

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

Курсовая работа на тему:

**Фазовое поведения и фотооптические свойства
жидкокристаллического дендримера первой генерации с азобензольными
концевыми группами**

*студента 1XX группы
XXXXXX XXXXX XXXX*

Научные руководители:

*к.х.н. XXXXX X.X. старший преподаватель
к.х.н. XXXXX X.X. XXXXX X.X.*

Преподаватели:

доцент XXXXX X.X.

Москва – 2000

Содержание:

Введение.....	2
Литературный обзор	
Жидкие кристаллы и их особенности их фазового поведения....	4
Основные сведения о дендримерах.....	5
Основы фотохимии азосоединений.....	9
Постановка задачи.....	10
Экспериментальная часть.....	12
Обсуждение результатов.....	14
Выводы.....	19
Литература.....	20

ВВЕДЕНИЕ

Ñðààè áíèøíáí ðàçííáðàçèÿ ðàçèè-íóð èèàññíá æèàèíèðèñòàèèè-àñèèð (ÆÊ) ñíààèíáíèè ñííáíúé èíòáðáñ ððááñòààèÿðò ÆÊ ááíáðèíáðú. Каждая молекула может быть представлена в виде сферы, а ðáíòðá íàðíàèòñÿ àòíí èèè áðòíà àòííá, íò èíòíðóð ðòðíàÿò "ááòàè", èíòíðúá, в свою очередь, своюñàèè ñíáòò ñííáíèðàòíí ááòàèèòñÿ. Áèáñíáàðÿ íáíáí-ííè ñòðòèèòðá ÿèèð ñíèáèèè, ááòáñòáí ðíÿÿèÿò ñíáèèèè-íúá ñáíèñòáá, ðàèèá èàè áííáèøíá èçíáíáíèá áÿçèíòè, íèòííòè, ðáñòáíðèííòè è áð. Íò ñíèáèèèÿðííè íàññú (íííáðà ááíèðàèèè) ááíáðèíáðà [1]. Êðíá òíáí, ñèááòáò ðíáèèèòó, -òí íííèá ñáíèñòáá, á -áñòííòè, ðáííáðàòðòðá ñòàèèíááíèÿ è áðòáèá, á ñòóáñòááííè ñòáíáíè çáàèñÿò ðò ðèèè-áñèèè ðèèðíèú èííòááòð áðòí, ðáñííèíááðóèòñÿ íà ñíááðòííòè ñíèáèèè ááíáðèíáðà.

Ñòóáñòááííúé èíòáðáñ ððááñòààèÿðò ÆÊ ááíáðèíáðú, è á -áñòííòè, ááíáðèíáðú ñ èííòááíèè íàçíááííúè áðòíáè. Ñòðíáíèá ðàèèð ñíèáèèè ñæíí ððááñòáàèèòó á àèáá ñòáðú, áíóòðáíÿÿ -áñòó èíòíðíè ñííòíèò èç íáíáçíááííúò áèíèíá, à íáðòáíÿÿ ñíááðòííòó íáðàçíáíá íàçíááííúè ððááíáíòáè (ðèñ. 1). Íáíáíá íèèðíáòáðíáííá "ñòðíáíèá" ñíèáèèè áíèæíí ððááñòááèÿòó ñèáíííòó ðàèèð ñèñòáí è íèèðíòàçííò ðàçáèáíèð, ñáíáí òííó, èàè ñèèííú è íáðàçíááíèð ðàçèè-ííáí ðíáà íàçííðòíúò ñòðòèèòð. Поэтому èçò-áíèá ñòðòèèòðííè ððááíèçàèèè ááíáðèíáðíá, ñííòðíáííúò èç ðàçííðíáíúò áèíèíá, -áñòó èíòíðóð ñíííáíá è ðíðíèðíááíèð ÆÊ ðàçú, íáñííáíí, ððááñòáàèÿÿò ñíáíè ñáííòóÿðàèííúé íáò-íúé èíòáðáñ èàè ñ òí-èè çðáíèÿ èð ñíèáèèèÿðííè, ðàè è íáííèáèèèÿðííè ñòðòèèòóè.

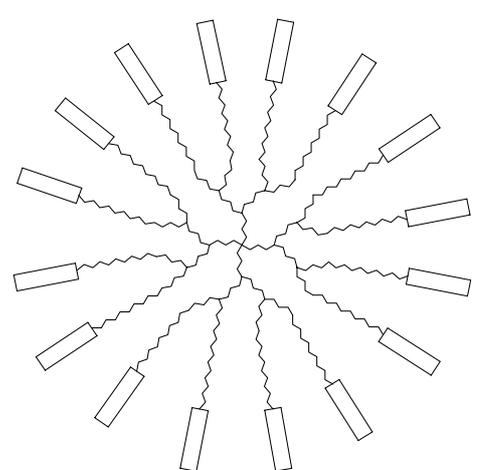


Рис. 1 Схематическое изображение дендримера с концевыми мезогенными группами.

Òàèèá ñíààèíáíèÿ ñí ñáíáíò ñòðíáíèð íáñíèíáðò áðááíáíáðàçíúá ÆÊ ñíèèíáðú. Íáíáèí, ÆÊ ááíáðèíáðú, ñí ñðááèáíèð, ÿàèÿðòñÿ ñííáèñíáðñíúè èíàèèèòáèøííúè ñíáàèíáíèÿíè, á ðèèè-èè ðò áðááíáíáðàçíúò ÆÊ ñíèèíáðíá, èíòíðúá, èàè ððáàèèí, ñíèèèñíáðñíú. Êçááñòí, -òí èáæáíè èç ñòðòèèòðíúò ÿèáíáííá, ñíñòáàèÿðóèð íàèðííèáèèè áðááíáíáðàçííáí ÆÊ ñíèèíáðà, - ñííáíáÿ òáíú, ñíáèñáð, íàçíááíáÿ áðòíá - áííèò ñáíè àèèáá á ðàèèçàèèð ÆÊ ñííòóÿíèÿ. Áíáèíáè-íúá ððááíáíòó ÆÊ ááíáðèíáðíá (áíáñòí ñííáííè òáíè áñòòíáòò ÿáðí ááíáðèíáðà) ðàè æá àèèÿðò íà ÆÊ ñáíèñòáá ááòáñòáá [2].

