

УДК 539.2:544.015.32:544.015.4:544.022.51

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ РАЗЛИЧНОЙ СИММЕТРИИ НА ОСНОВЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ

© 2012 г. М. А. Щербина^{1,2}, А. В. Бакиров^{1,3}, А. Н. Якунин³, В. Перчек⁴, У. Бегинн⁵,
М. Меллер⁶, С. Н. Чвалун^{1,2}

¹ Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия
E-mail: shcherbina@ispm.ru

² НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

⁴ Университет Филадельфии, Пенсильвания, США

⁵ Университет г. Оснабрюк, Германия

⁶ Институт технической и макромолекулярной химии, Аахен, Германия

Поступила в редакцию 04.04.2011 г.

На примере различных функциональных макромолекул секторообразной формы: полиметакрилатов и их макрономеров с жесткими боковыми заместителями на основе галловой кислоты, а также солей 2,3,4- и 3,4,5-трис(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты показаны основные этапы в процессах самоорганизации надмолекулярных ансамблей. Прежде всего это образование индивидуальных супрамолекулярных агрегатов (например, протяженных цилиндров или сферических мицелл) за счет слабых нековалентных взаимодействий мезогенных групп и последующее упорядочение внутри них, понижающее свободную энергию системы. Супрамолекулярные агрегаты в свою очередь организуются в двумерные или трехмерные надмолекулярные решетки. Форма надмолекулярных агрегатов и ее изменение с температурой является тонкой функцией химического строения мезогенной группы, что позволяет проводить направленный дизайн сложных самоорганизующихся систем, обладающих заданным откликом на изменение внешних воздействий. Применение метода рентгеноструктурного анализа позволяет изучить строение супрамолекулярных систем различной степени упорядоченности, определить тип образованной ими мезофазы и установить фазовое поведение материала. Особое внимание уделено методу восстановления распределения электронной плотности из относительной интенсивности рефлексов. Применение комплекса экспериментальных методов, включающего в себя наряду с рентгеновской дифракцией в больших и малых углах молекулярное моделирование, дифференциальную сканирующую калориметрию и поляризационную оптическую микроскопию, позволяет установить взаимосвязь между формой структурной единицы (молекулы или агрегата молекул), природой взаимодействия и фазовым поведением материала.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Методы исследования

2. Метод восстановления карт распределения электронной плотности из соотношения интенсивностей рефлексов

3. Самоорганизация секторообразных дендронов на основе производных галловой кислоты — двумерная гексагональная колончатая фаза

4. Самоорганизация секторообразных дендронов на основе производных галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями; кубическая фаза

5. Самоорганизация секторообразных дендронов на основе бензолсульфоновой кислоты

6. Самоорганизующиеся системы на основе бензолсульфоновой кислоты с непердельными

алифатическими заместителями, формирующие ионные каналы

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В первом десятилетии двадцать первого века произошла настоящая революция в современном материаловедении, связанная с развитием нанотехнологий, внедрение которых должно привести к качественным изменениям практически во всех отраслях промышленности и в повседневной жизни человека. Уже сегодня нанотехнологии находят свое применение при создании материалов для квантовой электроники и фотоники, “умных” покрытий, изменяющих свои свойства в зависимости от внешних условий, нанопористых материалов для сверхмощных конденсаторов, аккумуляторов и солнечных батарей, наносенсоров

и т.д. При решении таких задач наиболее эффективно применяются такие методы, как биосинтез [1], литография с использованием ионного [2], рентгеновского [3], электронного пучков [4], жесткого ультрафиолетового излучения [5] или атомно-силового зонда [6], а также самосборка [7–12], которая представляет особый интерес, поскольку позволяет не только воспроизводить самоорганизацию биологических систем, но и создавать уникальные наномеханизмы и наносистемы, способные к “умному” взаимодействию с окружающей средой.

Главную роль в процессах самосборки играют процессы молекулярного распознавания (*molecular recognition*) эндо- и экзорцепторов. Упорядочение и самосборка составляющих элементов приводят к спонтанному образованию функциональных надмолекулярных структур вследствие таких слабых нековалентных взаимодействий между ними, как ван-дер-ваальсовы и электростатические силы, водородные связи и т.п. При этом многообразие форм надмолекулярных объектов определяется прежде всего формой элементарной единицы. Одним из наиболее эффективных примеров является самосборка вируса табачной мозаики, цилиндрическая форма которого обусловлена секторообразной формой пептидной молекулы, а виральная РНК несет информацию лишь о количестве пептидов, участвующих в строительстве вируса [13, 14]. Более того, пептиды стремятся самоорганизоваться в надмолекулярные структуры даже в отсутствие РНК. Так, изменяя ионную силу и (или) рН раствора, можно воздействовать на форму надмолекулярного объекта: при определенных условиях пептиды собираются в диски, при других — в спиралевидные колонны [15].

Среди *основных достоинств использования процессов самоорганизации* в нанотехнологиях можно выделить, прежде всего, возможность формирования структур на молекулярном уровне с субнанометровой точностью. Кроме того, самоорганизация — параллельный процесс, а так как с уменьшением размеров системы становится все сложнее оперировать ее индивидуальными компонентами, эта ее черта особенно важна для нанотехнологий. Отметим, что параллельные методики оказываются более быстрыми по сравнению с последовательными процессами. Самоорганизация позволяет создавать трехмерные структуры, что особенно важно в сравнении с “плоскостной” литографией. Наконец, самоорганизующиеся системы и их агрегаты очень чувствительны к небольшим изменениям внешних условий, принципиально изменяя структуру и свойства под действием таких воздействий, что чрезвычайно важно как при создании разнообразных сенсоров, так и при дизайне сложных систем контроля и управления технологическими процессами: например,

для создания промышленных химических реакторов следующего поколения.

Направленное манипулирование межмолекулярными взаимодействиями делает возможной супрамолекулярную инженерию молекулярных ансамблей и полимеров, способствует развитию супрамолекулярного материаловедения. Такие ансамбли зачастую имеют свойства “живых” полимеров, способных расти и укорачиваться, претерпевать мутации, обмениваться компонентами, претерпевать отжиг, самозалечиваться и адаптироваться. Эффект самосборки позволяет создавать структурированные сверхтонкие слои, которые можно использовать как сверхплотные носители памяти [16], молекулярные провода — ионные каналы [17], а также материалы с отрицательным дифференциальным сопротивлением [18]. Многие органические молекулы обладают характерным спектром поглощения, особенно в ИК-области, что позволяет рассчитывать на их использование в оптоэлектронных приборах. Еще один интересный класс соединений, полученных с помощью явления самоорганизации, — нанопористые материалы [19], обладающие чрезвычайно высокой удельной площадью поверхности, химической инертностью, неплохими механическими свойствами и представляющие интерес с точки зрения их применения как адсорбентов, материалов для хранения газов, и создания полупроницаемых мембран в электродах и двухслойных химических конденсаторах [20, 21].

Важно отметить, что самоорганизующиеся системы чрезвычайно чувствительны к состоянию окружающей среды, поскольку даже незначительная модификация формы молекулы, обусловленная изменением функционала ее свободной энергии [22], может приводить к существенному изменению формы надмолекулярных агрегатов, что позволяет аккуратно управлять структурой материала. Например, самоорганизация под действием электрического поля позволяет ориентировать на поверхности субстрата нанопроводящие каналы [23]. Электрическое поле использовалось также для ориентации структурных элементов в пленках блок-сополимеров [24]. Изменение структуры супрамолекулярных агрегатов, содержащих магнитные наночастицы и формирующих фотонные кристаллы, наблюдали и под действием магнитного поля [25].

