



доцент, к.х.н. Малахова Юлия Николаевна

Практическое занятие 1-2

**Дополнительные главы синтеза полимеров
(Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры)**

36 ч. (1 пара в неделю, **СР 10:40-12:10, ПН 9:00-10:30 18 недель), зачет**

Для 1 курса магистратуры группы ХЕМО-01-18 ХТВМС

**По направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология
магистерская программа «Химическая технология высокомолекулярных и
элементоорганических соединений»**

Программа подготовки: академическая магистратура



Из паспорта специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения*

Высокомолекулярные соединения – раздел химической науки, объектами исследования которой являются макромолекулы синтетического и природного происхождения, состоящие из повторяющихся мономерных звеньев или молекулярных группировок, соединенных химическими связями и содержащих в главной цепи атомы углерода, а также кислорода, азота и серы. На основе высокомолекулярных соединений (полимеров) разрабатываются многочисленные материалы, в том числе интеллектуальные структуры, с функциональными ингредиентами, что существенно расширяет области их применения.

* <http://vak.ed.gov.ru/316>



Одна из областей исследования специальности

Исследование молекулярной и надмолекулярной структуры биоорганических полимеров. Выявление специфических факторов, обуславливающих их самоорганизацию, и распространение найденных закономерностей на область синтетических полимеров.

Поэтому тематика данной лекции: самосборка в надмолекулярные структуры на примере жидкокристаллических секторообразных дендронов.



Содержание лекции:

- I. Консервативная самоорганизация в супрамолекулярной химии
 - Термины и определения
 - Движущие силы самоорганизации, примеры систем
 - Биоподобие при создании новых материалов
- II. Самоорганизация жидких кристаллов в мезофазы
 - Форм-фактор молекул
 - Типы мезофаз
- III. Жидкокристаллические секторо- и конусообразные монодендроны «*Percec*-типа» на основе производных галловой и бензолсульфоновой кислот
 - Химическая структура и синтез
 - Структурообразование в мезофазы



I. Консервативная самоорганизация в супрамолекулярной химии

Термины «самоорганизация» и «самосборка» часто используются как синонимы и служат для описания процессов образования сложных супрамолекулярных структур из субъединиц более простого строения за счет нековалентных взаимодействий в закрытых равновесных системах.

В супрамолекулярной химии процессы упорядочения в закрытых системах, протекающие в направлении минимизации энергии Гиббса, называют статической самосборкой (*static self-assembly*) или точной самосборкой (*strict self-assembly*)*.

*Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 8. С. 731–763.



В процессе самосборки ряд беспорядочно организованных в пространстве объектов через некоторое время самостоятельно организуется за счет локальных взаимодействий. Получаемые супрамолекулярные структуры проявляют принципиально другие свойства по сравнению со свойствами тех субъединиц, из которых состоит данный агрегат .

Движущими силами самосборки являются слабые нековалентные взаимодействия, например:

- водородные связи,
- гидрофобные силы,
- силы Ван-дер-Ваальса,
- электростатические, электромагнитные и π - π -взаимодействия^{*,**}.

*Binnemans K. Ionic liquid crystals // Chemical Reviews.2005. V. 105. P. 4148–4204. doi: 10.1021/cr0400919.

**Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. 2nded. London :Academic Press, 1992. 450 p. ISBN-13: 978-0123919274, ISBN-10: 0123919274.



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

Направленное манипулирование межмолекулярными взаимодействиями делает возможной супрамолекулярную инженерию молекулярных ансамблей и полимеров, ведет к развитию супрамолекулярного материаловедения.

Такие ансамбли зачастую имеют свойства “живых” полимеров, способных расти и укорачиваться, перестраивать мотивы, обмениваться компонентами, «самозалечиваться» и реагировать на изменение внешних условий.



Основные преимущества самоорганизации:

- Самоорганизация – параллельный процесс. С уменьшением размеров системы становится все сложнее оперировать ее индивидуальными компонентами, поэтому эта черта весьма важна для практической реализации нанотехнологий. Кроме того, в общем случае параллельные процессы являются более быстрыми по сравнению с серийным производством.
- Самоорганизация на молекулярном уровне позволяет формировать структуры с нанометровой точностью.
- Самоорганизация дает возможность создавать трехмерные структуры, что особенно важно в сравнении с «плоскостной» литографией.
- Самоорганизующиеся системы и их агрегаты весьма чувствительны к небольшим изменениям внешних условий, что чрезвычайно важно при разработке разнообразных сенсоров, сложных систем контроля и управления технологическими процессами, при создании химических реакторов следующего поколения.



Движущей силой самоорганизации является стремление системы к термодинамическому равновесию - равенству химических потенциалов идентичных молекул в различных супрамолекулярных системах. Из равенства химических потенциалов молекул в растворе и в агрегате, состоящем из N единиц, следует

$$\mu = \mu_1^0 + kT \log X_1 = \mu_N^0 + \frac{1}{N} kT \log \left(\frac{X_N}{N} \right)$$

где μ_N^0 - среднее значение свободной энергии взаимодействия, отнесенной к одной молекуле, X_N - концентрация супрамолекулярных агрегатов ($N = 1$, μ_1^0 и X_1 соответствуют изолированным молекулам в растворе)*.

*Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. 2nd ed. London : Academic Press, 1992. 450 p.



Если молекулы в различных агрегатах обладают одинаковой энергией, то формирование надмолекулярных агрегатов невозможно. Поэтому необходимым условием для образования больших стабильных ансамблей является разница в энергии молекулами в агрегате и в растворе – μ_N^0 должен быть меньше химического потенциала изолированной молекулы μ_1^0 .
Монотонное уменьшение с ростом N химического потенциала молекулы в агрегате приводит либо к фазовому разделению – формированию “бесконечно больших” частиц, либо к замыканию границ частицы на себя с образованием везикул, часто наблюдаемых для однокомпонентных липидных бислоев и биологических мембран.



Характерной чертой процесса самоорганизации является наличие минимума (минимумов) функции $\mu_N^0(N)$ - зависимости химического потенциала молекулярного ансамбля от количества частиц в нем. В этом случае формирование агрегатов, содержащих конечное количество структурных элементов, предпочтительно с термодинамической точки зрения. Таким образом, размер и полидисперсность образующихся надмолекулярных структур и, соответственно, многие физические свойства вещества в целом, определяются функцией $\mu_N^0(N)$.



В общем случае, для ансамблей достаточно простой формы,

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \alpha kT / N^p$$

где μ_∞^0 – свободная энергия взаимодействия, отнесенная к одной молекуле, α – положительная константа, зависящая от силы межмолекулярного взаимодействия, а $p < 1$ – число, которое зависит от формы и размерности агрегатов (для плоских дисков, например, $p = 1/2$, для сферических частиц $1/3$).

значение p остается постоянным только для агрегатов, составленных из молекул, образующих супрамолекулярные объекты сравнительно простой формы - жесткие стержни, диски, сферические мицеллы, при этом форма агрегата определяется взаимодействиями между различными частями молекул.



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

Водородные связи играют важную роль в процессах структурообразования многих полимеров, определяя их морфологию и свойства. Сильные диполь-дипольные взаимодействия, обладающие высокой степенью селективности и направленности, необходимы и для создания самоорганизующихся структур, например, линейных супрамолекулярных полимеров.

Из многообразия структур, сконструированных с помощью водородных связей, можно выделить следующие основные группы: супрамолекулярные полимеры, макроциклы и объемные системы-контейнеры, в том числе с координационными ионами металлов.



Супрамолекулярные полимеры - динамеры образуются за счет нековалентных связей между отдельными мономерами или между основной цепью и боковыми заместителями.

Так как сила водородных связей на порядок меньше, чем ковалентные взаимодействия, динамеры представляют собой чрезвычайно чувствительные системы, легко собирающиеся или распадающиеся при изменении условий окружающей среды, динамически изменяющие состав, степень полимеризации, вторичную и третичную структуру и, соответственно, свойства материала*.

*Lehn J.M. // Progress in Polym Sci. V.30. N8-9, PP.814-831.



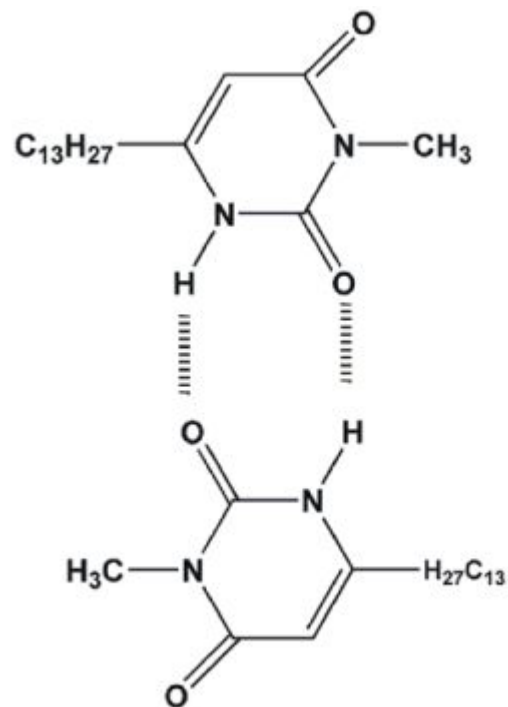
Большинство супрамолекулярных полимеров формируют жидкокристаллические фазы за счет анизотропии образующихся ассоциатов молекул: предпочтительное присоединение двух молекул «голова к хвосту» способствуют образованию протяженных линейных систем*.

