

FULLERENE-CONTAINING LIQUID-CRYSTALLINE DENDRIMERS: SYNTHESIS AND PROPERTIES IN SOLUTIONS

Natalia Yevlampieva*, Peter Lavrenko⁽¹⁾, Blaise Dardel⁽²⁾ and Robert Deschenaux⁽²⁾

Institute of Physics, St.Petersburg State University,
st. Ulianovskaja 1, 198504 St. Petersburg, Russia

⁽¹⁾Institute of Macromolecular Compounds RAS, av. Bolshoi 31, 199004 St. Petersburg, Russia

⁽²⁾Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, av. de Bellevaux 51, Switzerland ;

Introduction

Synthesis of multifunctional materials performed by assembling of single molecular components with a special architecture and specific properties is one of the modern trends in materials science. In the present work we report about the synthesis and characterization of novel fullerene containing liquid crystalline (LC) dendrimers. These compounds have been created taking in mind the possibility to combine photo-physical properties of fullerene C₆₀ [1] with LC properties of its dendritic derivatives.

Dendritic malonate-based compounds with the terminal LC groups have been used as mesomorphic addends for the synthesis of LCs with covalently bonded fullerene C₆₀. Two goals have been achieved by the used synthetic strategy: 1) combination of classical mesogenic compounds as the end groups with dendritic structures of desired generation, and 2) incorporation of fullerene into LC molecules. The Bingel reaction was applied for the synthesis of fullerene containing compounds [2].

LC properties characterization of the similar compounds had shown that fullerene containing samples display a significant shift of the phase transition temperatures in relation to the analogous LC samples without fullerene in the structure [3]. That is why a comparative study of LC fullerene containing samples and the initial dendritic analogues was performed with the purpose to clear the fullerene influence on the molecular parameters of these macromolecules. As a rule, the intermolecular interactions change are the reason of the change of mesomorphic behavior. But, first of all, the intramolecular interactions are responsible for any change in the molecular properties under the chemical structure variation. Molecular properties such as polarity, optical and dielectric anisotropy of polarizability are very sensitive to change of intramolecular interactions. So, the methods dependent on the mentioned molecular properties were chosen for the present

study - electrooptical Kerr effect in the pulsed electric field [4] and measurements of dielectric polarization of macromolecules in solution. The hydrodynamic methods - translation diffusion and viscometry - were also attracted for the present study.

Two pairs of dendritic samples of various structure and fullerene position were synthesized for the declared purpose. The schematic chemical structures of the samples under investigation are shown in Figure 1. Here compounds **1** and **2** are hemi-dendrimers, and the compounds **3** and **4** are the dendrimer molecules. The dendritic fragment here is the second generation of malonate based dendrimer.

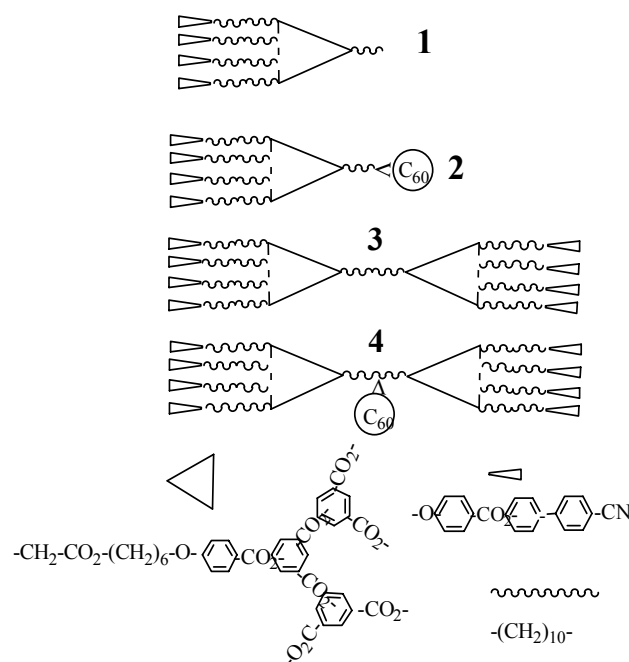


Figure 1.