Êçò-áíèá ñáíèñòáá ááíáðèíáðíá ñ èííòááíèè íàçíááííúè áðòíáè ððááñòáàèÿÿò íáò-íúé èíòáðáñ ñ òí-èè çðáíèÿ èçò-áíèÿ èð ñáíèñòáá á çáàèñèííòè ðòñòòèèòðú, à ðàèèá ððáèèè-áñèèè èíòáðáñ, ñííèíèèèè ááíáÿ ñòðòèèòðá ñíèáèèè ðèèðúááò ððñíáèèèáú æÿ èñíèèçíááíèÿ ðàèèð ñíáàèíáíèè á èà-áñòáá àèèèáíúò ñíèèèèèèèííá ñíèèíáðíá, à ðàèèá ñíçááíèÿ íà èð ñííáíá ñíèáèèèèèèè ðíáíáðáí è

ίίñèòǎēǎé ēǎēàðñòǎǎííúð ðǎǎǎðàòíǎ. Íñíáúǎ ñǎíéñòǎǎ íñóò ðèǎǎǎǎòù ǎǎǎǎðèíǎðǎì ðǎçèè-íúǎ
óíéòèíǎēüíúǎ ððóπú, ǎèóèð-ǎííúǎ ǎ ññòǎǎ ǎǎǎǎðèíǎðǎ. Íǎðèíǎð, ǎèèð-ǎíéǎ ǎ ñèǎéóéü ǎǎǎǎðèíǎðíǎ
óíòíððííúð (íǎðèíǎð, ǎçíǎǎíçíēüíúð) ððóπ ðóλìíí ðóλìíí ðóλìíí ðóλìíí ðóλìíí ðóλìíí ðóλìíí ðóλìíí ðóλìíí
Èçó-ǎíèð ñǎíéñòǎ íǎííǎí èç òǎèèð óíòíðèè-ǎñèè ǎèòèǎíúð ǎǎǎǎðèíǎðíǎ ññǎýùǎíǎ ǎǎíǎý ðǎǎíòǎ.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Жидкие кристаллы и особенности их фазового поведения

Жидкие кристаллы (ЖК) - это довольно необычное состояние вещества, в котором оно обладает как свойствами жидкости (текучестью), так и твердого кристалла (анизотропией свойств). По степени молекулярной упорядоченности ЖК занимают промежуточное положение между твердыми кристаллами, где существует трехмерный координационный дальний порядок, и жидкостями, в которых такой порядок отсутствует. Поэтому ЖК-состояние часто называют мезоморфным или мезофазой [3]. ЖК термодинамически устойчивы в интервале температур между температурой плавления, где твердый кристалл переходит в мезофазу, и температурой просветления, когда вещество переходит в изотропную жидкость. Это касается термотропных ЖК.

Вообще ЖК фазу преимущественно склонны проявлять вещества с молекулами удлиненной формы (каламитики) или дискообразной (дискотики) бывают также молекулы в форме пластинок (санидики). Основное требование к молекулам: их жесткость и относительно большое отношение длины к толщине [4]. Такое строение молекул и обеспечивает тенденцию к расположению молекул особым образом так, что вещество проявляет ЖК фазу.

В зависимости от характера расположения молекул относительно друг друга, различают три основных класса структур термотропных жидких кристаллов: смектики, нематики и холестерики.

Наиболее простым классом ЖК пожалуй являются нематики (Рис.2). У них все молекулы располагаются преимущественно параллельно, однако расположение центров масс в объеме вещества хаотично. Таким образом дальний порядок наблюдается только по отношению к ориентации молекул. Направление преимущественной ориентации осей молекул принято называть директором.

Смектический класс ЖК (Рис.2) ближе всего к истинным кристаллическим телам.

Центры масс молекул подвижны только в двух измерениях (в смектической плоскости). Директор молекул может быть как перпендикулярен смектической плоскости (SmA), так и наклонен к ней под некоторым углом (SmC). Также может существовать порядок и в упаковке молекул внутри смектической плоскости (склонность к образованию шестиугольников молекулами смектики B) [5].

