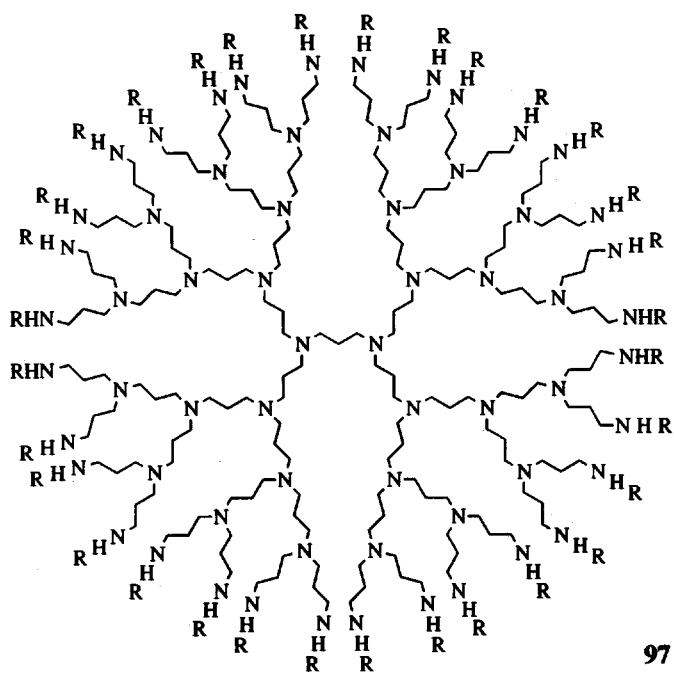
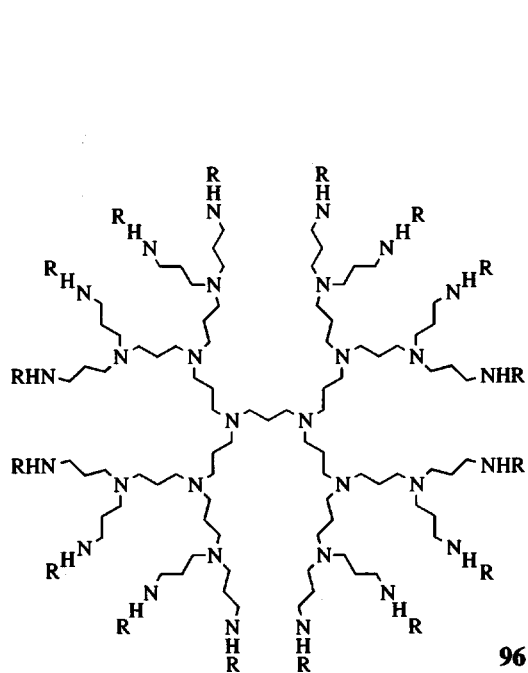
В принципе, для дендримера 92 возможно образование как смектических, так и дискотических структур в зависимости от того, какую конформа-

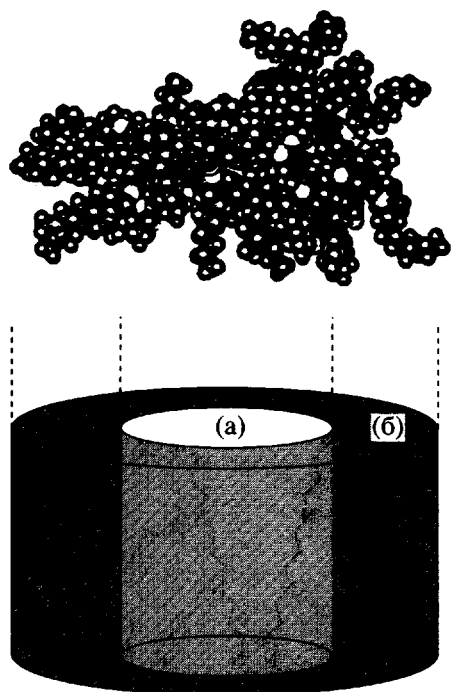
цию принимает молекула – вытянутую или дискообразную. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния подтвердили существование гексагональной колончатой мезофазы  $\Phi_h$ . Что касается молекулярной структуры такой мезофазы, авторы считают маловероятным, что одна молекула является структурной единицей, образующей колончатую мезофазу. Можно предположить "усредненную по времени" димеризацию двух молекул. Также не исключено образование колонок благодаря водородным связям между вторичными амидными группами. Авторы не ожидали проявления ЖК-свойств для больших генераций N-ацилированных полиамидных дендримеров, поскольку эти молекулы имеют тенденцию принимать сферическую форму с концевыми группами, расположенными на поверхности.