Движущая сила самоорганизации — это стремление системы к термодинамическому равновесию — равенству химических потенциалов идентичных молекул в различных супрамолекулярных системах. Монотонное уменьшение химического потенциала молекулы с ростом числа агрегации приводит либо к фазовому разделению раствора — формированию “бесконечно больших” частиц, либо к замыканию границ частицы на себя с образованием мицелл или везикул, типичных для од-

нокомпонентных липидных бислоев и биологических мембран. Однако у жестких анизотропных молекул, которые характеризуются направленным взаимодействием между собой, зависимость химического потенциала от числа агрегации может иметь ряд локальных минимумов, что приводит к формированию агрегатов определенного размера и формы. В настоящем обзоре представлены примеры различных типов надмолекулярных структур, формирующихся за счет таких взаимодействий, и показано влияние формы субъединицы на форму молекулярного агрегата.

Отметим, что самосборка часто приводит к образованию частично упорядоченных систем, в которых самоорганизующиеся агрегаты формируют мезофазы различной симметрии (нематики, смектические слои, упорядоченные и неупорядоченные двумерные колончатые фазы, пластические кристаллы, кубические мицеллярные фазы, в том числе биконтинуальные). Для таких систем характерны сравнительно бедные картины рентгеновского рассеяния. В то же время параметры их “кристаллических” решеток могут достигать десятка нанометров, поэтому в одной элементарной ячейке содержится до нескольких тысяч атомов. Указанные факторы предопределяют принципиальную невозможность определения координат атомов в кристаллической решетке, т.е. для исследования самоорганизующихся частично упорядоченных систем необходимо разрабатывать новые методы интерпретации данных рентгеноструктурного анализа (РСА), характеризующихся более низким разрешением, но важных с точки зрения понимания структуры вещества.

В настоящей работе на примере ряда различных функциональных систем показано, как применение метода РСА позволяет детализировать строение супрамолекулярных систем различной степени упорядоченности, определять тип образованной ими мезофазы и температурное соединение вещества. Особое внимание будет уделено методу восстановления распределения электронной плотности (РЭП) из относительной интенсивности рефлексов. Применение комплекса экспериментальных методов, включающего в себя наряду с рентгеновской дифракцией в больших и малых углах молекулярное моделирование, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и поляризационную оптическую микроскопию, позволяет установить взаимосвязь между формой структурной единицы (молекулы или агрегата молекул), природой взаимодействия и фазовым поведением материала.

1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Строение образцов изучали методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами. Двумерные картины рассеяния высокого

разрешения были получены при помощи установки NanoStar Bruker AXS (CuK α -излучение, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) с пропорциональным детектором HI-STAR. Разрешение прибора достигало 100 нм. Образцы помещали в тонкостенные стеклянные капилляры. Температурные исследования проводили в интервале $(20-240) \pm 1^\circ\text{C}$.

Размеры областей когерентного рассеяния L и параметр паракристаллических нарушений решетки g определяли методом Хоземана–Бонарта [26] из интегральной полуширины Δs нескольких (обычно двух) порядков отражений:

$$\frac{1}{L_n^2} = \left(\frac{\Delta s}{2\pi}\right)^2 - \left(\frac{\pi g^2 n^2 s_{hk}}{2}\right)^2 \quad (1)$$

Для восстановления РЭП использовали модули структурных факторов F_{hkl} , полученные из экспериментальных интенсивностей максимумов малоуглового рентгеновского рассеяния $I(s_{hkl})$:

$$I(s_{hkl}) \sim F_{hkl}^2 m l P. \quad (2)$$

после внесения поправок на фактор повторяемости m и фактор Лоренца $L \sim s_{hkl}^{-2}$ [27]. Поляризационный фактор P равен единице для использованной геометрии съемки.

Макроскопическую плотность ориентированных образцов определяли флотационным методом с использованием смеси воды и йодистого калия (погрешность 0.002 г/см^3). Из измеренной плотности и значения периода идентичности в упорядоченной колончатой фазе рассчитывали количество мономерных звеньев, приходящихся на период.

Термический анализ проводили на ДСК-калориметре Perkin Elmer DSC-7 со скоростью нагревания/охлаждения 20 град/мин в диапазоне $15-300^\circ\text{C}$. Температуру фазовых переходов определяли как максимум соответствующих эндо- или экзотермических пиков на термограммах.

Текстуру образцов исследовали с помощью оптического поляризационного микроскопа Olympus BX-40, снабженного температурной приставкой Mettler FP-82.

2. МЕТОД ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ИЗ СООТНОШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ РЕФЛЕКСОВ

Как было отмечено во введении, важную информацию о механизме самосборки, ее движущих силах и особенностях структурных переходов в самоорганизующихся системах можно получить из РЭП, рассчитанного из соотношения интенсивности рефлексов. В дальнейшем будет показано применение метода РЭП для двух важных си-

стем – кубических мезофаз мицеллярного и биконтинуального типа, принадлежащих различным группам симметрии, а также двумерных гексагональных колончатых мезофаз.

Согласно общей теории дифракции [27], в кристаллической решетке электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ может быть представлена, как периодическая функция координат в виде ряда Фурье. Коэффициенты этого ряда являются структурными факторами F_{hkl} индивидуальных рефлексов. В общем случае можно записать

$$\Delta\rho = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0 \sim \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)], \quad (3)$$

где ρ_0 – средняя электронная плотность, x, y, z – координаты точки элементарной ячейки, измеряемые в долях ее параметра. Фазовые множители для каждого слагаемого в этом выражении – мнимые числа, поэтому восстановление РЭП для произвольной кристаллической решетки не представляется возможным. Однако существует ряд важных частных случаев, когда мнимая часть всех слагаемых в сумме (3) равна нулю. В этом случае выбор фазы для фазового множителя сводится к определению его знака (знак “плюс” относится к фазе hkl , равной нулю, а “минус” – к фазе, равной π). Например, для центрально симметричной ячейки [27, 28]:

$$\Delta\rho \sim \sum_{hkl} (\pm) |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz)]. \quad (4)$$

Другой важный случай – цилиндрически симметричные системы. В цилиндрических координатах РЭП имеет вид [29]:

$$\rho(r, \psi, z) = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} F(R, \Psi, Z) \times \exp(-2\pi(Rr \cos(\psi - \Psi) + Zz)) R dR d\Psi dZ. \quad (5)$$

В предположении цилиндрической симметрии

$$\rho(r) = 2\pi \sum_i \pm |F(R_i)| J_0(2\pi R_i r) R_i \Delta R_i, \quad (6)$$

где J_0 – функция Бесселя нулевого порядка, i – порядковый номер рефлекса, а ΔR_i – его интегральная полуширина.

Для f использованных рефлексов существует 2^f возможных комбинаций знаков фаз. Корректное определение фазы каждого из наблюдаемых рефлексов является отдельной структурной задачей, однозначное решение которой возможно лишь при применении совокупности различных методов. Один из наиболее часто используемых критериев правильного выбора комбинации фазовых множителей – минимум величины четвер-

того момента средней флуктуации электронной плотности $\langle (\Delta\rho)^4 \rangle$ [30]:

$$\langle (\Delta\rho(\mathbf{r}))^4 \rangle \sim (1/V) \int (\Delta\rho(\mathbf{r}))^4 dV, \quad (7)$$

где V – объем элементарной ячейки, а $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle}{\sqrt{\rho^2(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle^2}}$ – безразмерная нормированная флуктуация плотности $\Delta\rho(\mathbf{r}) = (\rho(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle) / (\rho^2(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle^2)^{1/2}$ (карта РЭП).

Другой способ выбора фазовых множителей – построение гистограмм электронной плотности и их сравнение с теоретическим РЭП в материале. Применение этой методики для определения структуры кубических мезофаз, образованных дендронами на основе галловой кислоты, подробно описано в [28]. Ей также будет уделено внимание далее при определении структуры дендронов с частично фторированными алкильными окончаниями.

Отметим, что применение комплекса указанных методик дает надежные результаты при относительно большом (больше четырех) количестве используемых рефлексов. Поэтому весьма важным является сравнение полученных карт РЭП с результатами молекулярного моделирования, показывающего возможность той или иной упаковки вещества при известной его плотности и форме надмолекулярных агрегатов.