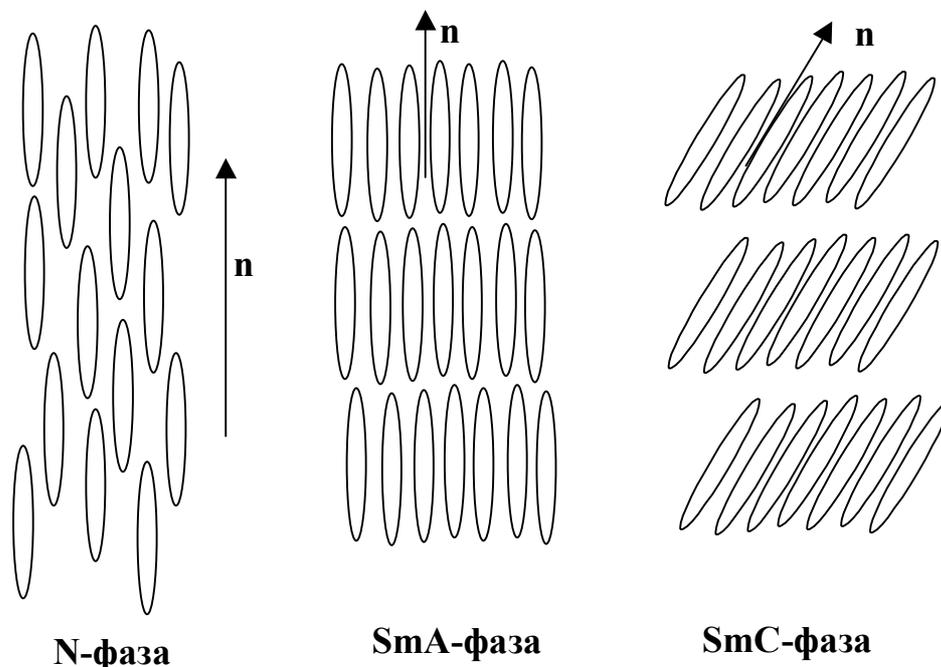


Рис.2 Расположение молекул в нематической и смектической фазе.

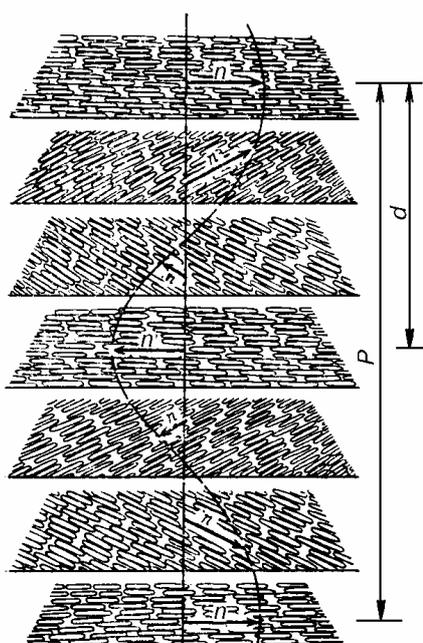


Рис.3 Схематическое изображение холестерической ЖК фазы.

Пожалуй наиболее сложный тип упаковки в ЖК - это холестерический (Рис.3). Вещества, образующие холестерическую мезофазу характеризуются наличием асимметрического атома в их молекулах. На больших расстояниях наблюдается спиральное закручивание директора при переходе от одного слоя молекул, в котором лежит директор, к другому.

Холестерики во многом подобны нематикам. Они образуются также при добавлении небольших количеств (1-2 мол%) хиральных соединений к нематикам.

Периодическая спиральная структура холестериков определяет их уникальную особенность - селективно отражать свет, цвет

которого определяется шагом спирали холестерика. В зависимости от величины шага спирали, определяемой их химической структурой вещества и рядом внешних факторов, максимум длинны волны отражаемого света может располагаться в видимой, ИК- или УФ-областях света, что определяет широкое использование оптических свойств холестериков [4].

Важно отметить, что под воздействием сравнительно небольших внешних полей вещества могут переходить из одной фазы в другую. Так в ЖК-индикаторах под воздействием электрического поля происходит переориентация молекул из твист-

конфигурации в обычный нематик, где направление директора одинаково. Увеличение шага спирали холестерика при нагревании используется в ЖК тепловизорах [6].

2. Основные сведения о дендримерах

Дендримеры (от английского "dendritic" - ветвящийся, древовидный) - это относительно новый класс химических соединений, отличительной особенностью которых является сверхразветвленное строение их молекул.

Если схематически представить молекулу дендримера в виде двумерной проекции, то в ней можно выделить **центр ветвления** и отходящие от него "ветви". количество последних зависит от **функциональности центра ветвления** (N_C), обычно равна 1, 2, 3 или 4. Собственно дендримером называются дендритные молекулы с $N_C \geq 2$. В случае, когда $N_C = 1$ молекулы называются монодендронами.

Разветвленность каждой ветви зависит от **функциональности повторяющегося звена** (N_B), обычно равна 2, 3. Для примера на Рис.4 представлен дендример с $N_C = 4$ и $N_B = 2$.

Если относительно центра провести окружности, то можно увидеть, что точки ветвления ввиду симметричности молекулы попадут на окружность. Максимальное число таких окружностей называется **номером генерации** (G) данного дендримера [7].

Понятно, что число концевых групп в молекуле дендримера на каждой генерации растет в геометрической прогрессии. в то же время размер молекулы, а следовательно, и "поверхность", доступная для размещения концевых групп на каждой генерации увеличивается в квадратичной зависимости. Это приводит к тому что плотность упаковки поверхностных групп растет от меньших генераций к большим. В следствие этого изменяются форма и жесткость молекул дендримеров от рыхлых структур до жестких шаров [8]. Однако такой процесс не может продолжаться сколь угодно долго. Наступает момент, когда все концевые группы уже не смогут разместиться на поверхности сферы, занимаемой молекулой, поскольку плотность упаковки превысила бы 1. В результате регулярный рост макромолекулы прекращается, однако дальнейший нерегулярный рост такой шарообразной молекулы вполне возможен.

Таким образом возникает **предельное число генераций**, вплоть до которого возможно формирование молекул дендримеров регулярного строения.

В силу специфичной структуры дендримеры проявляют особые свойства.

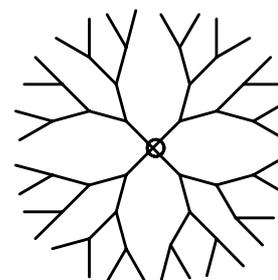


Рис. 4. Схематическое изображение дендритной макромолекулы третьей генерации ($N_B = 2$, $N_C = 4$).