Results and discussion

The hydrodynamic methods were used for the estimation of the hydrodynamic radius R_h and molecular mobility (the translation diffusion coefficient and viscosity) of the samples under

* FAX :(812)428 7240, E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru

investigation in benzene solutions. As shown in the Table, samples **1 - 2**, and **3 - 4** do not differ in their dimensions but have display some difference in the intrinsic viscosity $[\eta]$ value. This molecular parameter is sensitive not only to the size of macromolecules in solution but to its shape also [4].

It is well known that the total dipole moment value of the macromolecule can reflect the conformational changes connected with the change of intramolecular interaction and the polar group rearrangements. Experimental measurements of the dielectric permittivity of solution gave us the possibility to receive parameter of dielectric polarization μ^2/M of samples **1-4** and its dipole moments μ . Some results are listed in the Table. At the bottom of the Table are presented the corresponding data for a low molecular liquid crystal with the chemical structure C_6H_{13} -Ph-COO-Ph-Ph-CN (sample **L** in Table) analogues to the terminal groups of samples **1-4**. In the dendritic samples terminal mesogenic groups are separated by a long aliphatic spacer $-(CH_2)_{10}-$ from the dendritic matrix (Fig.1).

Data on the molecular polarity show that the dipole moments and dielectric polarization of the dendritic pares "**1 - 2**" and "**3 - 4**" are different in value. A strong effect of fullerene on the hemi-dendritic sample **2** confirms the result displayed by the viscometry data mentioned above.

Table

Intrinsic viscosity $[\eta]$, hydrodynamic radius R_h , specific dielectric polarization μ^2/M and specific Kerr constant K for dendritic samples **1, 3**, its fullerene containing analogues **2, 4**, and model sample **L** in benzene solutions

Sample	$[\eta]$ $cm^3 g^{-1}$	$R_h \times 10^8$ cm	μ^2/M $\times 10^{-36}$ CGS units	$K \times 10^{10}$ $cm^5 g^{-1} \times$ $(300V)^{-2}$
1	7.8	15	0.075	4.9
2	6.2	15	0.089	6.3
3	8.5	22	0.070	5.5
4	8.6	22	0.059	7.9
L	-	-	0.099	11.2

Electrooptical Kerr effect measurements have displayed the influence of fullerene on the properties of dendritic samples also. Specific Kerr constant K values for the dendritic samples are given in the last column of the Table. The experimental K values for dendrimer **3** and hemi-

dendrimer **1** are very close one other that reflects the fact that the orientation of polar mesogenic groups, separated by a long spacer from the dendritic matrix, are responsible for the observed effect. At the same time, specific Kerr constant for the model mesogenic compound **L** is twice greater than that of dendrimer **3** and hemi-dendrimer **1** (see the Table). This is the result of a special symmetric form of dendritic molecule that leads to decrease of its anisotropy of polarizability. Dendritic molecules are the strong polar objects, its specific dielectric polarization μ^2/M has the same order of magnitude as this one of the model sample **L**, but dendritic matrix symmetry determines the electrooptical behavior of these macromolecules.

The correlation between molecular properties and structural details of dendritic molecules and effect of fullerene on molecular properties are discussed.

Conclusions

Our study have shown that fullerene C_{60} practically does not change the size of dendritic molecules, but "disturbs" or "revolts" (not destroys) the original symmetry of dendritic matrix. The fullerene effect was detected in the change of total dipole moment μ , specific dielectric polarization parameter μ^2/M , and Kerr constant K value for fullerene containing LC denrimers in solutions. The manner of the "disturbance" is not the same for dendrimer and hemi-dendrimer samples due to a difference in asymmetry of the initial dendritic molecules. Molecular properties of hemi-dendrimer LC structure are more sensitive to the presence of fullerene.

References

1. Chuard T., Deschenaux R. Design, mesomorphic properties, and supramolecular organization of C_{60} -containing thermotropic liquid crystals. *J. Mater. Chem.* 2002; 12:1944-1951.
2. Bingel C. *Chem. Ber.* 1993; 126:1957-1964.
3. Dardel B., Guillon D., Heinrich B., Deschenaux R. Fullerene-containing liquid crystalline dendrimers. *J. Mater. Chem.* 2001; 11:2814-2831.
4. V.N. Tsvetkov. *Rigid-chain polymers*. Plenum, Consultants Bureau, New York. 1989.

ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ДЕНДРИМЕРЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА В РАСТВОРАХ

Евлампиева Н.Ц.^{*}, Лавренко П.Н.⁽¹⁾, Dardel В.⁽²⁾, Deschenaux R.⁽²⁾

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, Ульяновская ул. 1, 198504 Санкт-Петербург, Россия

⁽¹⁾Институт высокомолекулярных соединений РАН,

Большой пр. 31, 199004 Санкт-Петербург, Россия

⁽²⁾Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, av. de Bellevaux 51, Switzerland

Введение

Создание многофункциональных материалов, формирование свойств которых осуществляется на молекулярном уровне путем синтеза индивидуальных молекул сложной архитектуры с целевым включением различных функциональных единиц, является одной из современных тенденций в материаловедении. Данная работа посвящена синтезу и определению молекулярных характеристик новых фуллеренсодержащих жидко-кристаллических (ЖК) дендримеров. Синтез этих соединений был осуществлен с целью объединения в одном материале фотофизических свойств фуллерена C_{60} [1] с ЖК свойствами его дендримерных производных.

Дендримерные соединения на основе малоната с концевыми ЖК группами были использованы в качестве мезоморфных компонентов при синтезе новых ЖК с ковалентно связанным фуллереном C_{60} . При этом в стратегии синтеза были решены две задачи: 1) показана возможность синтеза соединения с использованием классических мезогенов в качестве концевых групп с дендритными матрицами различных генераций; и 2) показана возможность ковалентного введения фуллерена в такие структуры. Реакция, предложенная Bingel в [2], была использована для получения фуллеренсодержащих соединений.

Как показало изучение ЖК свойств близких по структуре соединений [3], фуллеренсодержащие ЖК характеризуются свойствами, отличными от дендритных аналогов, не содержащих фуллерена. С целью определения характера влияния фуллерена на молекулярные свойства исходных дендритных молекул в данной работе было проведено сравнительное исследование молекулярных параметров образцов обоих типов в растворах. Методы электрооптического эффекта Керра в

импульсном электрическом поле и измерения диэлектрической поляризации молекул в растворах были выбраны для данного исследования, как наиболее чувствительные к изменению внутримолекулярного взаимодействия при изменении структуры молекул. Данные гидродинамических методов - поступательной диффузии и вискозиметрии, также были привлечены к рассмотрению.

Две пары образцов были синтезированы для данного исследования. Схематично они представлены на Рис.1 Соединения **1** и **2** имеют структуру полу-дендримеров (или дендронов), а соединения **3** и **4** являются дендримерными молекулами.

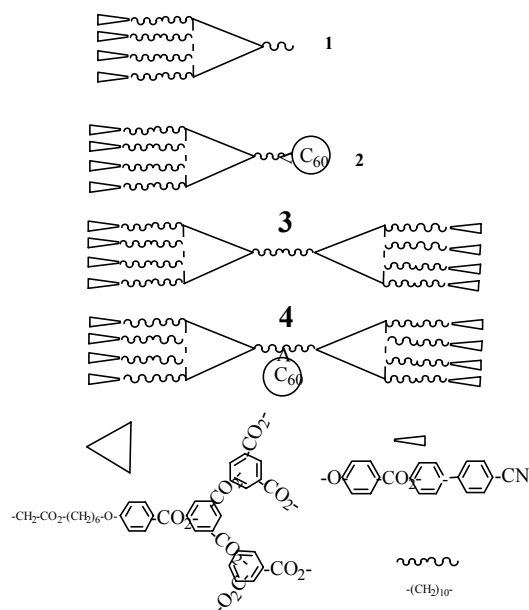


Рис. 1.

В качестве дендритного фрагмента при синтезе **1-4** была использована вторая генерация дендримера на основе малоната.