Несмотря на это пессимистическое предсказание, Lattermann с соавторами получили пять поколений полипропилениминовых дендримеров (94–98), содержащих 4, 8, 16, 32 и 64 децильные концевые группы соответственно [86] (см. Схему 94–98).

Как и в предыдущем случае, синтез заключался в ацилировании концевых аминогрупп дендримеров 3,4-бис-(децилокси)бензоил хлоридом. При







**Рис. 26.** Схематическое изображение цилиндрического сектора колонки с полярным центром (а) и неполярной оболочкой (б). Изображение показано в сравнении с несферической, цилиндрической молекулярной структурой модифицированного полипропиленового дендримера, полученной с помощью компьютерного моделирования [86].

этом ацилирование дендримеров первой – третьей генераций 94–96 проходило при обычных условиях в диоксане с диметиламинопиридином. В то же время ацилирование дендримеров четвертой и пятой генераций 97 и 98 было успешным только при проведении реакции в гетерогенных условиях в ТГФ при комнатной температуре.

Оказалось, что большинство из этих дендримеров образуют колончатую мезофазу. В частности, дендример 94 проявлял монотропную, а дендримеры 95–97 – энантиотропную колончатую мезофазу. При этом температура плавления уменьшалась с увеличением ММ, а температура просветления увеличивалась до максимального значения 124°C для дендримера 96, а затем уменьшалась до 107.5°C для дендримера 97. Самый большой дендример 98, по предварительным данным, не проявлял ЖК-свойств.

Образование колончатой мезофазы авторы объясняют тем, что эти дендримеры принимают не сферическую форму, а форму трехмерного цилиндрического сегмента, состоящего из полярной пропиленминовой центральной части, “открытой” в

направлении оси цилиндра, и неполярной алифатической наружной части цилиндра (рис. 26). Авторы отмечают, что основной причиной наблюдаемого образования мезофазы указанными дендримерами являются не водородные связи, а микрофазовое разделение между полярной и неполярной частями дендримера.

Дальнейшие исследования той же группы авторов указывают на то, что увеличение номера генерации и(или) числа концевых алифатических групп, по-видимому, приводит к изменению формы молекулы дендримера в мезофазе от цилиндрической к сферической, что влечет за собой изменение типа реализуемой мезофазы от колончатой к кубической.

Так, в работе [87] представлены дендримеры, отличающиеся от описанных выше только числом концевых децильных групп на тех же полипропиленовых дендримерах. Здесь полипропиленовые дендримеры ацилировали 3,4,5-трис-(децилокси)бензоил хлоридом, поэтому они содержали по три децильных группы у каждого фенильного ядра, а не две, как в предыдущем случае. Несмотря на то, что все эти дендримеры оптически изотропны, малоугловое рентгеновское рассеяние показало присутствие малоугловых рефлексов для генераций 3 и 4, а также для рассмотренного выше дендримера 98 пятой генерации. К сожалению, из-за небольшого числа рефлексов авторы не смогли связать их с каким-либо точным типом структуры. Однако наличие слоевой структуры, наблюдаемой также с помощью атомно-силового микроскопа, позволило предположить, что эти дендримеры образуют кубические мезофазы.