Хорошо известно, что для классических линейных полимеров, таких, как например полистирол, с возрастанием молекулярной массы вязкость резко увеличивается в соответствии с уравнением Марка-Куна-Хаунвинка $[\eta]=KM^\alpha$, где $[\eta]$ - характеристическая вязкость полимера, M - средневесовая молекулярная масса, а K и α - константы для данного полимера. Дендримеры не подчиняются этому соотношению после достижения определенной молекулярной массы. В случае полиэфирных дендримеров после достижения молекулярной массы порядка 5000 дальнейшее её увеличение приводит к уменьшению характеристической вязкости, как показано для полиэфирного тридендрона на Рис. 5. Это явление обуславливается переходом от рыхлой к глобулярной структуре при переходе от третьей генерации к четвертой [9].

Рис.5

В работе [10] на примере дендритных полиорганосилаксанов показано, что максимум имеется не только на кривой зависимости вязкости, но также и плотности и показателя преломления от номера генерации. Причем все эти максимумы для данных систем приходятся на одну и ту же генерацию.

Особый интерес представляют жидкокристаллические дендримеры. Это новый класс ЖК соединений, отличительной особенностью которых является сверхразветвленное строение их молекул. ЖК-мезофаза может проявляться за счет микрофазового разделения на уровне одной макромолекулы (ЖК дендримеры без мезогенных групп, но может образоваться мезофаза за счет микрофазового разделения, например, гидрофильной и гидрофобной частей дендритных молекул, как в лиотропных жидких кристаллах), либо за счет взаимодействия мезогенных групп (ЖК дендримеры с мезогенными группами). В

последних мезогенные группы могут входить в состав разветвлений во всем объеме макромолекулы или находиться на периферии дендритной молекулы (дендримеры с концевыми мезогенными группами). Отдельную группу представляют молекулы, называемые "дендромезогенами", где каждая молекула может рассматриваться в качестве одной мезогенной группы [11].

Особое внимание уделим ЖК дендримерам с концевыми мезогенными группами, особенно карбосилановым и азобензолсодержащим дендримерам, поскольку изучению именно этого класса соединений посвящена данная работа.

В работе [12] описаны ЖК силоксаны с четырьмя цианобифенильными мезогенными группами, которые можно рассматривать как дендримеры нулевой генерации (рис.6).

Рис. 6 Молекулярная структура силоксанов с четырьмя цианобифенильными мезогенными группами.

Все эти силоксаны образуют ЖК мезофазу, причем с увеличением длины алифатического спейсера температура просветления возрастает с 88.7 до 129.7 °С. При этом увеличивается энтальпия этого фазового перехода. Силоксаны 1 и 2 образуют только смектическую А мезофазу (SmA), в то время как соединение 3 с наибольшей длиной спейсера (C11) образует смектические А и С мезофазы, а также кристаллическую фазу. Переход SmA→SmC является фазовым переходом второго рода и фиксируется только при помощи поляризационного микроскопа как переход из веерной текстуры в разрушенную веерную при $T > 50^{\circ}\text{C}$. Все эти силоксаны имеют низкую температуру стеклования в области $-5 \div -15^{\circ}\text{C}$.

В работе [13] описано получение четырех генераций поли(пропилениминовых) дендримеров с 4, 8, 16 и 32 концевыми пара- и мета-азобензольными группами (Рис. 7). Известны температуры плавления данных дендримеров, что свидетельствует об отсутствии у них ЖК свойств. Это связано с отсутствием спейсера между концевыми группами и дендритным ядром.

Рис.7 пример пара-карбоксиламид-замещенного азобензильного дендримера второй генерации

Азобензол-содержащие дендримеры проявляют способность к E-Z изомеризации (например, под действием света). Причем квантовый выход фотоизомеризации каждой фотоактивной группы не зависит от их количества в молекуле, что доказывает отсутствие стерических ограничений по отношению к фотоизомеризации при увеличении размеров дендримера (номера генерации). Показано, что мета-азобензольные дендримеры более эффективны для голографической записи информации с точки зрения устойчивости записанной информации к воздействию температуры.

3. Основы фотохимии азосоединений.

Известно, что акт поглощения кванта света вызывает переход молекулы из нормального ее состояния (A) в энергетически более высокое - возбужденное состояние (A*). Положение полосы поглощения в спектре, а следовательно, и цветность определяется не одним состоянием молекулы, а комбинацией или разностью энергий двух состояний A и A*. Поглощение кванта видимого света большей частью не изменяет существенно скелета и электронного строения красителя. Однако это не всегда так. Под воздействием светового облучения могут происходить и различные химические превращения, к примеру E-Z изомеризация.

Рассмотрим процесс E-Z фотоизомеризации на примере азобензола (рис. 8). В этом соединении стереоизомеризация имеет место после акта поглощения фотона и представляет собой один из разнообразных путей превращения, открывающихся

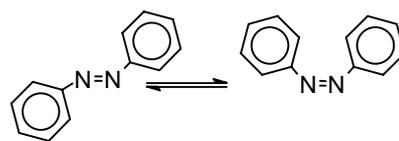


Рис. 8 Схема E-Z фотоизомеризации азобензола

для возбуждения A*транс молекулы. Вместо возвращения в основное свое состояние возбужденная молекула затрачивает часть подведенной фотоном энергии на работу поворота одной группы по отношению к остальным вокруг соединяющей их связи, как оси вращения. Совершение подобного поворота возможно при условии, если возбуждение электронной оболочки настолько ослабляет взаимодействие π -электронов, что двойная связь между атомами N=N теряет свою обычную жесткость, допуская выход сохраняемых ею групп из общей плоскости и их вращение. В результате конечное основное состояние молекулы

может представлять собой цис-изомер исходного с повышенным содержанием энергии, достигающим 15 - 20 ккал/моль [13].