* Факс:(812)428 72406E-mail:yevlam@paloma.spbu.ru

Результаты и обсуждение

Гидродинамические методы в данной работе были использованы для оценки размеров R_h молекул, их подвижности (коэффициента поступательной диффузии и вязкости) в растворах в бензоле. Как видно из представленных в Таблице результатов, образцы **1-2** и **3-4** не различаются по своим размерам в растворе, но проявляют отличие в величинах характеристических вязкостей $[\eta]$. Поскольку $[\eta]$ зависит не только от размеров, но формы макромолекул в растворах [4], то можно было предположить, что фуллерен оказывает воздействие на форму дендритных молекул в целом.

Диэлектрическая поляризация и суммарный дипольный момент молекул обычно реагируют на изменение их конформации, связанной с изменением внутримолекулярных взаимодействий и перегруппировкой в распределении полярных групп макромолекулы. Результаты измерения величины диэлектрической поляризации молекул дендритных образцов приведены в Таблице вместе с данными для низкомолекулярного образца **L**, химическая структура которого $C_6H_{13}-Ph-C_{60}-Ph-Ph-CN$ соответствует структуре концевых групп образцов **1-4**. Структурной особенностью образцов **1-4** является наличие длинного алифатического спейсера $-(CH_2)_{10}-$ между мезогенными концевыми группами и дендритной матрицей.

Таблица

Характеристическая вязкость $[\eta]$, гидродинамический диаметр R_h , параметр диэлектрической поляризации μ^2/M и удельная постоянная Керра K дендритных образцов **1, 3**, их фуллереносодержащих аналогов образцов **2, 4** и модельного образца **L** в растворах в бензоле

Образец	$[\eta]$ $cm^3 g^{-1}$	$R_h \times 10^8$ см	$(\mu^2/M) \times 10^{-36}$ ед. СГС	$K \times 10^{10}$ $cm^5 g^{-1} \times (300V)^{-2}$
1	7.8	15	0.075	4.9
2	6.2	15	0.089	6.3
3	8.5	22	0.070	5.5
4	8.6	22	0.059	7.9
L	-	-	0.099	11.2

Данные Таблицы показывают, что параметры диэлектрической поляризации μ^2/M для пар **1-2** и **3-4** различны. Больше по величине изменение в полярности (как и в величине $[\eta]$)

под воздействием C_{60} имеет место для дендрона.

Исследование электрооптического эффекта Керра в растворах образцов **1-4** также выявило влияние присутствия фуллерена в структуре молекул **2-4**.

Ориентация мезогенных групп под действием электрического поля ответственна за наблюдаемый в растворах **1-4** электрооптический эффект. В то же время сопоставление величин K для модельного соединения **L** и дендритных образцов показывает, что для низкомолекулярного соединения удельная постоянная Керра более чем в два раза выше. Это есть следствие малой анизотропии поляризуемости дендритных молекул за счет особой симметрии их формы.

Структурные особенности дендритных молекул, их проявление молекулярных свойствах, а также влияние присутствия ковалентно связанного фуллерена на свойства дендримеров и дендронов обсуждаются в работе.

Заключение

Проведенное сопоставление свойств образцов **1-2** и **3-4** показало, что фуллерен практически не изменяет размеры дендритных молекул в растворах, но «возмущает» исходную симметрию дендритных структур. Влияние присутствия фуллерена показали изменения в величинах дипольных моментов, удельной диэлектрической поляризации и величине удельной постоянной Керра исследованных образцов. Характер «возмущения» не одинаков для дендрона и дендримера, что, очевидно, связано с различиями в симметрии исходных дендритных молекул. Молекулярные свойства полу-дендримера (дендрона) оказались более чувствительными к воздействию фуллерена.

Литература

1. Chuard T., Deschenaux R. Design, mesomorphic properties, and supramolecular organization of C_{60} -containing thermotropic liquid crystals. *J. Mater. Chem.* 2002; 12:1944-1951.
2. Bingel C. *Chem. Ber.* 1993.; 126:1957-1964.
3. Dardel B., Guillon D., Heinrich B., Deschenaux R. Fullerene-containing liquid crystalline dendrimers. *J. Mater. Chem.* 2001; 11:2814-2831.
5. V.N. Tsvetkov. Rigid-chain polymers. Plenum, Consultants Bureau, New York. 1989.