Иная модификация этиленаминовых дендримеров представлена в работе [88]. Здесь описан новый класс ЖК-комплексов переходных металлов с тригонально-бипирамидальной или октаэдрической координационной геометрией. Впервые изучены металломезогены с дендримерными лигандами, являющимися производными этиленамидных дендримеров нулевой и первой генераций (рис. 27). Исследованы комплексы этих лигандов с солями различных переходных металлов (Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II)). Такие мезогены не имеют классической каламитической (палочкообразной) или дискообразной формы. Большинство из них проявляют тригонально-бипирамидальную координационную геометрию, а комплексы Ni(II) – октаэдрическую. При этом в случае больших лигандов (дендример 100), а также для комплексов Zn(II) образуется колончатая гексагональная мезофаза. Комплексы Cu(II) образуют ламелярную термотропную мезофазу. Предварительные результаты показывают, что комплексы Ni(II) па-

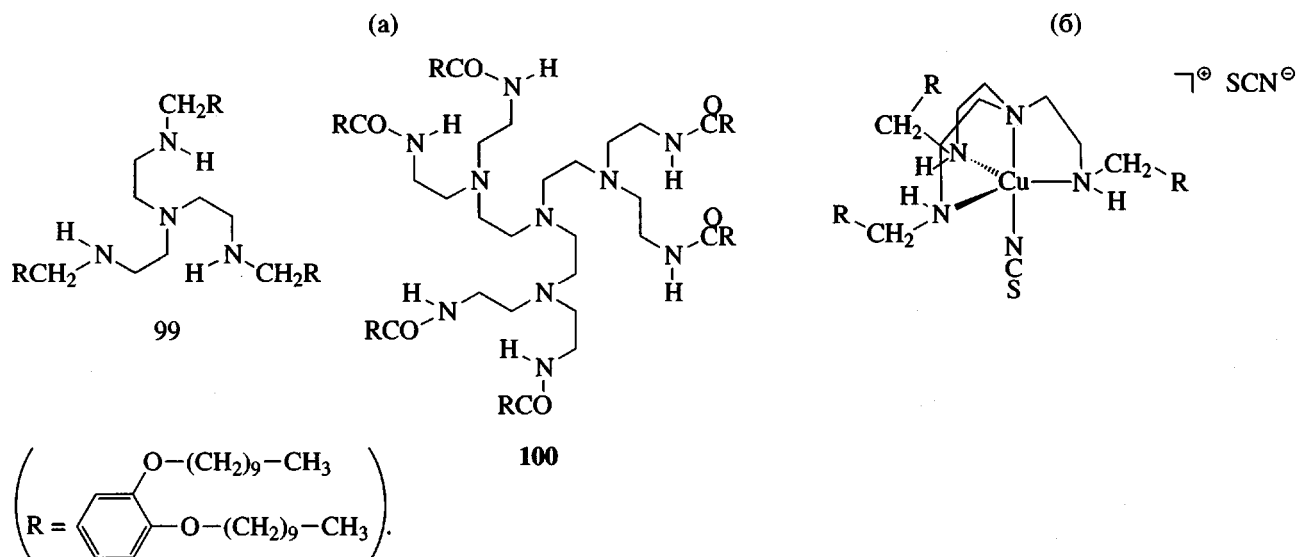


Рис. 27. а – Этиленаминовые лиганды-дендримеры первой и второй генераций; б – структура комплекса тригонально-бипирамидальной симметрии [88].

рамагнитны. По-видимому, образование мезофаз для данных дендримеров, так же как и в предыдущих случаях, обусловлено процессами микрофазового разделения.

Несколько ранее была изучена структура самих молекул лигандов, описанных выше [89], и их заряженных производных. Было показано, что в незаряженном виде только дендример первой генерации (99) проявляет монотропную мезофазу. Однако когда дендримеры “зарядили” кватернизацией соляной кислотой, оба соединения стали образовывать мезофазы. Все проявляемые мезофазы были отнесены к колончатому типу по характерным текстурам, наблюдаемым в поляризационный оптический микроскоп. Увеличение термостабильности колончатой мезофазы при кватернизации объяснили большей жесткостью заряженного дендритного ядра по сравнению с незаряженным. Кроме того, наличие нескольких заряженных центров в центральной части молекулы должно стабилизировать мезофазу благодаря электростатическим взаимодействиям.