Обратимая E-Z фотоизомеризация данного соединения само собой сопровождается появлением нового спектра поглощения в видимой области.

Различие в пространственной конфигурации атомных групп в стереоизомерах сказывается на величине взаимодействия π -электронов, а следовательно, на интервале между основным и возбужденным уровням энергии, определяющим спектральное положение полосы поглощения. Кроме того, различна и величина коэффициента поглощения.

Наиболее длинноволновое положение полосы и наиболее сильное поглощение дает плоскостное расположение атомов, участвующих в сопряжении. Чрезмерное сближение некоторых атомов при наличии в молекуле объемистых групп, например при цис-конфигурации, неизбежно приводит к выходу составляющих молекулу циклов из общей плоскости скелета и появлению спектра разобщенных циклов. Вследствие этого максимум полосы поглощения цис-формы лежит у более коротких длин волн и будет ниже максимума для транс-формы [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физические исследования.

Текстурные исследования выполняли с использованием поляризационного микроскопа “ЛОМО Р-112”, оборудованного нагревательным столиком с микропроцессорной установкой “Mettler FP-86”, регулирующей скорость изменения температуры. Наблюдения вели в скрещенных поляроидах.

Калориметрические исследования проводили на термосистеме “Mettler TA 4000”. Скорость изменения температуры составляла 10^0 /мин. Образцы готовили в виде таблеток массой 10 - 20 мг. Для расчёта тепловых эффектов использовали микропроцессор со стандартной программой.

Селективное отражение света исследовали, измеряя светопропускание на спектрофотометре “Hitachi U-3400”. Для изучения температурной зависимости селективного отражения света использовали специально сконструированную кювету, совмещённую с термостатируемой ячейкой “Mettler FP-80”, позволяющей поддерживать температуру исследуемого образца с точностью до 0.1^0 С. Образцы полимеров готовили в виде тонких плёнок между кварцевыми стёклами

Исследование фотохимического поведения раствора и пленки дендримера.

Фотохимические исследования проводили при помощи специально оборудованной установки с использованием ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-250. С помощью фильтра выделяли полосы 366 и 550 нм линейчатого спектра излучения лампы. С целью предотвращения нагрева образцов за счёт ИК излучения лампы использовали водяной фильтр. Для получения плоско-параллельного пучка света использовали кварцевую линзу. Во время облучения постоянную температуру образцов поддерживали при помощи нагревательной ячейки Mettler FP-80. Мощность УФ излучения была определена актинометрически и составляла 1.9×10^{-8} эйнштейн/(сек·см²), мощность видимого света была определена измерителем интенсивности ИМО-2Н и составила 0.7 мВт/см².

При исследовании кинетики фотоизомеризации раствора дендримера в качестве растворителя использовали дихлорэтан. Использовали разбавленный раствор (0.081 моль/л). Облучение проводили в кварцевой кювете толщиной 2 см. Во время облучения раствор перемешивался при помощи магнитной мешалки. Контроль

за процессом изомеризации осуществляли, снимая спектры поглощения облучаемых растворов.

Фотохимию образца дендримера в конденсированном состоянии исследовали облучая тонкую пленку, приготовленную между кварцевыми стёклами

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

1. Фазовое поведение дендримера

Исследование фазового поведения проводили используя данные ДСК и поляризационной микроскопии. На рисунке 10 представлены кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении исследуемого образца. Из них видно, что примерно при -15°C наблюдается скачок характерный для стеклования и два пика, соответствующие фазовым переходам первого рода. По данным поляризационно-оптической микроскопии дендример характеризуется веерной или конфокальной текстурой, что позволяет сделать вывод о том, что в температурном интервале от 9 до 51°C дендример находится в смектической А фазе. Данная фаза существует в интервале температур от 9 до 51°C , затем происходит переход в изотропный расплав.

Рис. 10 ДСК кривая нагревания (а) и охлаждения (б) для изучаемого дендримера.

2. Оптические свойства

Рассмотрим оптические свойства ЖК дендример. На рисунке 15 представлен спектр поглощения раствора дендримера в дихлорэтаноле, на нем видно несколько максимумов поглощения. Самый интенсивный из них соответствует π - π электронному переходу и лежит в области 360 нм. В области 450 нм наблюдается пик, связанный с n - π переходом. На рисунке 12 приведены графики для пленки дендримера при разных температурах. Видно, что при увеличении температуры, происходят спектральные изменения: происходит смещение и

изменение величины максимума поглощения. Такие спектральные изменения вероятно связаны с процессами агрегации-деагрегации.

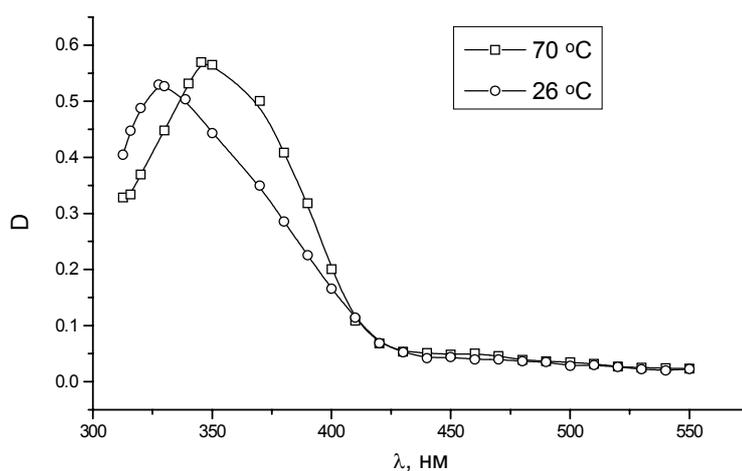


рис.11 Зависимость спектра поглощения пленки от температуры.