*Kotera M., Lehn J.M., Vigneron J.P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P.197-199;
Gulik-Krzywicki T., Fouquey C, Lehn J.M. // Roc. Naf. Acad. Sci. USA. 1993. V.90: PP.163-167;
Kato T. // Macromol. Symp. 1995. V.98. PP.311-326;
Zimmerman N., Moore J., Zimmerman S.C. // Chem. Lnd. 1998. PP.604-610.



Примерами «мономеров» для дизайна супрамолекулярных полимеров являются:

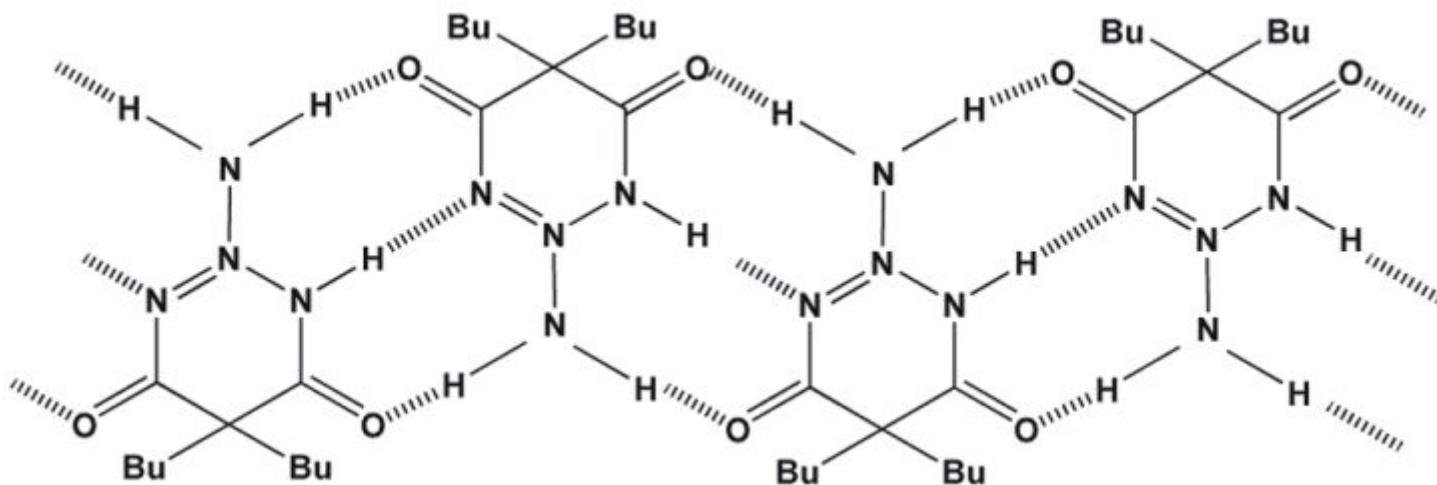
2-акриламидпиридин
(двойная водородная связь)*,



*Steinke J.H.G., Dunkin I.R., Sherrington D. C. // TrAC, Trends Anal. Chem. 1999. V.18. P.159.



4,6-диамин-5-октилпиримидин-2(1H)-он или 2-амин-5,5-дибутилпиримидин-4,6(1H,5H)-дион (тройная водородная связь)*.



*Folmer B.J.B., Cavini E., Sijbesma R.P., Meijer E.W. // Chem. Commun. 1998. P.1847.



Существует много общего в поведении супрамолекулярных и традиционных полимеров. Однако, сравнительно низкая энергия водородных связей приводит к мгновенному установлению равновесной степени полимеризации в динамерах. Роль концевых групп в супрамолекулярной цепи могут играть соединения, обладающие лишь одной функциональной группой, способной образовывать водородные связи. Динамическую природу образующихся структур можно использовать для создания фоточувствительных систем, добавляя в раствор супрамолекулярного полимера «концевые» молекулы, защищенные фотолабильными группами. При облучении раствора ультрафиолетом активация концевых групп приводила к резкому падению его вязкости*.

*Folmer B.J.B., Cavini E., Sijbesma R.P., Meijer E.W. // Chem. Commun. 1998. PP.1847-1848.



Далее рассмотрим другие типы направленных взаимодействий, приводящих к образованию сложных самоорганизующихся структур.

Амфифильные соединения характеризуются наличием в их молекулах как минимум двух частей – растворимой (сольватфильной) и нерастворимой – сольватофобной. Наиболее известные представители этого класса соединений - жирные кислоты и их соли, липиды – молекулы, обладающие двумя гидрофобными и одним гидрофильным окончаниями, и являющиеся основным строительным материалом двуслойных биологических мембран. В природе большинство липидов обладают дипольным моментом или отрицательно заряжены. Жирные кислоты, как насыщенные, так и ненасыщенные, формируют мембраны в твердом или жидком состояниях.



В настоящее время существует целый арсенал искусственных мембранообразующих липидов*, проявляющих широкий спектр физических и химических свойств, в том числе хиральных**, а также содержащих больше двух гидрофобных окончаний***.

Липиды представляют собой частный случай более широкого класса соединений – болаамфифилов, объединяющих в себе одно или два гидрофобных окончания, обычно алкильных, и две полярные концевые группы. Свое название болаамфифилы получили из-за внешнего сходства формулы болаамфифила и известного оружия южноамериканских индейцев «бола» («болас»).

*Kunitake T. // J. Macromol. Sci. Chem. 1979. A. V.13. P.587;
Fendler J.H. Membrane Mimetic Chemistry. Wiley. New York. 1982;
Fuhrhop J.-H., Mathieu // Angew. Chem. 1984. V.96. P.124.

**Marr – Leisy D., Neumann R., Ringsdorf H. // Colloid. Polym. Sci. 1985. V.263. P.791.

***Kunitake T., Kimizuka N., Higashi N., Nakashima N. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V.106. N7. P.1978.