Таким образом, абсолютное большинство дендримеров, проявляющих ЖК-свойства за счет микрофазового разделения образуют колончатые или кубические мезофазы. При этом можно отметить тенденцию к переходу от колончатых к кубическим мезофазам с увеличением номера генерации. Можно отметить также, что термостабильность мезофаз существенно увеличивается с введением перфторированных заместителей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все рассмотренные в обзоре дендримеры, имеющие различное молекулярное строение и проявляющие ЖК-свойства за счет различных факторов, объединяет то, что образование анизотропных мезофаз происходит только в том случае, если молекула дендримера имеет достаточную гибкость и может легко деформироваться, принимая не сферическую форму в мезофазе. Это возможно только для дендримеров небольших генераций, вплоть до 3–5 (в зависимости от молекулярного строения дендримера). Обнаруженные тенденции перехода от ламеллярных к колончатым фазам для ЖК-дендримеров с мезогенными группами и от колончатых к изотропным кубическим фазам для ЖК-дендримеров без мезогенных групп наглядно демонстрируют увеличение жесткости молекул дендримеров с увеличением номера генерации. При этом образование ЖК-мезофаз у дендримеров больших генераций происходит в основном за счет микрофазового разделения между концевыми (неважно, мезогенными или нет) и внутренними группами молекул дендримеров, что, несомненно, также сближает эти разные классы ЖК-дендримеров. Впрочем, микрофазовое разделение происходит и для большинства низких генераций ЖК-дендримеров с мезогенными группами, что приводит к образованию преимущественно смектических, а не нематической мезофаз. Если сравнивать поведение дендримеров, содержащих и не содержащих мезогенные группы, то можно отметить, что наличие мезогенных групп приводит к более сильному отклонению формы

молекул ЖК-дендримера от сферической. Так, полипропилениминовые дендримеры, модифицированные концевыми цианобифенильными группами образуют ламелярную (*SmA*) мезофазу [35, 39], в то время как те же полипропиленовые дендримеры с децильными концевыми группами образуют колончатую мезофазу [86]. В то же время дуализм, заложенный в саму молекулу ЖК-дендримеров с мезогенными группами и заключающийся в противоречии между изотропной сферической формой дендритной архитектуры и анизотропной формой мезогенных групп, приводит как к необычному фазовому поведению таких дендримеров, так и к двойственным свойствам в разбавленных растворах. Именно здесь следует искать возможные пути применения ЖК-дендримеров: в нанотехнологии в качестве новых материалов, в медицине – в качестве носителей лекарственных препаратов и в других областях науки и техники, где нужны молекулы-частицы размером несколько нанометров, способные упорядочиваться и менять свои свойства под действием внешних полей.