На рисунках 12-14 приведены данные зависимости поглощения и длины волны поглощаемого света от температуры.

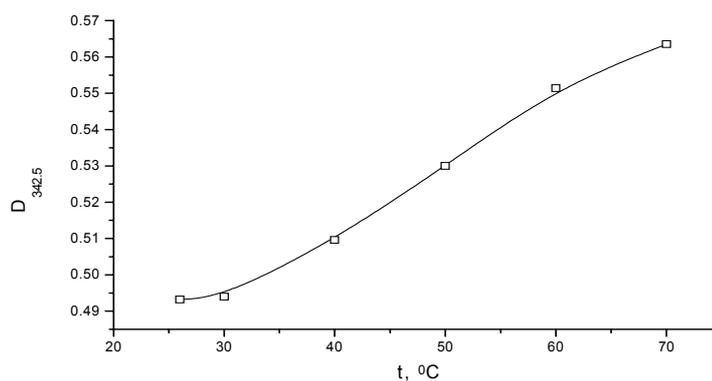


Рис.12 Зависимость величины поглощения пленки ЖК дендримера от температуры.

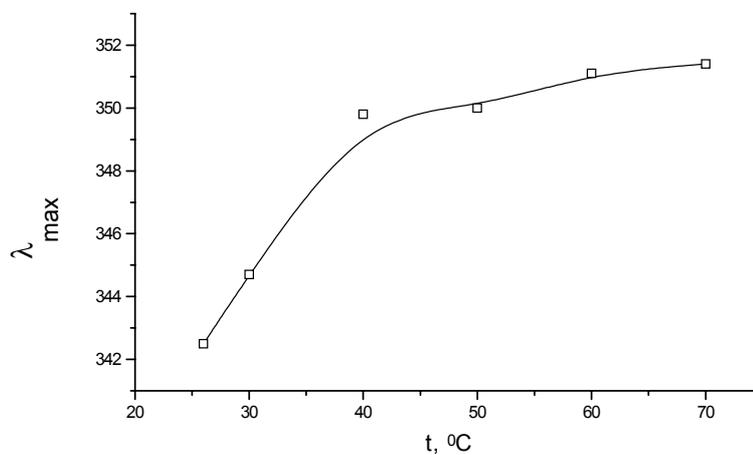


Рис.13 Температурная зависимость максимальной длины волны.

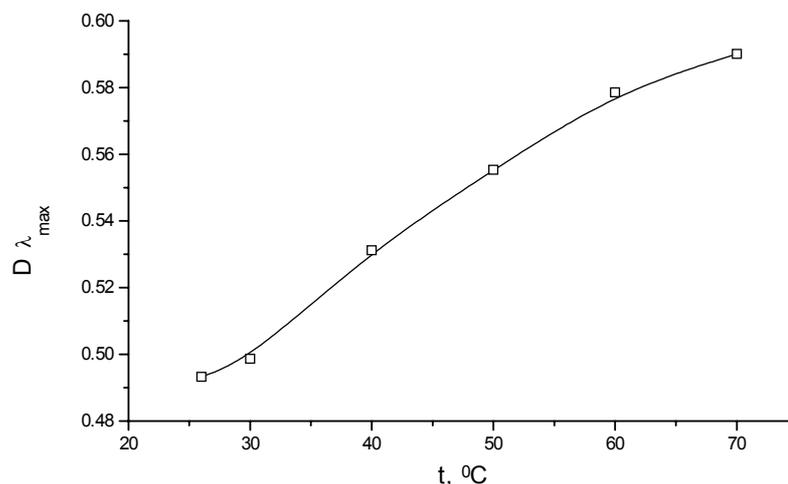


Рис.14 Зависимость значения максимального поглощения от температуры.

Видно, что при увеличении температуры, значения длины волны максимума поглощения, а также его значение постепенно увеличиваются.

3. Фотооптические свойства

3.1 Фотохимическое поведение дендримера в растворе

Наиболее интересным в этой работе пожалуй является изучение фотооптических свойств.

При воздействии УФ-света фиксированной длины волны (366 нм) на разбавленный раствор данного дендримера в дихлорэтано наблюдались значительные изменения его спектра поглощения (рис. 15).