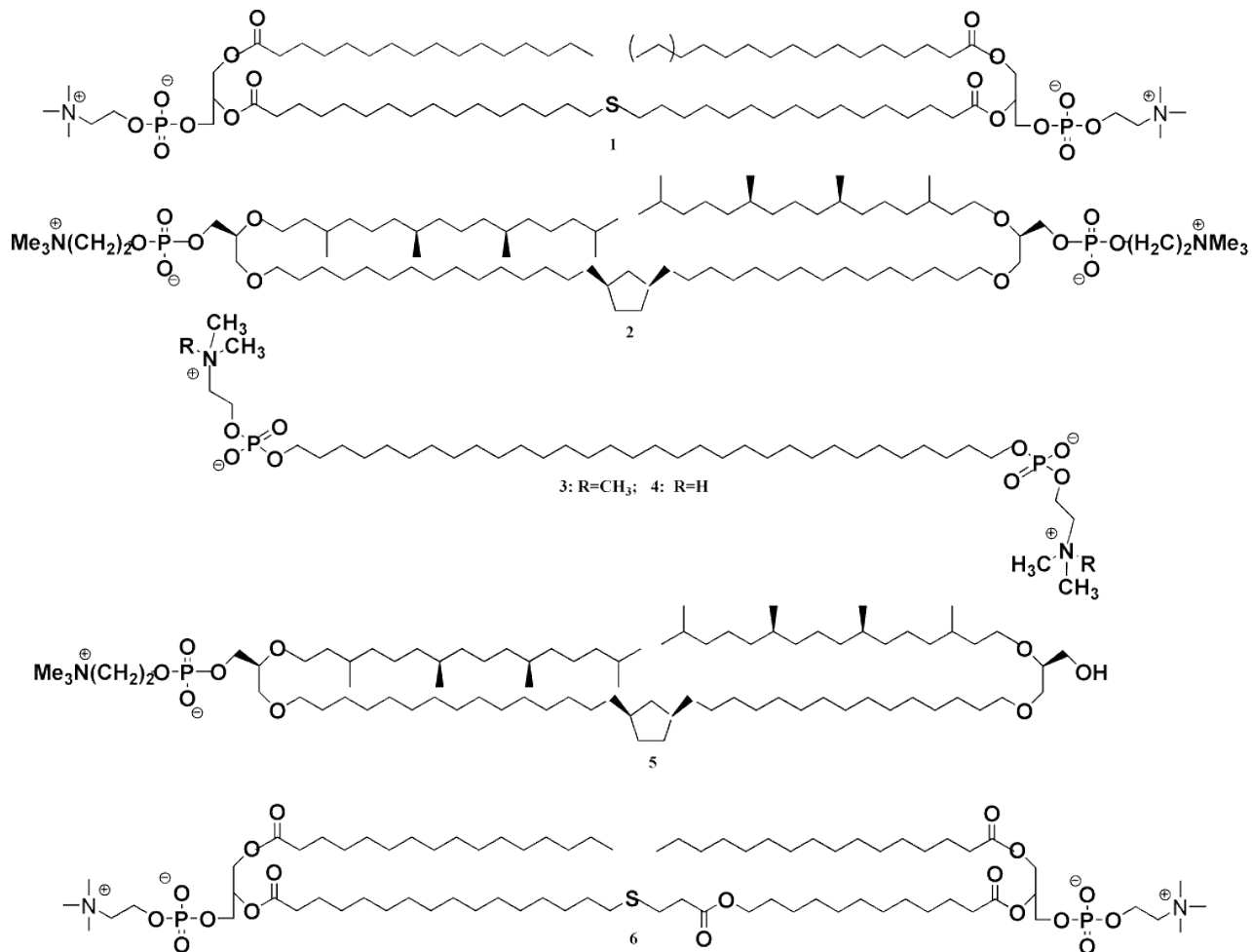


Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1



«болас»
и
Синтетические
симметричные и
несимметричные
фосфолипиды





Для изучения механизма образования липидных нанотрубок особый интерес представляют несимметричные болаамфифилы, которые могут упаковываться антипараллельно, образуя симметричные мембраны, либо параллельно, формируя асимметричные мембраны*. Такие мембраны сворачиваются в липидную трубку**. Огромное характеристическое отношение l/d липидных нанотрубок, образованных болаамфифилами, позволяет использовать их в качестве желирующих агентов водных растворов при исчезающе малых концентрациях. Полученные гели обладают высокой температурной обратимостью, так как в отличие от традиционных полимерных систем, сетка, формирующая гель, образуется благодаря водородным связям между небольшими молекулами, составляющими протяженные фибриллы.

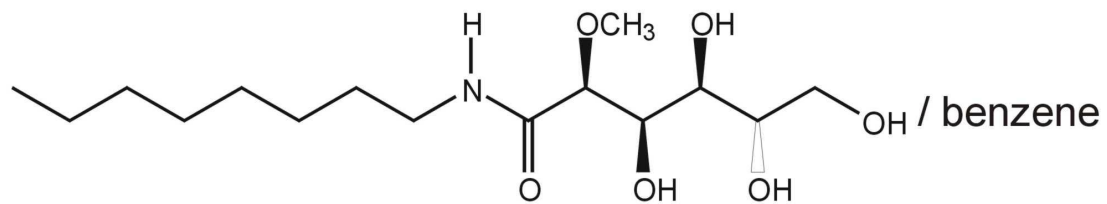
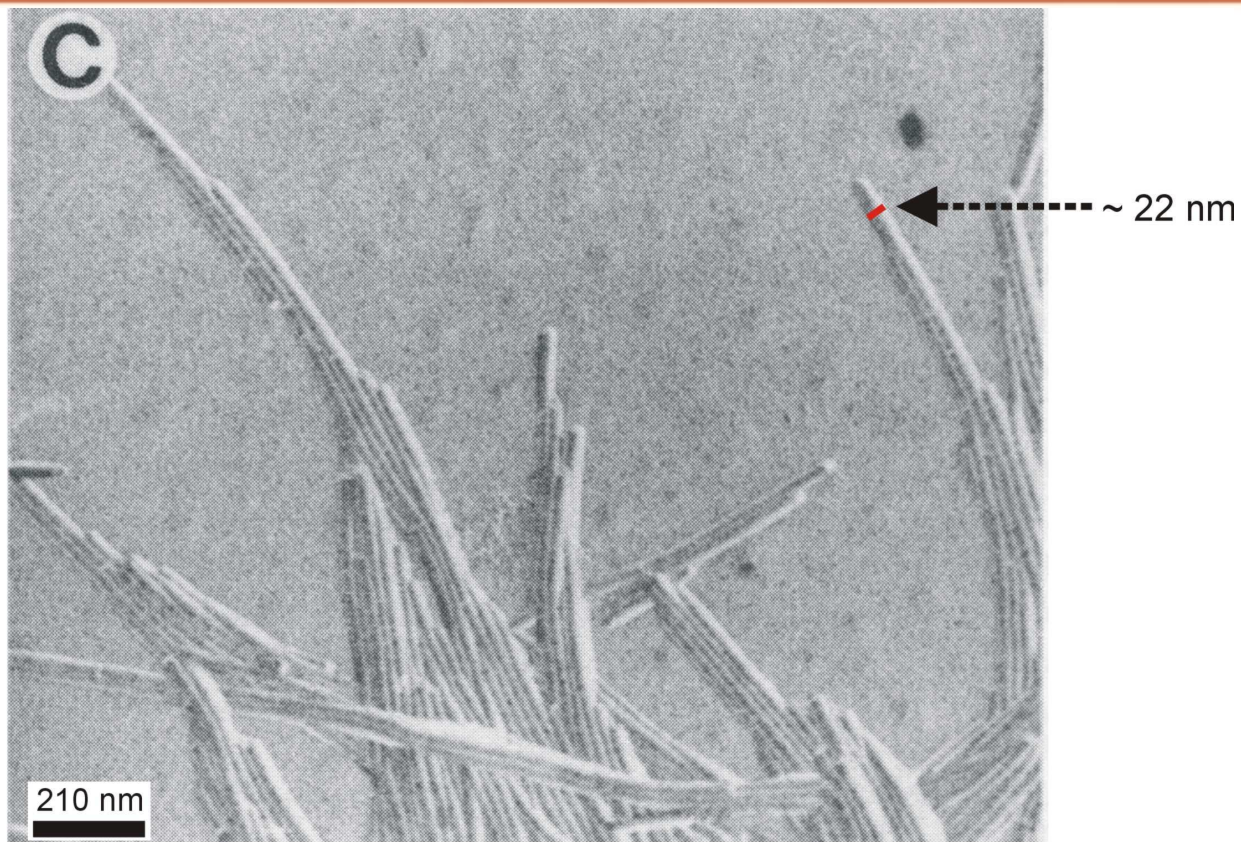
*Masuda M., Shimizu T. // Chem. Commun. 2001. PP.2442–3.

**Masuda M., Shimizu T. // Langmuir. 2004. V.20. N14. PP.5969–77.



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1



R. J. H. Hafkamp, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **64**, 412 (1999)



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

Органические молекулы

Концентрация длин функциональных групп

($d \approx 0.1 - 5 \text{ nm}$)

Вытянутые макромолекулы

($d \approx 0.5 \text{ nm}$)

Шерстяные волокна
 $\approx 15 - 30 \mu\text{m}$

(d)

Фибриллы органических гелей

($d \approx 5 - 100 \text{ nm}$)

Углеродные нанотрубки

($d \approx 1 \text{ nm}$)

Трансатлантический кабель

0

1

2

3

4

5

6

7

$\log(L/D)$



Один из путей разработки супрамолекулярных материалов с новыми свойствами заключается в изучении самоорганизованных биологических объектов, таких как ДНК, белки, в том числе мультисубъединичные ферменты, некоторые вирусы, цитоплазматическая мембрана, липосомы, везикулы*.

Опираясь на самоорганизацию и самораспознавание, можно создавать молекулярные и супрамолекулярные приборы на основе функциональных компонентов (фото-, электро-, ионактивных и т. д.)*.