Структуру супрамолекулярных агрегатов моделировали с помощью пакета программ SYBYL, Cerius, Material Studio. Использовали два набора потенциалов, позволяющих учитывать нековалентные взаимодействия при упорядочении внутри цилиндров колончатой фазы: COMPASS (*Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies*) и UFF (*Universal Force Field*). Применение набора потенциалов COMPASS, пригодного для изолированных молекул и конденсированных фаз большинства органических, полимерных и небольших неорганических соединений [31, 32], позволяет проводить параметризации частичных зарядов и параметров валентности *ab initio* с последующей оптимизацией системы. Для подтверждения результатов моделирования использовали также набор потенциалов UFF, применяемый для расчета геометрии и органических молекул, содержащих металлоорганические комплексы, поскольку он не имеет ограничений по химическому составу соединений [33].

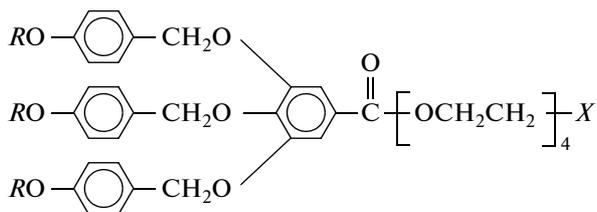


Рис. 1. Секторообразный дендрон первого поколения на основе галловой кислоты.

3. САМООРГАНИЗАЦИЯ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ – ДВУМЕРНАЯ ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ КОЛОНЧАТАЯ ФАЗА

Упорядочение и самосборка эндо- и экзорецепторов вследствие слабых нековалентных взаимодействий между ними приводят к спонтанному образованию надмолекулярных структур, форма которых определяется прежде всего формой элементарной единицы. Можно ожидать, что указанные закономерности процессов самоорганизации характерны не только для биологических, но и для синтетических макромолекул, имеющих фрагменты определенной формы. Для моделирования процессов самосборки вируса табачной мозаики в лаборатории В. Перчека (Университет Пенсильвании, Филадельфия, США) были синтезированы соединения на основе производных галловой кислоты (рис. 1), имеющие жесткие секторообразные фрагменты в боковых цепях [34–36].

Изученные дендроны имели амфифильную природу с массивными гидрофобными окончаниями различной длины $R = -(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$ ($n = 10, 12, 18$ атомов углерода) и природы, алкильное окончание могло быть частично фторировано

$R = -(\text{CH}_2)_{n-m}-(\text{CF}_2)_{m-1}-\text{CF}_3$. Фокальная гидрофильная группировка X заканчивалась либо гидроксильной группой OH , либо была присоединена к полимерной (например, полиметакрилатной) цепи. Использовались следующие обозначения для полимеров ($H10\text{-ABG-PMA}$, $H12\text{-ABG-PMA}$ и $F6H4\text{-ABG-PMA}$), а также для макромономеров с гидроксильным окончанием – ($H12\text{-ABG-OH}$, $F6H4\text{-ABG-OH}$). В указанных аббревиатурах, состоящих из трех частей, первая описывает тип алкильных окончаний (цифра – число атомов C в R , H – алкильные производные, F – фторированные), вторая – структуру мезогенной группировки (ABG – 3,4,5-три(p -илоксибензилокси)бензоат), третья – присоединение заместителя к цепи полиметакрилата (PMA) или гидроксигруппе (OH).

Детальное исследование фазового поведения синтезированных полимеров и макромономеров показало [37], что большинство исследованных соединений формируют 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.

На большеугловых рентгенограммах ориентированных образцов (рис. 2а) исследованных соединений на основе галловой кислоты присутствует ряд слоевых линий. Соответствующий период идентичности составил ~ 0.5 нм для $H12\text{-ABG-PMA}$ и $H10\text{-ABG-PMA}$ и ~ 1.0 нм для $H12\text{-ABG-OH}$ и $H10\text{-ABG-OH}$. Следует отметить качественное сходство большеугловых рентгенограмм полимера и соответствующих макромономеров: наблюдаемые нечетные слоевые линии на рентгенограммах мономеров значительно слабее четных, что делает указанное сходство еще более

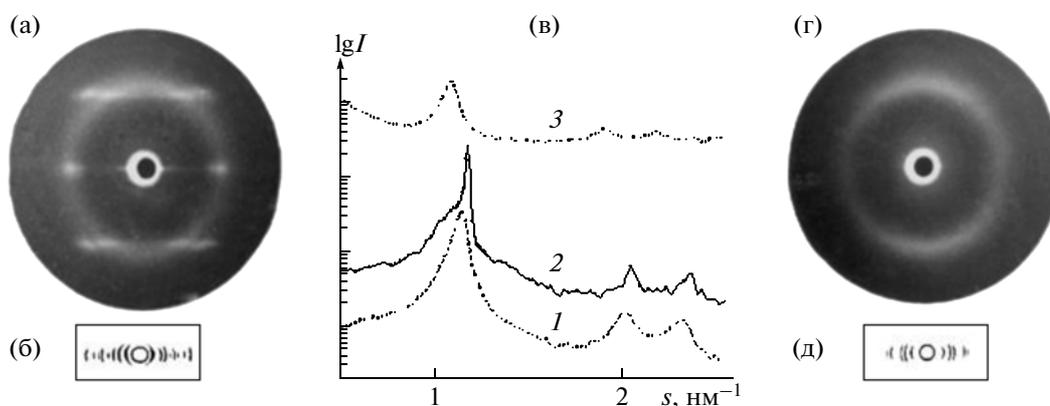


Рис. 2. Большеугловые (а, г) и малоугловые (б, д) рентгенограммы, соответствующие упорядоченной (а, б) и неупорядоченной (г, д) колончатой фазам в ориентированных образцах $H12\text{-ABG-PMA}$; в – дифрактограммы полимера $H12\text{-ABG-PMA}$ при комнатной температуре в упорядоченной колончатой фазе (1), при 56°C в неупорядоченной колончатой фазе (2), а также полимера $F6H4\text{-ABG-PMA}$ при комнатной температуре (3).

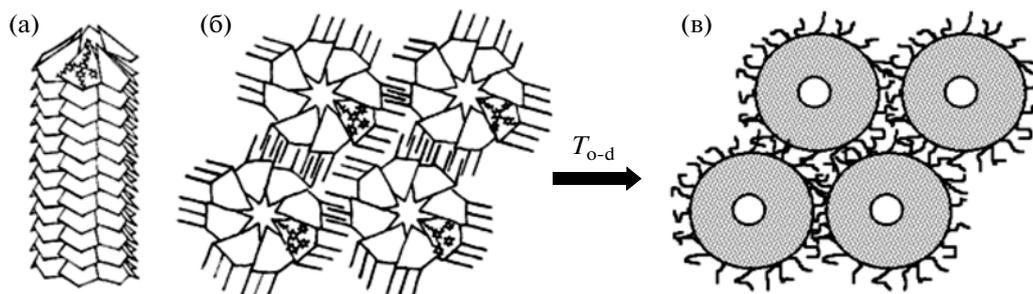


Рис. 3. Модель упорядоченной надмолекулярной структуры полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями и их макромономеров (а — вид сбоку, б — вид сверху, в — схема перехода из упорядоченной в неупорядоченную колончатую ЖК-фазу). Жесткие колонны, построенные из мезогенных групп (заштрихованные кольца), находятся в непрерывной матрице алифатических фрагментов.

значительным. Наличие немеридиональных максимумов на слоевых линиях свидетельствует о существовании трехмерного порядка в материале. Однако размер “кристаллита”, или области когерентного рассеяния, вычисленный из интегральной полуширины большеугловых экваториальных рефлексов, не превосходил 5.0 нм.

В малоугловой области рассеяния (рис. 2б) наблюдали несколько (вплоть до восьми) интенсивных экваториальных рефлексов, соответствующих гексагональной решетке с параметром, превышающим 5.0 нм. Анализ интегральной полуширины рефлексов $h00$ гексагональной решетки показал наличие очень протяженных областей когерентного рассеяния вплоть до 80 нм.