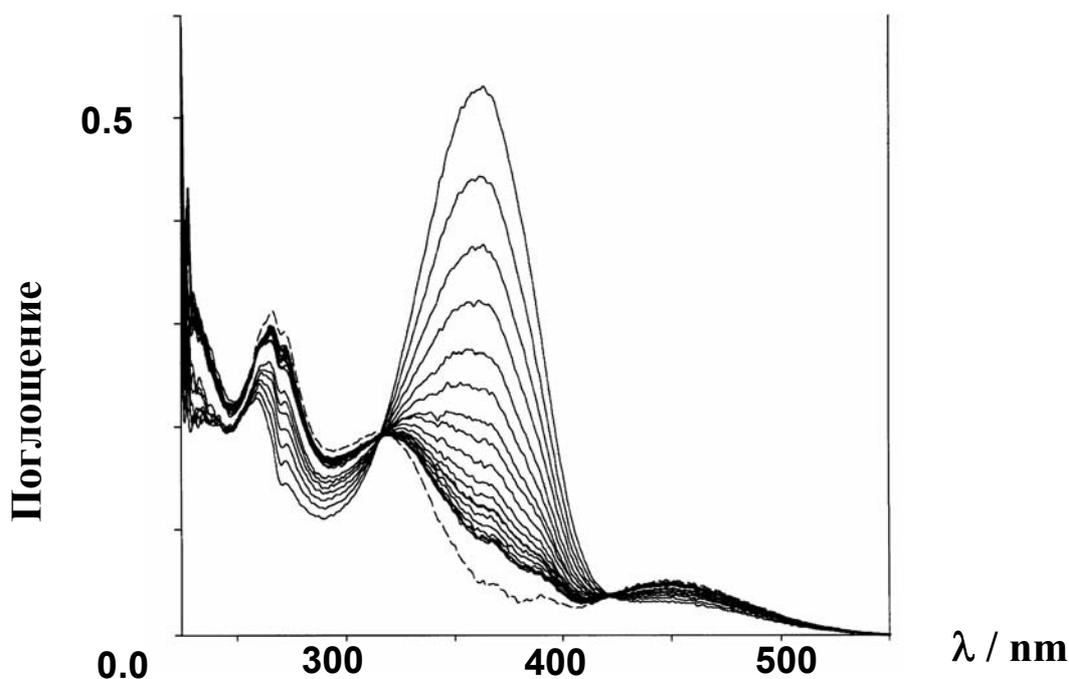


Рис.15 Изменение спектров поглощения раствора азобензол-содержащего дендримера в ходе УФ облучения (366 нм).

Была построена кривая зависимости величины поглощения раствора от времени облучения (рис. 16).

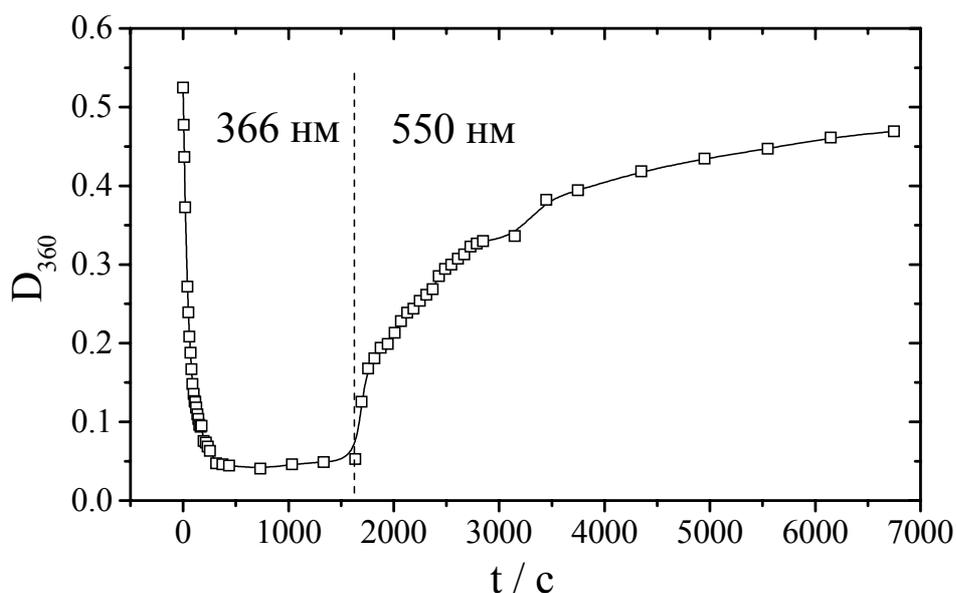


Рис. 16 Зависимости величины поглощения раствора от времени облучения

Из рисунка видно, что при увеличении длительности облучения, величина поглощения раствора уменьшается и через десять минут после начала облучения приобретает постоянное значение. Полученные результаты объясняются тем, что при воздействии на раствор УФ-света происходит E-Z фотоизомеризация относительно двойной N=N связи в мезогенных группах, продукт которой, Z-изомер, имеет более низкий коэффициент экстинкции.

При облучении зеленым светом (550 нм), происходит обратная Z-E изомеризация, о чем свидетельствует увеличение коэффициента экстинкции и раствора и, в общем, переход спектральной картины к изначальному виду. Обратный переход происходит примерно за 1 час, затем значение величины поглощения стабилизируется (рис.).

3.2 Фотооптические свойства пленок ЖК дендримера

Несколько сложнее ситуация оказывается при изучении фотооптических свойств дендримера в пленке. Прежде всего это связано с некоторым рассеиванием проходящего через пленку света, так как молекулы находятся в агрегированном состоянии, вследствие чего вещество проявляет ЖК фазу. Однако в спектре довольно четко представлены максимумы для π - π переходов (рис 17). Их положение несколько отличается от положения в случае с раствором. Так максимум поглощения соответствующий π - π переходу в E-изомере лежит в области 330 нм.