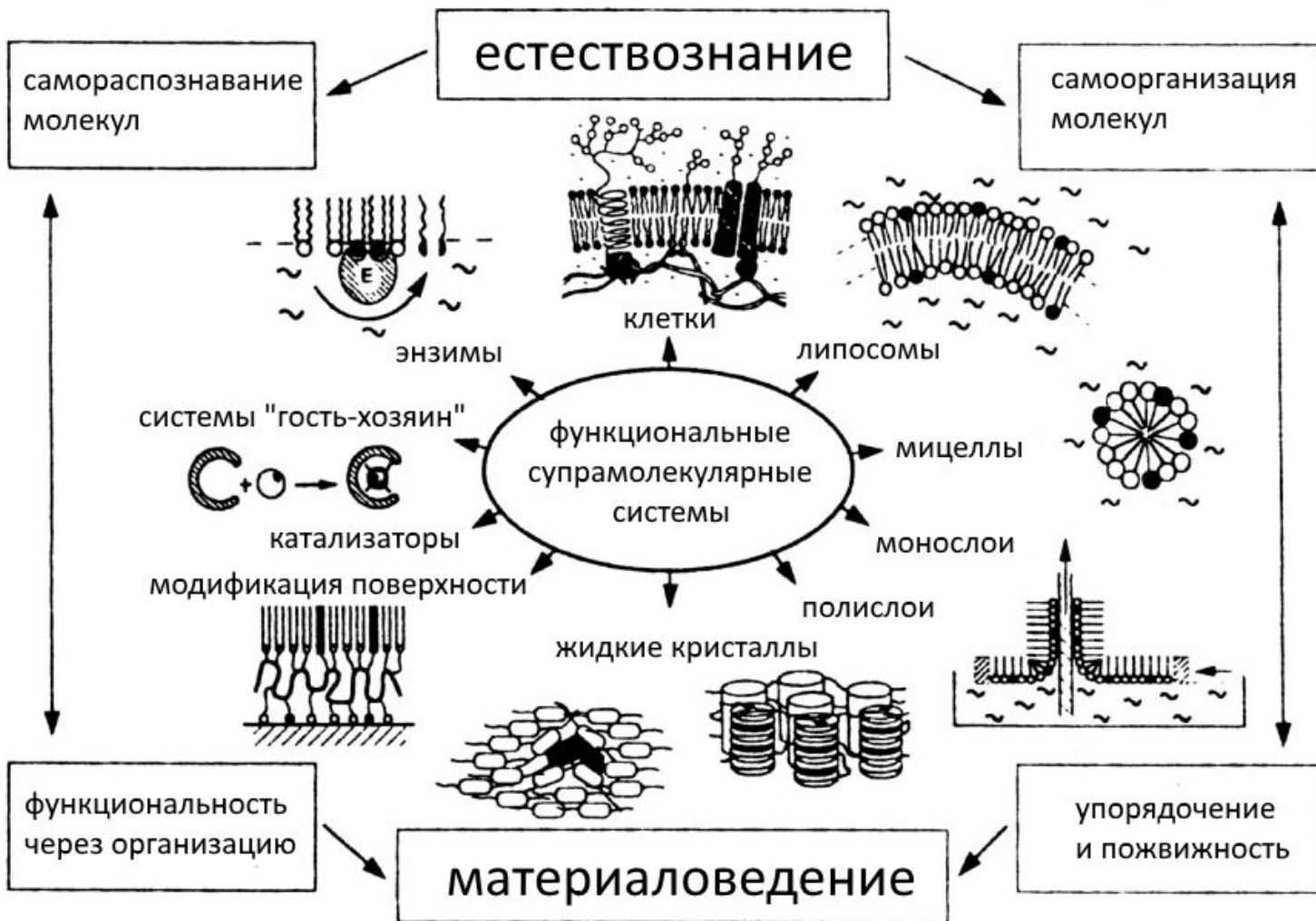
* Mülhaupt R. Bioinspired macromolecular chemistry – paying tribute to the pioneering advances of Hermann Staudinger and Helmut Ringsdorf // *Macromolecular Chemistry and Physics. Special Issue: Bioinspired Macromolecular Chemistry*. 2010. V. 211, No. 2. P. 121–126.

** Lehn J.M. Perspectives in supramolecular chemistry – from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1990. V. 29, No. 11. P. 1304–1319. doi: 10.1002/anie.199013041.



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1



* Mülhaupt R. Bioinspired macromolecular chemistry – paying tribute to the pioneering advances of Hermann Staudinger and Helmut Ringsdorf // Macromolecular Chemistry and Physics. Special Issue: Bioinspired Macromolecular Chemistry. 2010. V. 211, No. 2. P. 121–126.



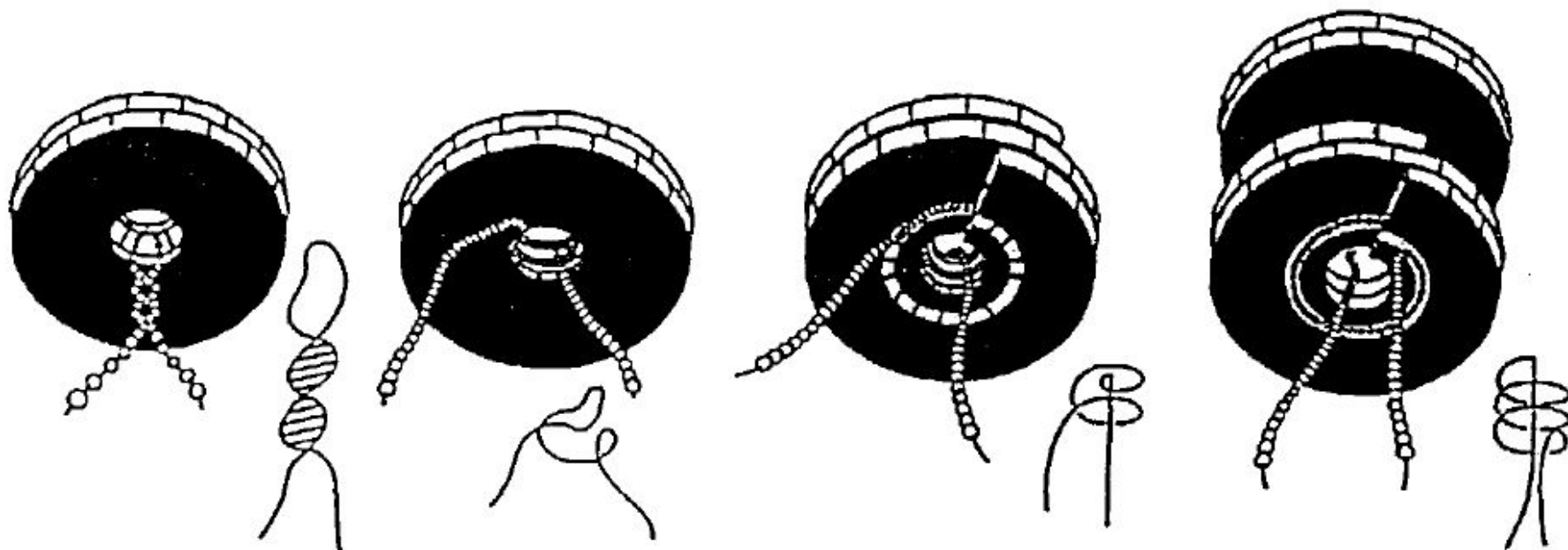
Биоподобные самоорганизующиеся системы были успешно созданы на основе модели структуры вируса табачной мозаики. Он состоит из одной цепи РНК и 2130 идентичных белковых молекул по $16 \frac{1}{3}$ на виток геликоида колонки*.



*Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Chu P., Ungar G. Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular architectures // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 1994. V. 31, No. 11. P. 1719–1758. doi: 10.1080/10601329408545879.



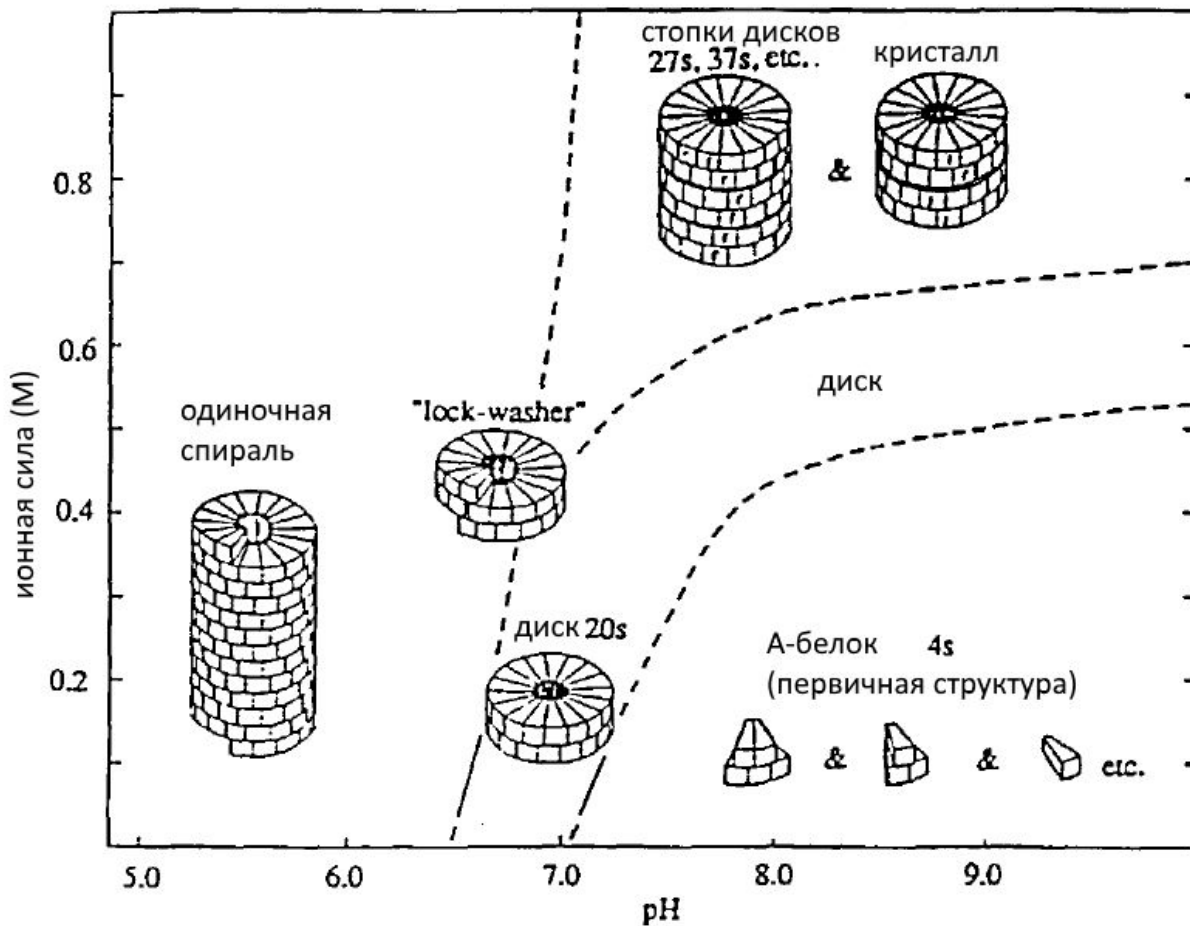
А. Кlug'ом была описана самосборка вируса табачной мозаики по механизму самонуклеации с образованием лиотропной фазы Φ_h . Причем самоорганизация в такую супрамолекулярную структуру в основном определяется секторообразной формой белковых субъединиц



*Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Chu P., Ungar G. Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular architectures // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 1994. V. 31, No. 11. P. 1719–1758. doi: 10.1080/10601329408545879



Зависимость самосборки вируса табачной мозаики от pH



*Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Chu P., Ungar G. Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular architectures // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 1994. V. 31, No. 11. P. 1719–1758. doi: 10.1080/10601329408545879



Вирус табачной мозаики в действии

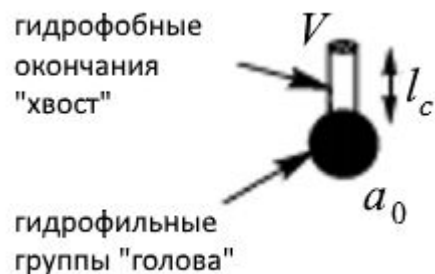
У больных растений вирусы разрушают хлоропласты и пораженные участки листьев становятся бесцветными*



*URL: <http://blgy.ru/biology10p/prokaryote>



Самоорганизация в колонки, аналогичные структуре вируса табачной мозаики, и лиотропные гексагональные жидкокристаллические фазы наблюдается для липидов и других секторо- и конусообразных амфифильных молекул.



Форма амфифильных молекул определяется числом углеводородных окончаний и соотношением гидрофильной и гидрофобной частей.

Тогда критический параметр упаковки молекул в агрегаты рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{V}{a_0 l_c}$$

где V и l_c – объем и длина гидрофобной части, a_0 – площадь гидрофильной части молекулы*.

*Gin D.L., Gu W., Pindzola B.A., Zhou W.-J. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications // Accounts of Chemical Research. 2001.V. 34, No. 12. P. 973–980. doi: 10.1021/ar000140d.



Многообразие форм надмолекулярных объектов определяется прежде всего формой элементарной единицы.

В зависимости от значения ρ формируются сферические, цилиндрические и слоевые структуры, которые при концентрировании самоорганизованной системы образуют кубические, колончатые гексагональные и ламеллярные или взаимно непрерывные (*bicontinuous*) лиотропные мезофазы соответственно*.

*Gin D.L., Gu W., Pindzola B.A., Zhou W.-J. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications // Accounts of Chemical Research. 2001.V. 34, No. 12. P. 973–980. doi: 10.1021/ar000140d.



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

форма и структура молекулы	$\rho = \frac{v}{a_0 l_c}$	содержание воды	структура агрегата		
	"конус"		< 1/3	высокое	
	"усеченый конус"		1/3–1/2	среднее	
	"цилиндр"		-1	среднее	
	"конус"		> 1	низкое	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
	"сектор"			низкое	
	"цилиндр"			среднее	

*Gin D.L., Gu W., Pindzola B.A., Zhou W.-J. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications // Accounts of Chemical Research. 2001.V. 34, No. 12. P. 973–980. doi: 10.1021/ar000140d.



Самоорганизующиеся надмолекулярные системы в мезофазах различной симметрии

При повышении концентрации супрамолекулярных агрегатов в растворе или при переходе к конденсированному состоянию происходит образование сложных трехмерных решеток, в том числе мезофаз различной симметрии. Такие мезофазы характеризуются отсутствием классического трехмерного упорядочения, обусловленным частичной подвижностью элементов. Мезоморфными фазами (мезофазами) называют промежуточные между жидким и кристаллическим состояниями, в которые при определенных условиях (температура, давление, концентрация в растворе) переходят некоторые вещества в результате самоорганизации*.

*Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed., Hoboken : Wiley & Sons, 2004. 500 p.



Движущие силы формирования мезофаз схожи с типичными для самоорганизации: ван-дер-ваальсовы, диполь-дипольные, π - π -взаимодействия, водородные связи и взаимодействия с переносом заряда. Класс веществ, демонстрирующий переход из твердого в жидкое состояние через одну или несколько мезофаз, называют жидкими кристаллами. ЖК в мезоморфных состояниях проявляют как свойство текучести, подобно жидкости, так и имеют частичную упорядоченность молекул, что делает их схожими с кристаллами*,**.

*Binnemans K. Ionic liquid crystals // Chemical Reviews. 2005. V. 105. P. 4148–4204.

**Kumar S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects // Chemical Society Reviews. 2006. V. 35. P. 83–109.



По условиям самоорганизации ЖК могут быть разделены на две большие группы: лиотропные и термотропные. Лиотропные ЖК образуют мезофазы лишь в присутствии подходящего растворителя*. Таким образом, лиотропные мезофазы, которые преимущественно встречаются в биосистемах, всегда представляют из себя смеси двух и более компонентов, в то время как термотропные мезофазы могут быть как много- так и однокомпонентными системами**. Фазовые переходы термотропных ЖК происходит при изменении температуры.

*Kumar S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects // Chemical Society Reviews. 2006. V. 35. P. 83–109.

**Gin D.L., Gu W., Pindzola B.A., Zhou W.-J. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications // Accounts of Chemical Research. 2001. V. 34, V. 12. P. 973–980.



Молекулы большинства термотропных ЖК содержат «жесткие» фрагменты стержнеобразной (calamitic) или секторо- и дискообразной молекулы (discotic) формы*. Обычно выделяют следующие основные классы ЖК: нематические, смектические, холестерические. В зависимости от ориентирования осей (для calamitic) и плоскостей (для discotic) отдельных молекул, агрегатов или фрагментов ЖК полимеров и их упорядоченности между собой образуются мезофазы различной симметрии. При одномерном упорядочении осей или плоскостей – нематические, при двумерном – смектические, при трехмерном – холестерические, кубические и колончатые мезофазы.

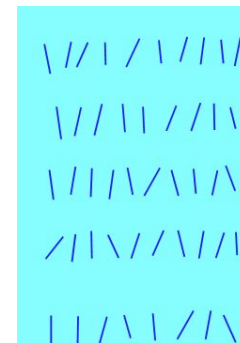
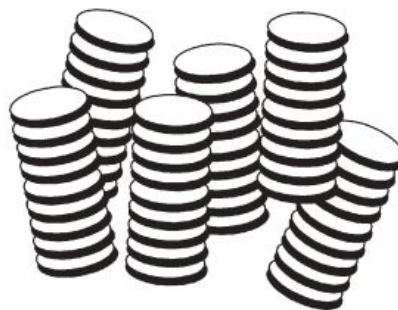
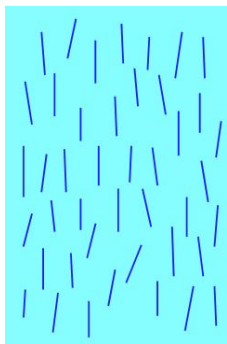
*Kumar S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects // Chemical Society Reviews. 2006. V. 35. P. 83–109.