На основании полученных данных была предложена модель строения отдельной колонны, организованной из полиметакрилата с объемными боковыми секторообразными заместителями или из его низкомолекулярного аналога (*pine-tree model* — рис. 3а, 3б). Характерной чертой этой модели являются упорядоченные жесткие мезогенные группы, наклоненные под углом 40° – 50° к оси цилиндра. Рассчитанное из макроскопической плотности образцов и периода идентичности число звеньев составило 8 и 13 на период 0.5 и 1.0 нм для полимера и соответствующего макромономера соответственно. Расчет картин большеуглового рентгеновского рассеяния на спиральных структурах δ_1 (для полимера *H12-ABG-PMA*) и 13_2 (для макромономера *H12-ABG-OH*), соответствующих минимуму энергии, обнаружил отличное соответствие с экспериментально наблюдаемыми картинками. Проведенный анализ показал, что рефлексы на большеугловых рентгенограммах материала не являются брэгговскими, а соответствуют порядку внутри цилиндров и возникают как фурье-трансформанты РЭП в отдельных колоннах, которые в свою очередь упакованы в двумерную гексагональную решетку. Таким образом, изолированная колонна характеризуется наличием внутреннего порядка, определяемого

взаимодействием жестких мезогенных групп. Корреляция вдоль оси колонны c , рассчитанная из интегральной полуширины меридионального рефлекса, простирается на 20 нм. В то же время корреляция порядка между соседними цилиндрами отсутствует.

При температуре первого перехода упорядоченные алифатические окончания становятся подвижными, обеспечивая подвижность мезогенных групп, что приводит к их взаимному разупорядочению и нарушению периодичности вдоль оси цилиндра. На большеугловых рентгенограммах в области первого перехода наблюдается исчезновение слоевых линий и формирование аморфного гало со сгущением в области меридиана (рис. 2г). При этом двумерная гексагональная упаковка колонн сохраняется, а диаметр колонны изменяется на несколько процентов скачкообразно для дендронов и монотонно для полимеров за счет изменения наклона мезогенных групп относительно оси колонны. Отметим, что в низкомолекулярном образце при температуре первого фазового перехода упорядоченная и неупорядоченная колончатые фазы сосуществуют, в полимерных материалах разупорядочение происходит в течение нескольких часов, очевидно, из-за влияния полимерной цепи. Переход в неупорядоченную колончатую фазу сопровождается резким сужением малоугловых рефлексов во всех изученных образцах (рис. 2в, кривые 1 и 2). Если при температуре ниже первого фазового перехода размер области когерентного рассеяния в ориентированном образце *H12-ABG-PMA* составлял ~80 нм, включая в себя 13–14 цилиндров, то при переходе в ϕ_h -фазу размер жидкокристаллических (ЖК) доменов резко возрастает и выходит за пределы разрешения метода (ширина рефлекса становится сравнимой с шириной первичного пучка). Таким образом, переход порядок–беспорядок внутри цилиндров колончатой фазы является кооперативным процессом, включающим последовательное “плавление” алифатических оконча-

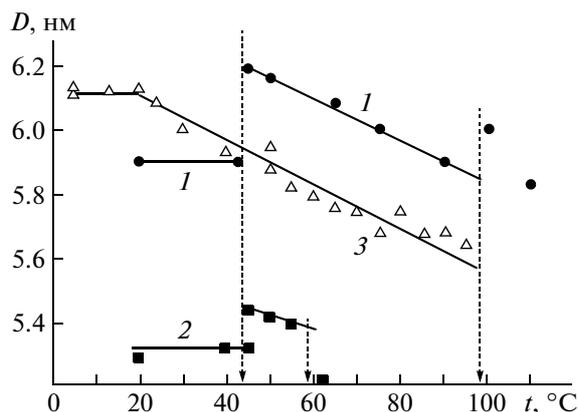


Рис. 4. Температурная зависимость параметра гексагональной решетки для образцов *H12-ABG-PMA* (1), *H12-ABG-OH* (2) и *F6H4-ABG-OH* (3). Штриховые стрелки – фазовые переходы в образцах с алкильными окончаниями. Переход от трехмерного к двумерному порядку в соединении *F6H4-ABG-OH* при $t \sim 20^\circ\text{C}$ сопровождается изменением наклона (3).

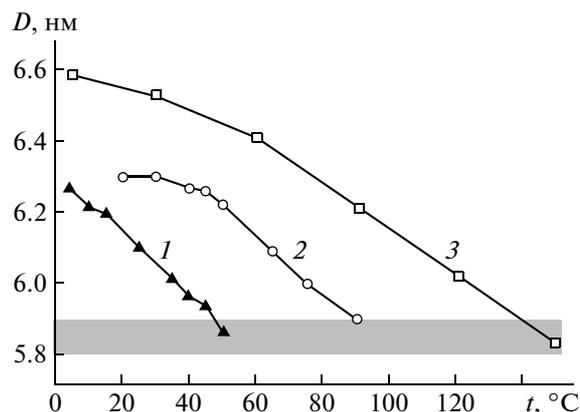


Рис. 5. Температурная зависимость параметра двумерной гексагональной решетки D во втором цикле нагревания образцов *H10-ABG-PMA* (1), *H12-ABG-PMA* (2) и *F6H4-ABG-PMA* (3). Заштрихованная область – критическое значение D в неупорядоченной колончатой ЖК-фазе.

ний и мезогенных групп. Его температура t_{o-d} в полиметакрилатах с объемными боковыми заместителями на основе галловой кислоты и их макрономеров определяется структурой и длиной алкильных окончаний: чем длиннее окончания, тем выше t_{o-d} .

Нагревание вещества в неупорядоченной колончатой фазе сопровождается существенным уменьшением диаметра цилиндров (рис. 4). Отрицательный коэффициент теплового “расширения” – необычный факт, его можно объяснить 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, в образцах *H12-ABG-PMA* наблюдается удлинение на 30% при его нагревании от комнатной температуры до $t_2 = 90^\circ\text{C}$ [38]. Важно отметить, что второй фазовый переход – изотропизация образцов – происходит при одном и том же критическом размере колонн во всех исследованных соединениях (рис. 5, [37]).

Для анализа структуры цилиндрических супрамолекулярных агрегатов в упорядоченной гексагональной колончатой фазе, образованных полимерными образцами *H12-ABG-PMA* и *F6H4-ABG-PMA*, использовали метод восстановления РЭП, измеряя соотношение интенсивностей первых четырех наблюдаемых рефлексов 100, 110, 200 и 210 (рис. 2в). Как было отмечено ранее, важнейшей проблемой получения достоверных результатов методом РЭП является выбор комбинаций знака фаз для наблюдаемых рефлексов. При выборе правильной комбинации знака фаз использовали следующие критерии.

Согласно данным молекулярного моделирования, ароматические части мезогенных групп сосредоточены в средней части цилиндров колончатой фазы, а алифатические окончания – на их периферии. Таким образом, электронная плотность внешнего кольца в колоннах, сформированных полимером *H12-ABG-PMA*, должна быть наименьшей. В то же время в полимере *F6H4-ABG-PMA* крайние атомы алифатических окончаний фторированы, и поэтому эти области обладают повышенной электронной плотностью.

Сравнение радиальных РЭП, полученных для различных комбинаций фазовых множителей, с данными молекулярного моделирования (рис. 6), а также расчет четвертого момента электронной плотности для каждой из них показали, что наиболее вероятными комбинациями знака фаз являются (+, –, –) для *H12-ABG-PMA* и (–, –, +) для *F6H4-ABG-PMA*. Например, значение четвертого момента электронной плотности для первого полимера составило 1.55, а для второго – 1.59.