Авторы выражают глубокую признательность своим коллегам – проф. А.М. Музафарову и д-ру Е.А. Реброву (ИСПМ РАН); проф. Е.И. Рюмцеву и д-ру А.В. Лезову (Институт физики Санкт-Петербургского университета); проф. R. Richardson и I. Whitehouse (University of Bristol, UK); проф. G. Lukhurst (Southampton University, UK) – координатору проекта ИНТАС, посвященного ЖК-дендримерам, и проф. С.Н. Магонову (Digital Instruments, USA), принимавшим участие в работе по синтезу и исследованиям ЖК-дендримеров. Плодотворное обсуждение результатов наших совместных исследований стимулировало написание этого обзора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Durst H.D. // *Top. Curr. Chem.* 1993. V. 165. P. 193.
2. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F. *Dendritic Molecules: Concept, Synthesis, Perspectives*, Weinheim: VCH, 1996.
3. Tomalia D. A., Naylor A. M., Goddard III W. A. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990. V. 29. № 2. P. 138.
4. *Advances in Dendritic macromolecules* / Ed. by Newkome G.R. Greenwich. JAI Press, 1994. V. 1; 1995. V. 2.
5. Li J., Swanson D.R., Qin D., Brothers H.M., Piehler L.T., Tomalia D., Meier D.J. // *Langmuir.* 1999. V. 15. № 21. P. 7347.
6. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P., Magonov S.N. // *Langmuir.* 2000. V.16. № 12. P. 5487.
7. Stevelmans S., van Hest J.C.M., Jansen J.F.G.A., van Boxtel D.A.F.J., de Brabader-van de Berg E.M.M., Meijer E.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 31. P. 7398.
8. Fréchet J.M.J., Hawker C.J., Wooley K.L. // *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1994. V. 31. № 11. P. 1627.
9. Hawker C.J., Farrington P.J., Mackey M.E., Wooley K.L., Fréchet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 15. P. 4409.
10. Mourey T.H., Turner S.R., Rubinsinstain M., Fréchet J.M.J., Hawker C.J., Wooley K.L. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 9. P. 2401.
11. Wooley K.L., Hawker C.J., Pochan J.M., Fréchet J.M.J. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 7. P. 1514.
12. Jansen J.F.G.A., de Brabader-van de Berg E.M.M., Meijer E.W. // *Science.* 1994. V. 266. № 5188. P. 1226.
13. Percec V., Kawasumi M. // *Polym. Prepr.* 1992. V. 33. № 1. P. 221.
14. Percec V., Kawasumi M. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 15. P. 3843.
15. Percec V., Chu P., Kawasumi M. // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 16. P. 4441.
16. Percec V., Heck J., Johansson, Tomazos D., Kawasumi M., Chu P., Ungar G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994. V. 254. P. 137.
17. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Chu P., Ungar G. // *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1994. V. 31. № 11. P. 1719.
18. Percec V., Chu P. // *Polym. Mat. Sci. Eng.* 1995. V. 73. P. 125.
19. Percec V. // *Pure Appl. Chem.* 1995. V. 67. № 12. P. 2031.
20. Percec V., Chu P., Ungar G., Zhou J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 46. P. 11441.
21. Bauer S., Fisher H., Ringsdorf H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993. V. 32. № 11. P. 1589.
22. Bauer S., Ringsdorf H., Templin M. // 19 Freiburg Kolloquium. Freiburg, 1995.
23. Percec V., Cho C.G., Pugh C., Tomazos D. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 3. P. 1164.
24. Plesniviy T., Ringsdorf H., Schuhmacher P., Nütz U., Dieler S. // *Liq. Cryst.* 1995. V. 18. № 3. P. 185.
25. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Василенко Н.Г., Музафаров А.М., Фрейдзон Я.С., Шибяев В.П. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 7. С. 1086.
26. Rebrov E.A., Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Muzaфарov A.M., Shibaev V.P. // *Proc. Int. Conf. on Liquid Crystalline Polymers.* Beijing, China, 1994. P. 100.
27. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музафаров А.М., Шибяев В.П. // *Тез. докл. 3 Всерос. симп. по жидкокристаллическим полимерам.* Черноголовка, 1995. С. 39.