Схематическая упаковка стержнеобразных, дискообразных молекул, надмолекулярных колончатых и сферических агрегатов в мезофазы

нематическую,

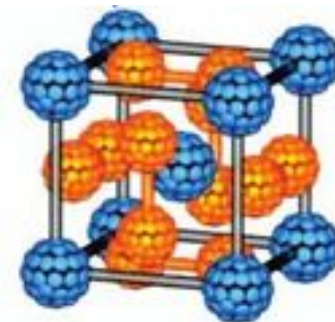
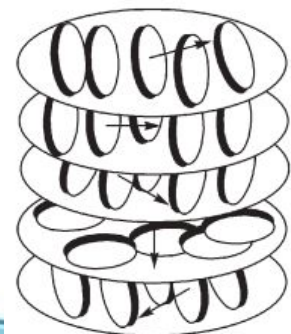
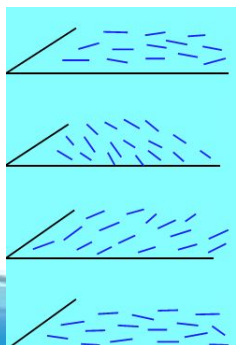
смектическую



холестерическую,

гексагональную
колончатую,

кубическую





В нематической (N) мезофазе оси стержнеобразных молекул преимущественно ориентированы в одном направлении, при этом центры тяжести молекул расположены произвольно, как в жидкостях. Для смектических (Sm) мезофаз дополнительно характерна послойная упорядоченность, то есть центры масс молекул упорядочены послойно, но слои могут перемещаться друг относительно друга подобно двумерной жидкости. Холестерические мезофазы образуются при самоорганизации хиральных молекул в спиралевидные структуры. Фазовые переходы, например, при плавлении, сопровождаются нарушением порядка: двумерноупорядоченная мезофаза Sm переходит в одномерную N, а затем в изотропную жидкость *.

*Chandrasekhar S. Liquid Crystals. 2nd ed. Cambridge : Cambridge University Press, 1992. 460 p.



Кубическую (Sub) ЖК фазу формируют молекулы или агрегаты сферической формы, самоорганизуясь в мезофазу кубической симметрии. Колончатые (Col) мезофазы образуются при самоорганизации стопкой дискообразных или секторообразных молекул. Если при этом образуется двумерная кристаллическая решетка в плоскости, перпендикулярной к этим колонкам, то мезофазу называют колончатой гексагональной (Col_h)*.

Молекулы в форме усеченного сектора могут образовывать колончатую, а в форме усеченного конуса кубическую ЖК фазу. Среди подобных молекул можно выделить дендроны «Percec-типа», поскольку они образуют супрамолекулярные агрегаты в строго стехиометрическом соотношении**.

*Chandrasekhar S. Liquid Crystals. 2nd ed. Cambridge : Cambridge University Press, 1992. 460 p.

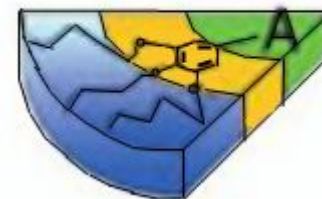
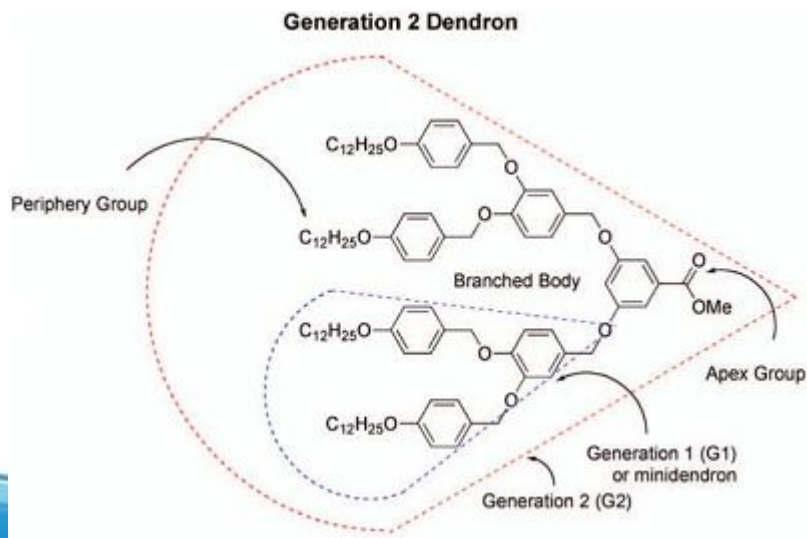
**Tomalia D.A., Christensen J.B., Boas U. Dendrimers, dendrons, and dendritic polymers: discovery, applications, and the future. Cambridge : Cambridge University Press, 2012. 420 p.



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

Ряд секторо- и конусообразных монодендронов на основе производных галловой и бензолсульфоновой кислот был синтезирован научной группой под руководством V. Percec'a. Они собой представляют амфифил, в котором можно выделить три части: гидрофильную функциональную группу (apex group), ароматическую часть, увеличивающуюся с ростом номера генерации монодендронат (branched body), и периферийную часть (periphery group) – алкильные окончания.

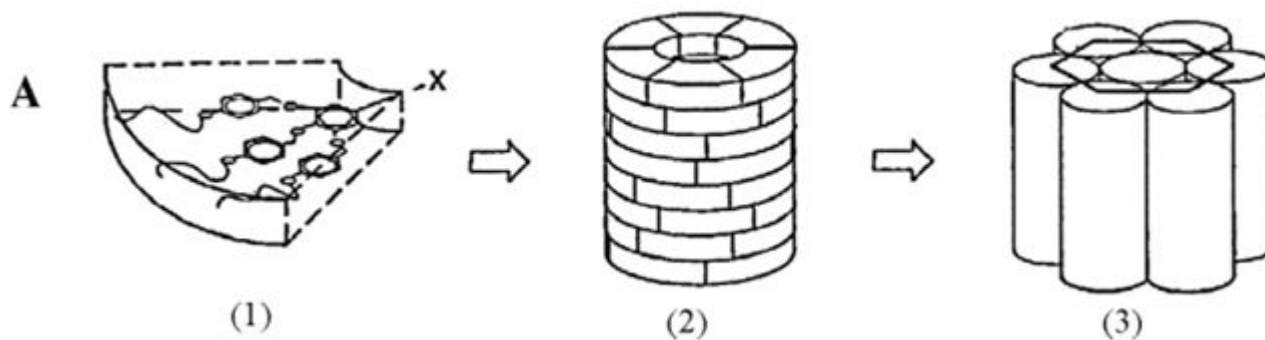




Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

Форму амфифильной молекулы можно регулировать за счет объема гидрофильной группы, а также числа и длины гидрофобных окончаний. Варьируя эти соотношения можно получить молекулы в форме сектора, усеченного сектора, цилиндра, конуса и усеченного конуса. У монодендронов «Perces-типа» второй генерации, содержащих по одному алкилокси радикалу, присоединенному в пара-положении к каждой периферийной бензольной группе, происходит свободное вращение алкильного радикала вокруг эфирной части, и монодендрон имеет форму сектора.

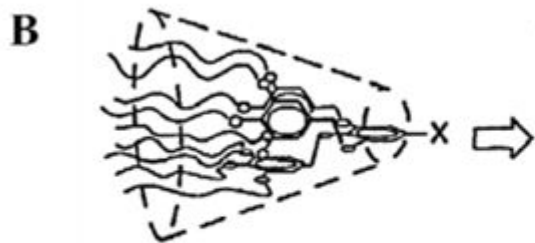




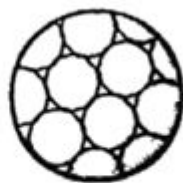
Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

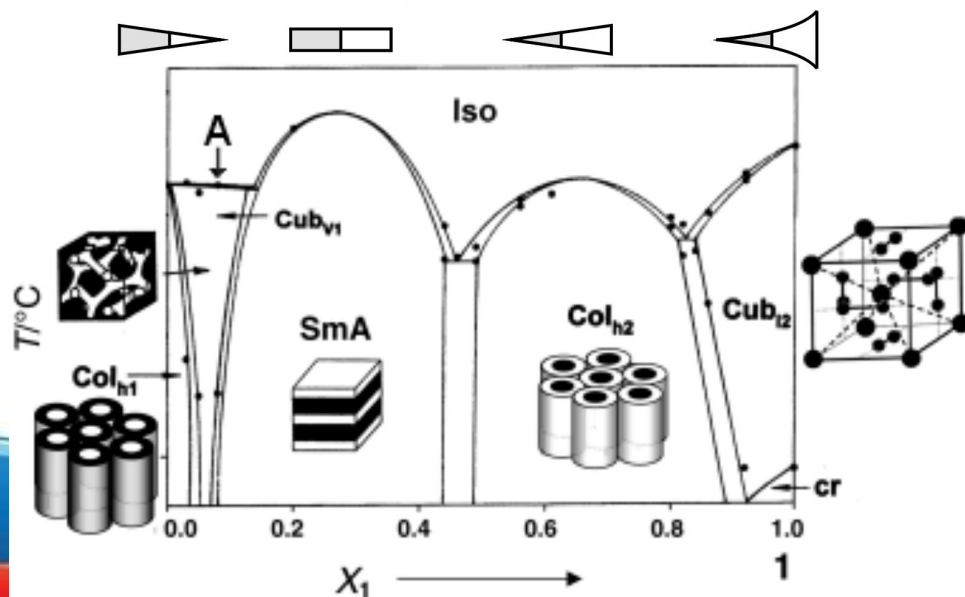
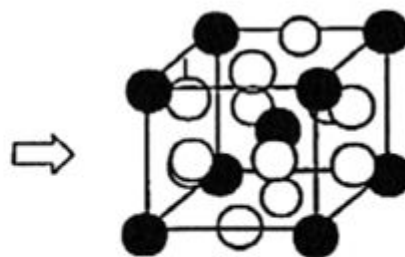
Присоединение трех алкилокси-радикалов в 3,4,5-положения трех периферийных бензольных групп, приводит к расположению двух из них ортогонально к третьей, что ограничивает вращения алкильных окончаний вокруг эфирных связей, тем самым мономер «Persectip» приобретает форму конуса.