Высокая интенсивность рефлекса (200) в *F6H4-ABG-4EO-PMA* обусловлена главным образом более высокой электронной плотностью фторированных алкильных окончаний по сравнению с электронной плотностью полностью углеводородных окончаний в *H12-ABG-4EO-PMA*. На фазовые множители рефлексов (110), (110) и (200) сильно влияет электронная плотность концевых сегментов. Ожидается, что при слабом фторировании алифатических окончаний комбинация фаз будет (+, –, –), но более сильное фторирование может привести к фазовому переходу комбинации (–, –, +). Рассчитанные карты РЭП хорошо соответствуют модели колончатой фазы, полученной из интенсивности и положения

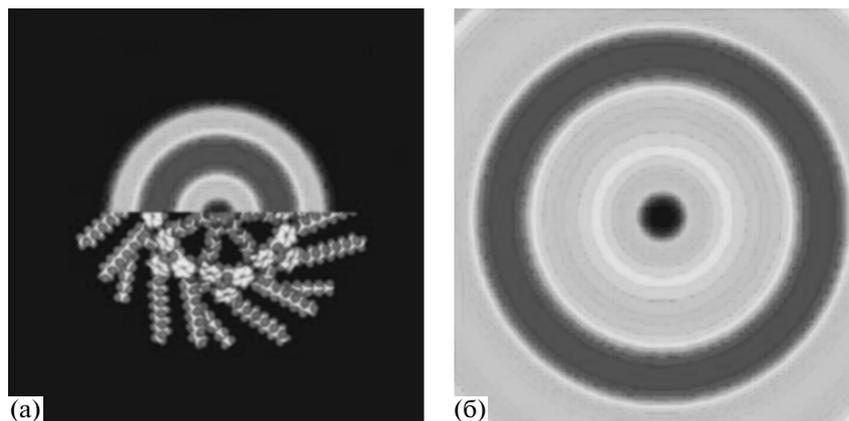


Рис. 6. Карты распределения электронной плотности, полученные для одиночных цилиндров гексагональной колончатой фазы, сформированных в соединениях *H12-ABG-РМА* (а) и *F6H4-ABG-РМА* (б). Используются фазовые комбинации: (+, −, −) и (−, +, +) соответственно. Приведено сравнение карты РЭП с результатами молекулярного моделирования (а).

большееугловых рефлексов для одноосно-ориентированных образцов исследованных полимеров. Таким образом, применение двух различных методик РСА – восстановления локального взаимного упорядочения мезогенных групп из большеугловой картины рентгеновской дифракции, с одной стороны, и определения карт РЭП сравнительно низкого разрешения из интенсивностей малоугловых рефлексов, с другой, позволяет определить структуру супрамолекулярных агрегатов, образованных жесткими мезогенными группами. Хотя решение, полученное каждым методом, является неоднозначным, их комбинация и сопоставление с данными молекулярного моделирования позволяют определять структуру самоорганизующихся частиц с чрезвычайно высокой степенью достоверности.

Более того, последовательное решение такой задачи при разных температурах позволяет проследить за эволюцией структуры надмолекулярных агрегатов при нагревании и получить ценную информацию о механизме фазовых переходов в термотропных ЖК-соединениях. Применение такого подхода будет проиллюстрировано на примере монодендронов на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями *F6H4-ABG-ОН*.

4. САМООРГАНИЗАЦИЯ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ОКОНЧАНИЯМИ; КУБИЧЕСКАЯ ФАЗА

Второй фазовый переход – изотропизация образцов – происходит при одном и том же критическом размере колонн во всех исследованных соединениях [37]. Устойчивость цилиндра опре-

деляется, с одной стороны, жесткостью ковалентной связи в полимерной цепи, а с другой – силами поверхностного натяжения на его границе, т.е. взаимодействием между ароматическими мезогенными группами и парафиновой матрицей алкильных окончаний (рис. 3). Важно отметить, что и в соединениях с частично фторированными окончаниями мезогенные группировки непосредственно соседствуют с алифатическими группами. По теореме Рэлея [39] при переходе жидкости от цилиндрической струи к капле величина поверхностной энергии уменьшается, если высота цилиндра больше длины окружности, лежащей в его основании. Поэтому устойчивость однородного цилиндра падает с уменьшением его радиуса – периодические возмущения поверхности колонны с длиной волны больше периметра сечения будут расти вплоть до полного разрушения цилиндра. Существенное влияние на поведение полимерных цилиндрических гелей и развитие в них поверхностных модуляций оказывают также упругие деформации растяжения и сдвига [40]. Ужесточение цилиндров приводит к формированию трехмерно упорядоченных структур, что и было обнаружено при нагревании образца мономера с частично фторированными алкильными окончаниями *F6H4-ABG-ОН* [41].

Оказалось, что при температурах, близких к температуре изотропизации, в ориентированных образцах этого соединения наблюдается переход от неупорядоченной колончатой фазы к кубической биконтинуальной фазе симметрии $Ia\bar{3}d$ ($a = 12.2$ нм), состоящей из системы двух непрерывных взаимопроникающих трубок (рис. 7). Базовой единицей каждой трубки является соединение двух триподов, плоскости которых развернуты друг относительно друга на 70.53° [42].

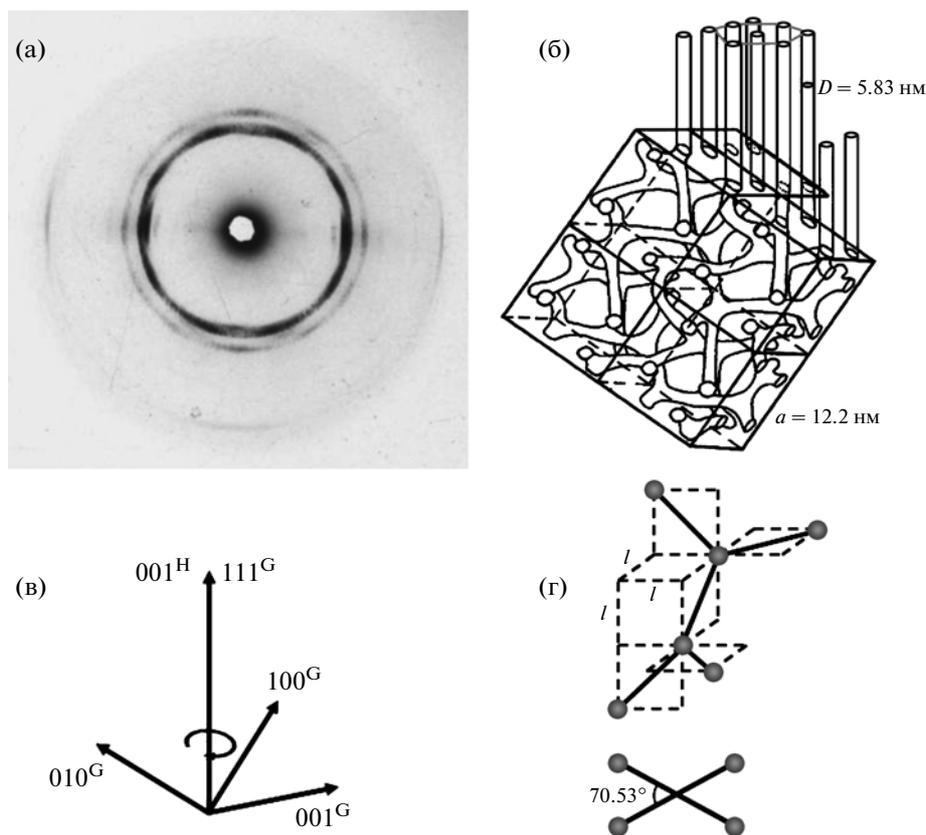


Рис. 7. Малоугловая рентгенограмма ориентированного образца *F6H4-ABG-OH* при температурах, близких к изотропизации (а); схема перехода из двумерной колончатой в трехмерно упорядоченную $Ia\bar{3}d$ -фазу (б); взаимная ориентация кристаллографических осей колончатой и гироидной фаз с учетом обнаруженных эпитаксиальных соотношений (в); г, д – основная единица гироидной структуры – соединение двух триподов, развернутых друг относительно друга на угол 70.53° ; г – вид сверху.