28. Mehl G.H., Goodby J.W. // Chem. Ber. 1996. V. 129. P. 521.
29. Mehl G.H., Thomson A.J., Goodby J.W. // Proc. 17 Int. Liquid Crystal Conf. Strasbourg, France, 1998. P. O-3.
30. Saez I.M., Goodby J.W. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. № 7. P. 1101.
31. Ponomarenko S.A., Bobrovsky A.Yu., Rebrov E.A., Boiko N.I., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P. 1.
32. Kumar A., Ramakrishnan S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 5. P. 839.
33. Archut A., Vögtle F., De Cola L., Azzellini G.C., Balzani U., Ramanujam P.S., Berg R.H. // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. № 4. P. 699.
34. Archut A., Azzellini G.C., Balzani U., De Cola L., Vögtle F. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 47. P. 12187.
35. Baars M.W.P.L., Söntjens S., Fischer H.M., Peerlings H.W.I., Meijer E.W. // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. № 12. P. 2456.
36. Shenning A.P.H., Elisse-Roman C., Weener J.-W., Baars M.W.P.L., van der Gaast S.J., Meijer E.W. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 32. P. 8199.
37. Jan-Willem Weener, Meijer E.W. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 10. P. 741.
38. Baars M.W.P.L., van Boxtel M.C.W., Bastiaansen C.W.M., Broer D.J., Söntjens S.H.M., Meijer E.W. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 10. P. 715.
39. Yonetake K., Masuko T., Morishita T., Suzuki K., Ueda M., Nagahata R. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6578.
40. Barberá J., Marcos M., Alonso P.J., Martínez J.I., Serrano J.L. // Proc. 17 Int. Liquid Crystal Conf. Strasbourg, France, 1998. P. P-269.
41. Barberá J., Marcos M., Omenat A., Serrano J.L., Martínez J.I. // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 2. P. 255.
42. Barberá J., Marcos M., Serrano J.L. // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. № 6. P. 1834.
43. Deschenaux R., Serrano E., Levelut A.-M. // Chem. Commun. 1997. P. 1577.
44. Dardel B., Deschenaux R., Even M., Serrano E. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5193.
45. Busson P., Ihre H., Hult A. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 35. P. 9070.
46. Busson P. / Ph.D. Thesis. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2000.
47. Busson P., Örtengren J., Ihre H., Gedde U.W., Hult A. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 5. P. 1221.
48. Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Boiko N.I., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // Proc. 3rd Int. Symp. on Polymers for Advanced Technologies (PAT'95), Piza, Italy, 1995. P. 207.
49. Frey H., Mülhaupt R., Lorenz K., Rapp V., Mayer-Posner F. J. // Polym. Mat. Sci. Eng. 1995. V. 73. № 2. P. 127.
50. Frey H., Lorenz K., Mülhaupt R., Rapp V., Mayer-Posner F. J. // Macromol. Symp. 1996. P. 19.
51. Coen M.C., Lorenz K., Kressler J., Frey H., Mülhaupt R. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 25. P. 8069.
52. Lorenz K., Hölter D., Frey H., Stühn B. // Polym. Mat. Sci. Eng. 1997. V. 77. P. 168.
53. Lorenz K., Hölter D., Stühn B., Mülhaupt R., Frey H. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 5. P. 414.
54. Lorenz K., Frey H., Stühn B., Mülhaupt R. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6860.
55. Terunuma D., Kato T., Nishio R., Matsuoka K., Kuzuhara H., Aoki Y., Nohira H. // Chem. Lett. 1998. P. 59.
56. Terunuma D., Nishio R., Aoki Y., Nohira H., Matsuoka K., Kuzuhara H. // Chem. Lett. 1999. P. 565.
57. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музафаров А.М., Шубаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.
58. Richardson R.M., Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. № 1. P. 101.
59. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Whitehouse I.J., Richardson R.M., Shibaev V.P. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5549.
60. Пономаренко С.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1999.
61. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Richardson R.M., Whitehouse I.J., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 332. P. 2553.
62. Richardson R.M., Whitehouse I.J., Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 330. P. 1411.
63. Агина Е.А., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Шубаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43.
64. Ponomarenko S.A., Agina E.V., Boiko N.I., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Richardson R.M., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. (accepted).
65. Чжу С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
66. Boiko N.I., Zhu X., Vinokur R., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000. V. 352. P. 343.
67. Boiko N.I., Zhu X., Vinokur R., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // Ferroelectrics. 2000. V. 243. P. 59.
68. Zhu X.-M., Винокур Р.А., Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Бойко Н.И., Шубаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2055.
69. Чжу Сяоминь, Винокур Р.А., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Бойко Н.И., Шубаев В.П. // Физико-