(4)



(5)



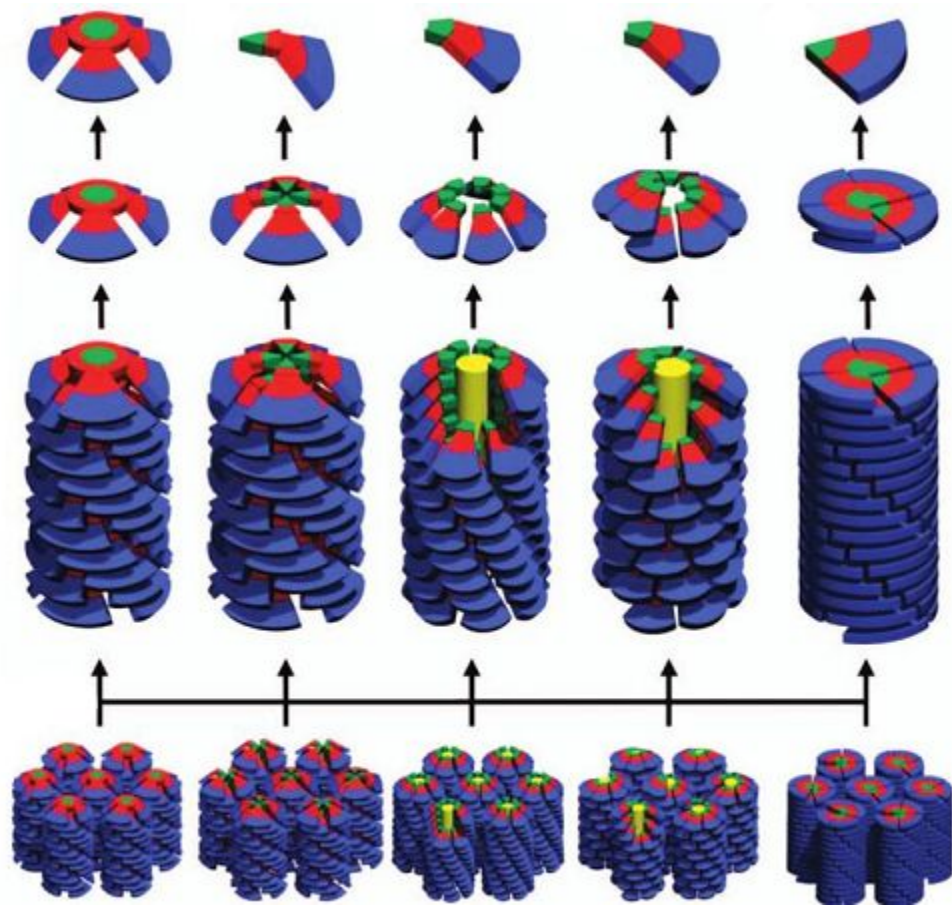


Кроме того, возможны модификации плоского секторообразного монодендрона за счет изгиба вершины монодендрона по отношению к ароматической и периферийной частям молекулы. В результате помимо кубической и колончатой, для дендронов «Percec-типа» возможно образование пирамидальных и геликоидных мезофаз.



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

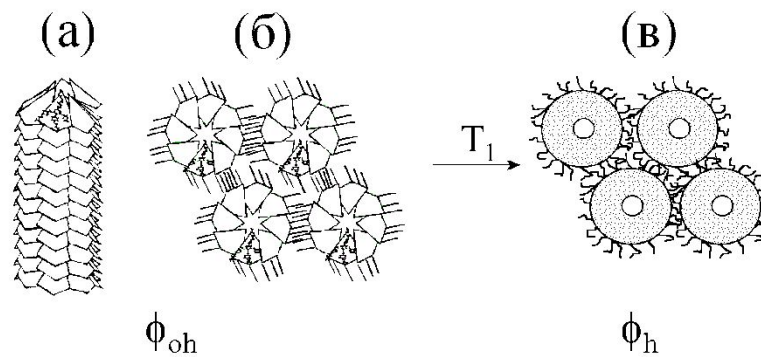
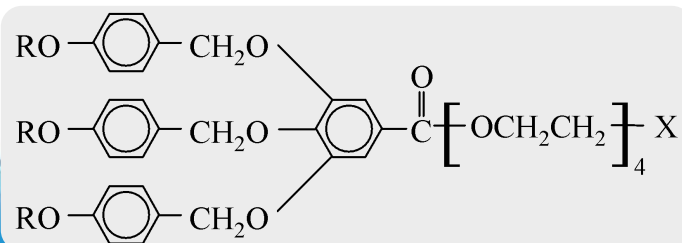




Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

Большинство производных галловой кислоты образуют надмолекулярные колончатые структуры диаметром несколько нанометров и характеризуются наличием двух “фазовых” состояний: при температуре ниже первого фазового перехода они обладают трехмерным порядком, которое, однако, не является классическим упорядочением дальнего порядка. Отдельные колонны, состоящие из взаимодействующих жестких мезогенных групп, наклоненных под углом 40 - 50° к оси цилиндра, организованы в двумерную гексагональную решетку. Корреляция порядка между соседними цилиндрами отсутствует, а внутри колонны упорядочение определяется специфическим взаимодействием между мезогенными группами и матрицей алифатических окончаний; таким образом исследованные соединения образуют упорядоченную спиральную колончатую фазу.