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 c -осевой текстуры с выделенным направлением вдоль оси вытяжки приводят к эпитаксиальным соотношениям при переходе между колончатой и $Ia\bar{3}d$ фазами: направление осей цилиндров в колончатой фазе совпадает с направлением $\{111\}$ в гироидной решетке (рис. 7б).

Подобную структуру наблюдали также в липидах [30] и блок-сополимерах [43]. Теоретически гироидная поверхность была описана в 1970 г. Шеном [43, 44] спустя почти 100 лет после первых построений Шварцем и Неовиусом трехмерных периодических минимальных поверхностей кубической симметрии, имеющих нулевую сред-

нюю кривизну и отрицательную Гауссову. Результаты Шена послужили хорошим стимулом для математиков, которые нашли целый ряд новых биконтинуальных структур или поверхностей, принадлежащих различным пространственным группам. В настоящее время интенсивно развиваются экспериментальные [45, 46] и теоретические [43, 44] методы для анализа биконтинуальных структур, а также вычислительные методики [47–49] для интерпретации экспериментальных результатов. Явный прогресс в указанном направлении наметился сразу же после выхода работы Скривена [50], в которой было предложено использовать биконтинуальные структуры Шварца, Неовиуса и Шена для описания структуры и поведения реальных физико-химических систем: микроэмульсий, растворов ПАВ и липидов.

При применении метода РЭП к такой системе в качестве основного критерия при выборе правильной комбинации фаз весьма удобно использовать сравнение теоретических и рассчитанных гистограмм электронной плотности.

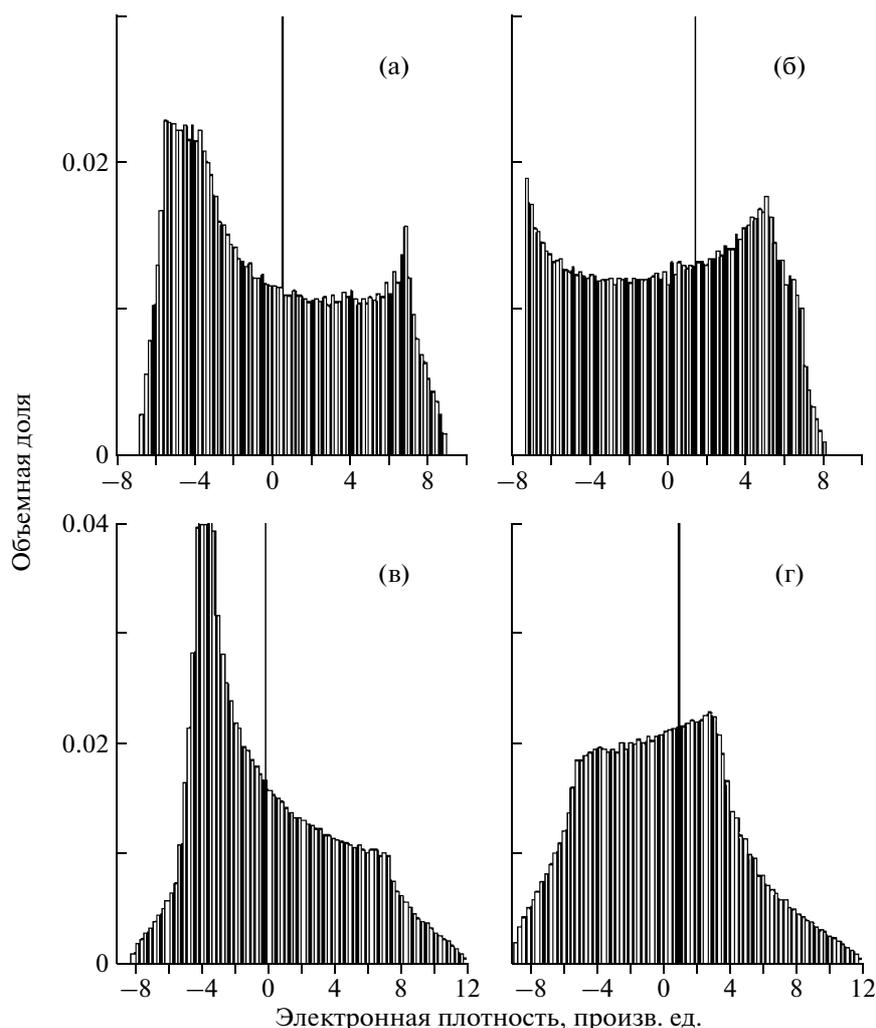


Рис. 8. Гистограммы распределения электронной плотности. Вычисления основаны на интенсивностях рефлексов (211), (220) и (400) с соответствующими фазовыми комбинациями: а – (–, –, +), б – (–, +, +), в – (–, –, –), г – (–, +, –).

Учитывая, что 42% объема молекулы *F6H4-ABG-ОН* приходится на плотную фторированную часть, линейный размер которой для полностью выпрямленного монодендрона составляет примерно 20% его длины ($l = 3.9$ нм), и меньше разрешения метода (дальний наблюдаемый рефлекс 332), можно предположить общий вид гистограмм РЭП. Они должны представлять собой два выраженных пика приблизительно одинаковой площади. Пик высокой плотности соответствует группам CF_n , а пик низкой плотности – алифатическим окончаниям и остальной части молекулы.

Такие гистограммы (рис. 8) были построены из рассчитанных карт РЭП после деления элементарной ячейки на $\sim 5 \times 10^5$ элементов и вычисления электронной плотности в каждом из них. Отмеченным выше требованиям отвечает только одна, изображенная на рис. 8а. Именно для нее и для гистограммы на рис. 8б нормированный чет-

вертый момент имеет минимальное значение, равное 1.8. Важно подчеркнуть, что после определения симметрии решетки линейное разрешение метода не имеет решающего значения для восстановления РЭП. Отсутствие дальних рефлексов может являться простым следствием значительных паракристаллических нарушений [51].

В ряде случаев применение правил симметрии, соответствующих той или иной группе симметрии, приводит к тому, что половина структурных факторов некоторого рефлекса hkl имеет один фазовый множитель, а другая половина – противоположный [28, 51]. Согласно (3), этот факт может оказать значительное влияние на РЭП. Например, для расчета карт РЭП в гироидной мезофазе монодендрона необходим “правильный” выбор знака фаз для отражений от 24-х плоскостей самого интенсивного пика 211, в случае которого 12-ти плоскостям следует поставить

в соответствие положительный, а остальным 12-ти – отрицательный фазовый множитель.

На рис. 9 изображена двойная гироидная фаза, представляющая собой два взаимно непересекающихся разветвленных на три направления трубопровода, закрученных в левую и правую спирали. Отметим, что в такой системе есть центр инверсии, что позволяет отнести эту поверхность к $Ia\bar{3}d$ -симметрии. В гироиде Шена центра инверсии нет, поэтому выражение “двойная гироидная” (*double gyroid*) мезофаза более верное с теоретической точки зрения. Сопоставление экспериментальных карт РЭП в элементарной ячейке монодендрона, имеющих характерные узоры проекций на плоскости (211) и (111) в виде двойных волн и триподов соответственно, показало хорошее согласие с рассчитанными сечениями нодальных поверхностей (рис. 9б) для решеток симметрии $Ia\bar{3}d$:

$$F_{hkl}(x, y, z) = \cos[2\pi(h+k+l)/4] \times \{ \cos 2\pi(hx+l/4)\cos 2\pi(ky+h/4) \times \cos 2\pi(lz+k/4) + \cos 2\pi(hy+l/4) \times \cos 2\pi(kz+h/4)\cos 2\pi(lx+k/4) + \cos 2\pi(hz+l/4)\cos 2\pi(kx+h/4) \times \cos 2\pi(ly+k/4) + \{ \cos[2\pi(h+k+l)/4] [\cos 2\pi(kx+l/4)\cos 2\pi(hy+k/4) \times \cos 2\pi(lz+h/4) + \cos 2\pi(ky+l/4) \times \cos 2\pi(hz+k/4)\cos 2\pi(lx+h/4) + \cos 2\pi(kz+l/4)\cos 2\pi(hx+k/4) \times \cos 2\pi(ly+h/4)] \} \}. \quad (8)$$

Видно, что для нечетных l и четных $h = 4N - 2l$ (N – натуральное число) отражений hll , знаки фаз для половины рефлексов 211 (а также половины рефлексов 332) будут противоположными. Это обстоятельство и принимали во внимание при расчете карт РЭП в элементарной ячейке монодендрона.