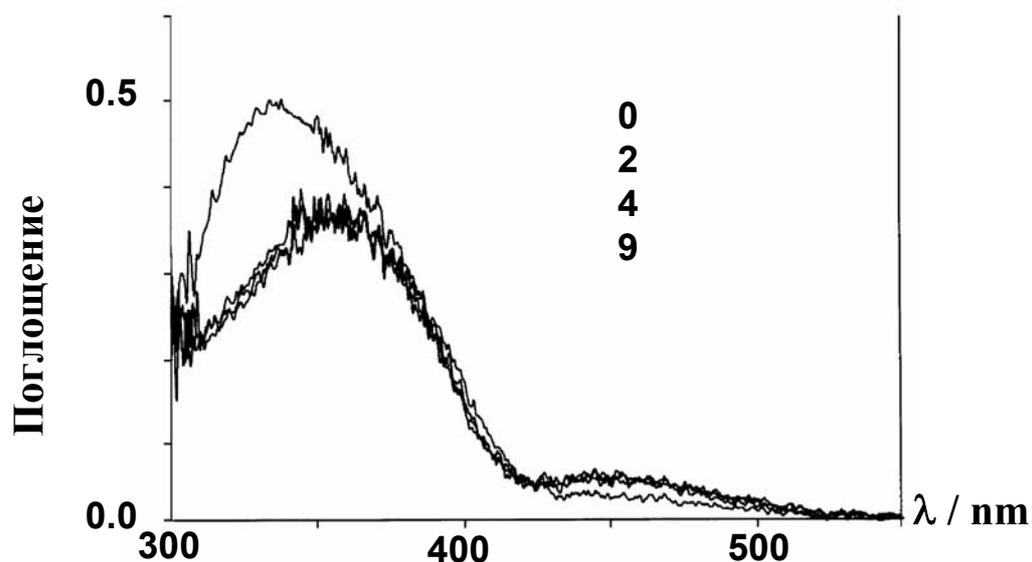


Рис. 18 Изменение спектра поглощения пленки азобензол-содержащего дендримера в ходе УФ облучения (366 нм).

При облучении УФ-светом той же длины волны (366 нм) происходит переход из E-изомера в Z-, о чем свидетельствуют соответствующие спектральные изменения. Максимум поглощения, во-первых, уменьшается, а во-вторых, происходит его сдвиг в область 360 нм. Данный переход происходит за 5 минут, затем спектральная картина стабилизируется. Однако изменения в спектре менее значительны, чем при облучении раствора. Это связано с довольно высокой вязкостью раствора, в следствие чего отдельные части молекул испытывают стерические затруднения при изомеризации. Изомеризацию так же затрудняет взаимодействие мезогенных групп друг с другом, за счет которых образуется мезофаза.

Все сказанное говорит о том, что Z-изомер значительно менее выгоден. И действительно, при нагревании данного изомера он самопроизвольно переходит E-форму.

Довольно интересно и то, что при E-Z изомеризации под действием УФ облучения дендример из смектической фазы переходит в изотроп, о чем свидетельствует исчезновение веерной текстуры и образование черного изотропного поля, наблюдаемые в скрещенных поляроидах поляризационного микроскопа. При нагревании Z- изомера выше температуры просветления и последующем охлаждении снова образуется веерная текстура смектики A, что говорит о восстановлении E-изомера.

ВЫВОДЫ:

1. Впервые были проведены исследования фазового поведения и фотооптических свойств ЖК дендримера первой генерации с концевыми азобензольными мезогенными группами. Обнаружено, что дендример образует в интервале температур от 9 до 51 °С SmA мезофазу.

Показано, что оптические свойства дендримера в значительной степени зависят от температуры.

2. В ходе фотооптических и фотохимических исследований свойств дендримера установлено, что при облучении вещества УФ-светом происходит E-Z изомеризация азобензольного хромофора относительно двойной N=N связи, о чем свидетельствуют соответствующие спектральные изменения.

3. Установлено, что в пленке дендримера процесс E-Z фотоизомеризации выражен в меньшей степени, чем в растворе из-за стерических затруднений и выигрыше в энергии при образовании ЖК фазы.

4. Показано, что в ходе E-Z-изомеризации наблюдается переход дендримера из SmA фазы в изотропный расплав вследствие меньшей анизотрии концевых групп в Z-форме.

Список литературы:

1. Mourey T. H., Turner S. R., Rubinsinstain M., Frechet J. M. J., Wooley K. L. Unique behaviour of dendritic macromolecules – intrinsic viscosity of polimer dendrimers // *Macromolecules*. 1993. V. 25. No. 9. P. 2401–2406
2. Понамаренко С. А. Жидкокристаллические карбосилановые дендримеры: синтез, структура и свойства – Диссертация на соискание звания кандидата химических наук. М., 1999 – 138с.
3. Химия. Большой энциклопедический словарь – 2-е изд. – Большая российская энциклопедия, 1998. – 792с.
4. Шибаяев В. П. Необычные кристаллы или загадочные жидкости. – Соросовский образовательный журнал 1996. №11. С. 37 – 46.
5. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983. – 320с.
6. Пикин С. А., Блинов Л. М., Жидкие кристаллы. – Библиотека «Квант», Вып. 20 С.207
7. Tamalia D. A., Naylor A. M., Goddard III W. A. Starburst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter // *Angew. Chem. Int. Eg. Engl.* 1990. V. 29 No. 2. P. 138–175
8. Tomalia D. A., Durts H. D. Genealogically directed synthesis; starburst/cascade dendrimers and hyperbranched structures // *Top. Curr. Chem.* 1993. V. 165. P. 193–313
9. Frechet J. M. J., Hawker C. J., Wooley K. L. The convergent route to globular dendritic macromolecules: a versatile approach to precisely functionalized three-dimensional polymers and novel block copolymers // *J. M. S. Pure Appl. Chem.* 1994. Ser. A V. 31. No. 11. P. 1627–1645
10. Ребров Е. А. / Кандидатская диссертация, М., 1992
11. Mehl G. H., Goodby J. W. Supermolecules containing a tetrahedral cores: a new class of liquid-crystalline siloxanes // *Chem. Ber.* 1996. V. 129. P. 521–526
12. Archut A., Vögtle F., De Cola L., Azzellini G. C., Balzani U., Ramanujam P. S., Berg R. H. Azobenzene-functionalized cascade molecules: photoswitchable supramolecular systems // *Chem. Eur. J/* 1998. V. 4. P. 699–706
13. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Изд-во «Наука», Ленинград. Отд., 1967, 616с.