- химия полимеров – синтез, свойства и применение. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2000. Вып. 6. С. 41.
70. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Rebrov E.A., Muza-farov A.M., Richardson R.M., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* (in press).
  71. Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Zhu X.-M., Агу-на Е.В., Шибяев В.П., Магонов С.Н. // *Высокомо-лек. соед.* А. 2001. Т. 43. № 3. С. 419.
  72. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е., По-номаренко С.А., Бойко Н.И., Космель Э., Рюм-цев Е.И., Шибяев В.П. // *Докл. РАН.* 1998. Т. 362. № 5. С. 638.
  73. Ryumtsev E.I., Evlampieva N.P., Lezov A.V., Ponomar-enko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* 1998. V. 25. № 4. P. 475.
  74. Pesak D.J., Moore J.S. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. V. 36. № 15. P. 1636.
  75. Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. *Химия жидких крис-таллов и полимерных систем.* М.: Наука, 1981.
  76. Meier H., Lehmann M. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998. V. 37. № 5. P. 643.
  77. Percec V., Johansson G., Schlueter D., Ronda J.C., Un- gar G. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 101. P. 43.
  78. Percec V., Johansson G., Ungar G., Zhou J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 41. P. 9855.
  79. Pegenau A., Cheng X.H., Tschierske C., Göring P., Di- ele S. // *New J. Chem.* 1999. V. 23. P. 465.
  80. Percec V., Schlueter D., Ungar G., Cheng S.Z.D., Zhang A. // *Macromolecules* 1998. V. 31. № 6. P. 1745.
  81. Mosier P.E., Percec V., Cheng S.Z.D., Zang A. // *Polym. Mat. Sci. Eng.* 1997. V. 77. P. 155.
  82. Percec V., Cho W.-D., Ahn C.-H., Schlueter D., Johans- son G., Mosier P.E., Ungar G., Möller M., Sheiko S.S., Hudson S.D., Jung H.-T. // *Polym. Mat. Sci. Eng.* 1997. V. 77. P. 97.
  83. Balagurusami V.S.K., Ungar G., Percec V., Johans- son G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 7. P. 1539.
  84. Schlueter D., Chu P., Percec V., Ungar G. // *Polym. Mat. Sci. Eng.* 1997. V. 77. P. 109.
  85. Seitz M., Plesniviy T., Schmossek K., Edelmenn M., Ringsdorf H., Fischer H., Uyama H., Kobayashi S. // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 20. P. 6560.
  86. Cameron J.H., Facher A., Lattermann G., Diele S. // *Adv. Mater.* 1997. V. 9. № 5. P. 398.
  87. Facher A., Lattermann G., Diele S., Hauser A. // *Abstrs. of Int. Workshop "Chemistry and Characterization of Mesophase Materials".* Bayreuth, 1998. P. 32.
  88. Stebani U., Lattermann G., Wittenberg M., Wen- dorf J.H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996. V.35. № 16. P. 1858.
  89. Stebani U., Lattermann G. // *Adv. Mater.* 1995. V. 7. № 6. P. 578.

## Liquid-Crystalline Dendrimers

S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev

*Department of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—The state-of-the-art in the field of molecular design, synthesis, and characterization of the structure and physicochemical properties of liquid-crystalline (LC) dendrimers is reviewed. The first classification of LC dendrimers taking into account both the arrangement of their functional elements (mesogens) in macromolecules and the mechanism of mesophase formation (mesogen interaction versus microphase separation) is presented. The LC dendrimers with terminal mesogens are also classified with respect to the nature of their dendritic matrices into siloxane, polyurethane, poly(propylene imine), poly(amidoamine), polyester, and carbosilane types. The effects of various structural factors (spacer length, mesogen chemistry, and the nature of dendritic matrix) and the LC dendrimer generation number on the phase behavior and physicochemical properties of LC dendrimers are considered. General laws of the mesophase formation in dendritic macromolecules are formulated.