На рис. 10 приведены рассчитанные карты РЭП в элементарной ячейке монодендрона при 21 и 85°C: а – проекция на плоскость (211), б и в – проекции на плоскость (111), проходящие через точки диагонали куба, отстоящие от начала координат на 3/8 и 4/8 ее длины соответственно. Сплошные линии отвечают положительной электронной плотности, а пунктирные – отрицательной. Вид проекции на плоскость (211) является характерным для двойной гироидной мезофазы и представляет собой две волны, одна из которых имеет вдвое большую амплитуду. При понижении температуры наблюдается детализация карт РЭП за счет уменьшения теплового движения молекул и их упорядочения друг относительно друга. Секторообразные молекулы соединения *F6H4-ABG-OH* расположены перпендикулярно стенкам взаимопроницающих трубок. Из значений макроскопической плотности материала в двойной гироидной

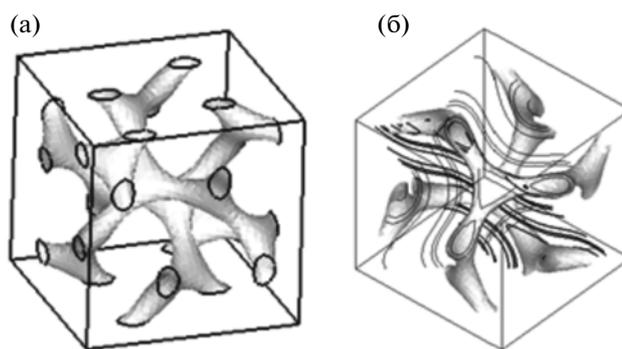


Рис. 9. Трехмерные периодические поверхности симметрии $Ia\bar{3}d$ в нодальном приближении: $0.8(\sin 4\pi x \cos 2\pi y \sin 2\pi z + \sin 4\pi y \cos 2\pi z \sin 2\pi x + \sin 4\pi z \cos 2\pi x \sin 2\pi y) - 0.2(\cos 4\pi x \cos 4\pi y + \cos 4\pi y \cos 4\pi z + \cos 4\pi z \cos 4\pi x) = 0.8$ (а). Порядок одной гироидной поверхности равен $g = 6$. Жирными линиями показаны сечения нодальных поверхностей плоскостью (211), тонкими – плоскостью (111) (б).

фазе и параметров элементарной ячейки гироидной решетки было оценено число монодендронов в элементарной ячейке ~900. Длина полностью выпрямленных молекул *F6H4-ABG-OH* монодендрона составляет 3.9 нм. Для подтверждения предложенной модели полезным является использование представления Вейерштрасса, согласно которому безразмерная площадь поверхности A^* , приходящаяся на элементарную ячейку, равна [52]:

$$A^* = A/a^2 = 3(1+r^2)/2r = 3.091, \quad (9)$$

где A – площадь поверхности биконтинуальной структуры, a – параметр элементарной ячейки, $r = K(1/2)/K(3^{1/2}/2)$, $K(k)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. Длину молекулы можно представить как отношение объема элементарной ячейки к площади поверхности биконтинуальной структуры:

$$l = a^3/A = a/A^*. \quad (10)$$

Подставляя экспериментальное значение для $a = 12.2$ нм, получим $l = 3.9$ нм, что хорошо согласуется с результатами моделирования и предположением о жесткой секторообразной форме молекулы.

Общий анализ фазового поведения дендронов на основе галловой кислоты позволил определить влияние формы субъединицы на тип самоорганизующейся структуры. Увеличение номера генерации или присоединение длинных алкильных окончаний к бензольному кольцу не только в позиции 4, но и в позициях 3, 5 приводит к изменению формы дендрона с плоской секторообразной на коническую. В общем случае, если площадь сечения мезогенной группы S увеличивается пропорционально расстоянию r от фокальной точки, она представляет собой плоский объект, фомиру-

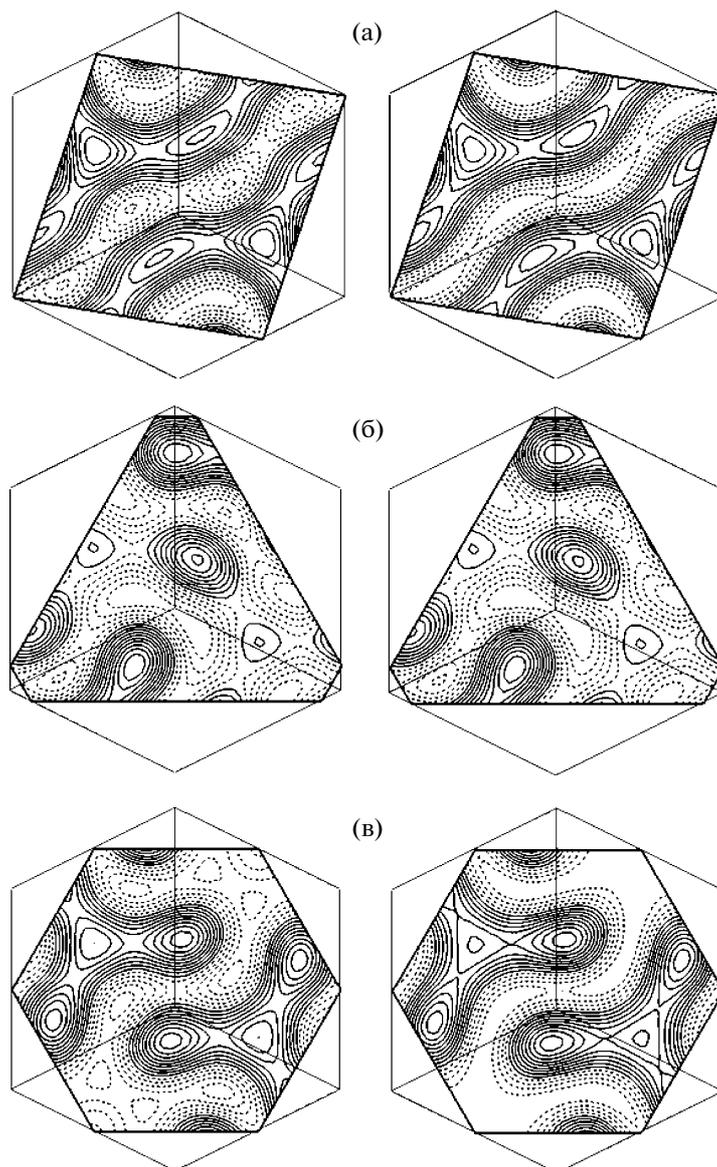


Рис. 10. Карты РЭП в элементарной ячейке монодендрона при 20 (слева) и 85°C (справа) для комбинации фаз, равной $(-, -, +)$, для отражений от плоскостей (211), (220) и (400) соответственно; а – проекция на (211), б и в – проекции на (111), проходящие через точки диагонали куба и отстоящие от вершины на $3/8$ и $4/8$ ее длины.