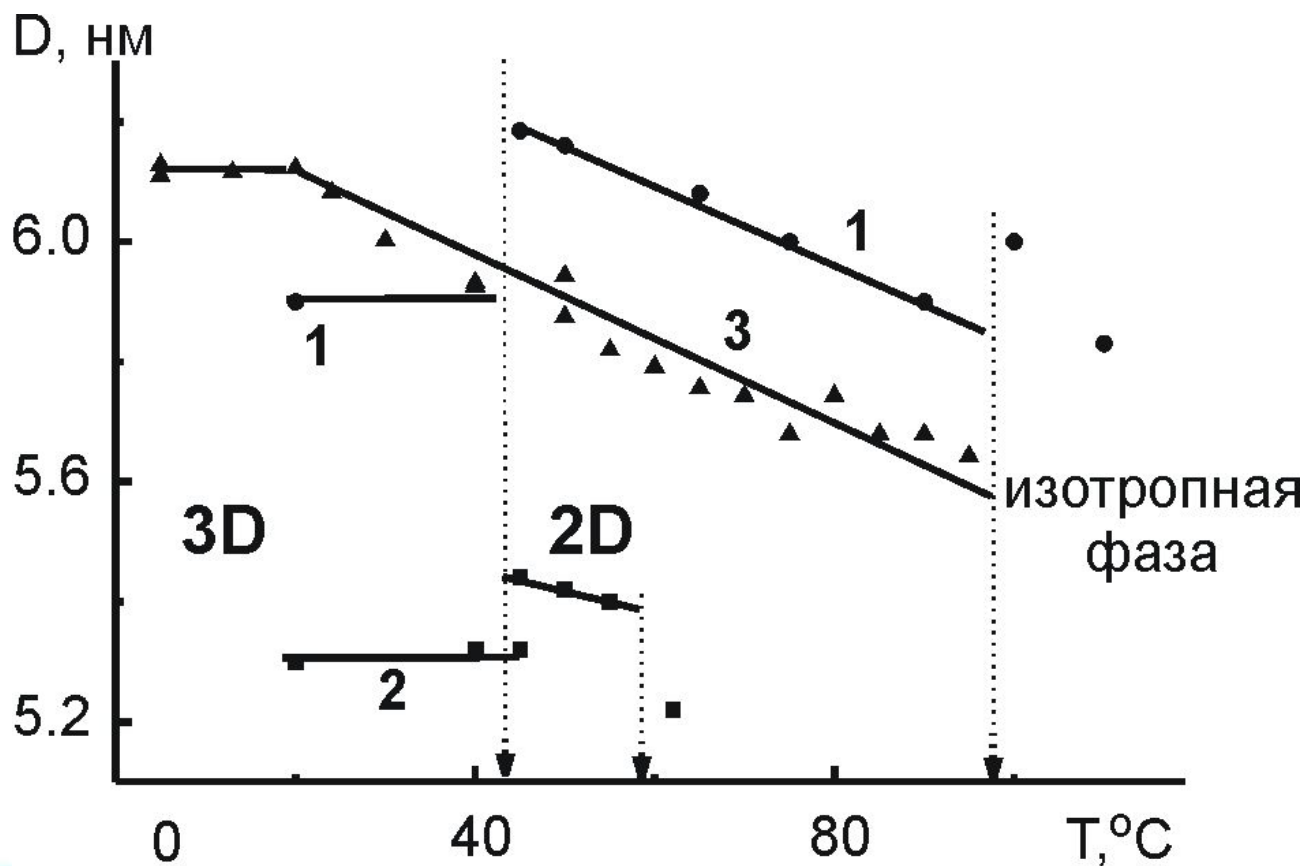




При температуре первого перехода упорядоченные алифатические окончания становятся подвижными, обеспечивая в свою очередь подвижность мезогенных групп, что приводит к их взаимному разупорядочению и нарушению периодичности вдоль оси цилиндра. Гексагональная упаковка колонн сохраняется. Такой переход является кооперативным процессом, включающим последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп. Температура перехода из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу в полиметакрилатах с объемными боковыми заместителями и их макрономерами определяется структурой и длиной алкильных окончаний: чем длиннее окончания, тем выше температура перехода порядок-беспорядок.



Температурная зависимость параметра гексагональной решетки





Нагревание вещества в неупорядоченной колончатой фазе сопровождается существенным уменьшением диаметра цилиндров. Значительный отрицательный коэффициент теплового “расширения” является необычным фактом и может быть объяснен раскручиванием полимерной цепи в колонне при нагревании и потерей ею спиральной конформации, что приводит к удлинению цилиндров в направлении оси цепи. Это находит свое отражение и в значительном макроскопическом удлинении образцов. Например, удлинение на 30 % при нагревании от комнатной температуры до 90°C. Второй фазовый переход, изотропизация образцов, происходит при одном и том же критическом размере колонн во всех исследованных соединениях. Устойчивость цилиндра определяется, с одной стороны, жесткостью ковалентной связи в полимерной цепи, а с другой - силами поверхностного натяжения на его границе, т.е., как было предположено выше, взаимодействием между ароматическими мезогенными группами и парафиновой матрицей алкильных окончаний*.

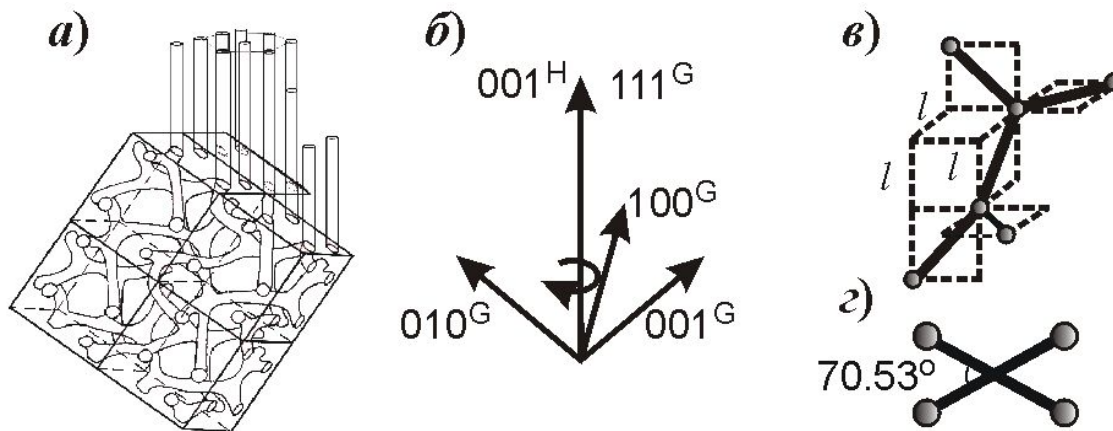
*Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percs V., Kwon Y.K., Cho J.D. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т.43. №1. С.40-52.



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

Температурные исследования показали, что при температурах, близких к температуре изотропизации, в ориентированных образцах этого соединения наблюдается переход от неупорядоченной колончатой фазы к кубической биконтинуальной фазе симметрии, состоящей из системы непрерывных взаимопроникающих трубок. Ее базовой единицей является соединение двух триподов, плоскости которых развернуты друг относительно друга на 70.53° .

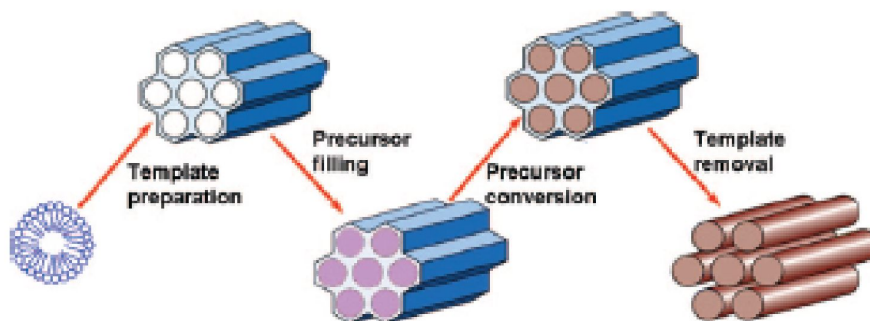




Отметим, что переход из одного упорядоченного состояния в другое часто имеет локальный характер и не сопровождается существенным переносом вещества. При этом кристаллографические элементы одной решетки переходят в кристаллографические элементы другой. Такие переходы связаны эпитаксиальными соотношениями. Близость межплоскостных расстояний d_{10} исходной гексагональной и d_{211} кубической решеток, а также наличие в образце с – осевой текстуры с выделенным направлением вдоль оси вытяжки приводит к эпитаксиальным соотношениям при переходе между фазами: направление осей цилиндров в колончатой фазе совпадает с направлением (111) в гироидной решетке.



еще один интересный класс соединений, полученных при помощи самоорганизации – нанопористые материалы. После получения двумерно или трехмерно упорядоченной матрицы, организованной органическими молекулами, материал подвергается термоокислительной деструкции, минерализации, карбонизации, и, при необходимости, сшивке сохранившегося остова. В результате формируется материал, содержащий упорядоченные поры, размеры, форму и топологию которых можно регулировать на стадии формирования самоорганизующейся архитектуры*.



*Corma A. // Chem. Rev. 1997. V.97. P.2373.

Ying J.Y., Mehnert C.P., Wong M.S. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999. V.38. N1. P.56.

Davis M.E. // Nature. 2002. V.417. P.813.

Wan Y., Zhao D.Y. // Chem. Rev. 2007. V.107. P.2821.



Заключение

Поскольку основной принцип самоорганизации заключается во взаимном упорядочении элементов под действием слабых нековалентных взаимодействий, энергия которых не очень сильно превышает энергию теплового движения, это делает самоорганизующиеся объекты чрезвычайно чувствительными к различным внешним воздействиям и позволяет исследователям и инженерам аккуратно управлять структурой материала. Например, самоорганизация под действием внешнего электрического поля позволяет ориентировать на поверхности субстрата нанопроводящие каналы. Электрическое поле использовали также для контроля ориентации структуры в пленках блок-сополимеров*.

*Smith P.A., Nordquist C.D., Jackson T.N., Mayer T.S., Martin B.R., Mbindyo J., Mallouk T.E. Appl. Phys. Lett. 2000. V.77. PP. 1399–1401.
Thurn-Albrecht T., DeRouchey J., Russell T.P., Jaeger H.M. // Macromolecules. 2000. V.33. N9. PP.3250–3253.



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

Таким образом, в настоящее время существует возможность осуществлять тонкую настройку параметров молекулы (форма, отношение объемных долей частей, обладающих различными свойствами, позиционирование функциональных групп и т.д.), что позволяет создавать хорошо охарактеризованные материалы, обладающие предсказуемой надмолекулярной структурой и свойствами. Их уникальные свойства, в том числе высокая чувствительность к изменению внешних условий, делают такие соединения чрезвычайно интересными с точки зрения их применения в различных областях производства. Однако для выхода синтезированных соединений в стадию коммерческого производства необходимо решить несколько важных практических задач, среди которых, в первую очередь можно выделить необходимость масштабирования производства материала и самое главное обеспечение его коммерческой привлекательности.



Высокомолекулярные соединения и супрамолекулярные структуры

Лекция 1

Благодарю за внимание!