ющий колончатые фазы [53], описанные выше. Если $S \sim r^2$, дендрон имеет коническую форму. Такие конусы организуют чаще всего мицеллы, которые упорядочиваются в мезофазы различной симметрии [54, 55]: кубические фазы $Im\bar{3}m$ [56, 57] и $Pm\bar{3}n$ [58, 59], а также тетрагональная $P4_2/mnm$ [53]. Отметим, что изменения фокального угла дендрона можно добиться также смещением двух различных мезогенных соединений [60]. Типичная “лиотропная последовательность” фазовых состояний, характерная для сурфактантов и липидов в водном растворе, включает в себя мицеллярные кубические фазы различной степени сим-

метрии ($S \sim r^2$), колончатую фазу ($S \sim r$), смектик ($S = \text{const}$), инвертированную колончатую ($S \sim (-r)$) и инвертированную мицеллярную ($S \sim (-r^2)$) [61].

Интересно отметить, что не все ЖК-фазы, обнаруженные в лиотропных системах, наблюдаются при самосборке конических дендронов, например, отсутствуют $Fd\bar{3}m$, плотноупакованная кубическая $Fm\bar{3}m$ и гексагональная $P6_3/mmc$ фазы. Для объяснения этого факта рассмотрим функции dV/dr , представляющие собой среднее радиальное распределение объема для различных трехмерных структур (рис. 11). Эти функции представляют собой практически идеальную

форму дендрона, который бы образовывал кристаллическую решетку той или иной симметрии [53]. Представим себе сферу переменного радиуса r с центром, совпадающим с центром каждого многогранника Вороного. Пусть $v_i(r)$ – часть объема i -й кристаллической ячейки, которая (часть) находится внутри сферы. При малых r сфера растет практически свободно, поэтому $dV/dr \sim r^2$. По мере того, как сфера достигает границ многогранника Вороного, скорость роста объема с увеличением радиуса падает.

Для понимания связи между рассчитанными распределениями объема и формой дендрона рассмотрим коническую молекулу (рис. 11а), развернутую на плоскость, перпендикулярную оси конуса (рис. 11б). Тогда идеальная огибающая такой выкройки описывается распределением dV/dr . Данный подход чрезвычайно полезен при объяснении самоорганизации конических дендронов в те или иные структуры. Например, распределение объема для фазы $Im\bar{3}m$ имеет более острый пик и более короткий хвост в больших r по сравнению с фазами $Pm\bar{3}n$ и $P4_2/mnm$. Именно такое поведение дендрона – сжатие алкильных окончаний при повышении температуры из-за увеличения доли *gosh*-конформаций – приводит к переходу из последних двух фаз в $Im\bar{3}m$ при нагревании [54]. Распределение объема для фаз $Pm\bar{3}n$ и $P4_2/mnm$ практически одинаково. Действительно, часто они сосуществуют в исследованных образцах, хотя при понижении температуры предпочтительно формирование $Pm\bar{3}n$ -структуры.

Анализ рис. 11 позволяет объяснить, почему при самоорганизации конических дендронов никогда не наблюдается формирования кубической плотноупакованной фазы симметрии $Fm\bar{3}m$. Высокий пик и очень длинный хвост в области больших значений r практически несовместимы с химически допустимой формой дендронов. Можно предположить, что молекулы, допускающие формирование кубической решетки симметрии $Fm\bar{3}m$, имели бы небольшое разветвление на одном из первых углеродных атомов в алкильных окончаниях, а также небольшую долю очень длинных алкильных окончаний, способных достигать октаэдральных вакансий между многогранниками Вороного.

Таким образом, устойчивость термотропных ЖК-фаз в соединениях на основе галловой кислоты определяется энергией взаимодействия между жесткими ароматическими группировками и алифатической матрицей, в которой находятся мезогенные супрамолекулярные агрегаты. Стабилизация надмолекулярных структур может осуществляться не только за счет ван-дер-ваальсовых, но и за счет других взаимодействий – фторофобного эффекта [41, 62, 63] или ионных сил.

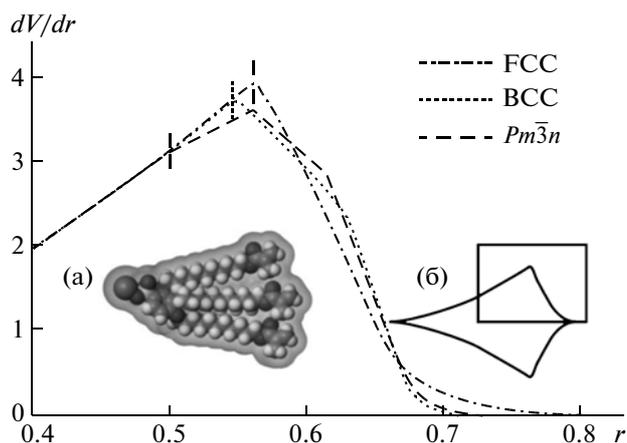


Рис. 11. Функции dV/dr , рассчитанные для различных трехмерных мицеллярных структур: $Fm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$, $Pm\bar{3}n$; а – пример конического монодендрона на основе бензолсульфоновой кислоты; б – проекция огибающей монодендрона на плоскость, перпендикулярную оси конуса.

5. САМООРГАНИЗАЦИЯ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Самоорганизация колончатых супрамолекулярных агрегатов за счет взаимодействия фокальных ионов может сопровождаться образованием ионных каналов в центре цилиндров [64]. Ярким примером таких систем являются биологические мембраны, которые служат барьером между клеткой и окружающей средой и содержат высокоселективные каналы, составленные из специализированных самоорганизующихся протеинов. Через эти каналы клетка осуществляет обмен веществ с межклеточной жидкостью [65]. Для моделирования таких систем в группах профессоров Меллера и Бегина синтезирован ряд секторообразных соединений – солей бензолсульфоновой кислоты, движущей силой самосборки которых являются сильные ионные взаимодействия фокальных групп. На примере органических солей бензолсульфонатов, солей различных металлов, в том числе двухвалентных, типа присоединения (симметричный 3,4,5- или асимметричный 2,3,4-) проанализировано влияние формы субъединицы, размера противоиона и силы взаимодействия на тип самоорганизующихся систем и их фазовое поведение. На рис. 12 в качестве примера приведены формулы исследованных бензолсульфонатов цезия.

Анализ широкого ряда солей щелочных металлов показал, что симметрично замещенные бензолсульфонаты образуют лишь колончатую мезофазу. Соли 2,3,4-бензолсульфонатов проявляют многообразие фаз, включающих как колончатые,

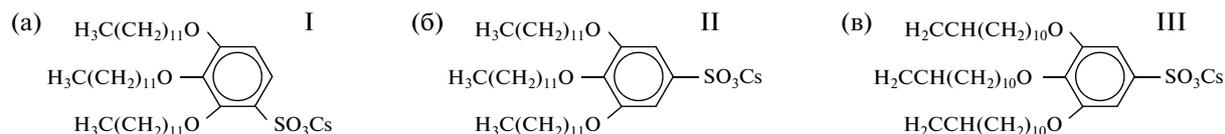
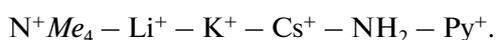


Рис. 12. Структурные формулы 2,3,4- и 3,4,5-три(алкокси)бензолсульфонатов, а также 3,4,5-три(ундец-10-енилок-си)бензолсульфоната цезия (а, б, в соответственно).

так и кубические фазы. Сопоставление температуры и энтальпии перехода из жидкокристаллического в изотропное состояние солей с различным диаметром катиона показало, что температурная область существования мезофазы уменьшается в ряду:



Рассмотрим более детально фазовое поведение солей бензолсульфоновой кислоты на примере сульфонатов цезия, различающихся типом заме-

щения (рис. 12 б, 12 в, 12 а) и строением алкильных окончаний (рис. 12 а, 12 б, 12 в).

На рис. 13 представлены малоугловые дифрактограммы 2,3,4-три(алкокси)бензолсульфоната цезия (I) при различной температуре. Свежеприготовленный образец характеризуется набором узких рефлексов, которые соответствуют моноклинной кристаллической решетке с параметрами $a = 6.58$, $b = 2.88$, $c = 1.27$ нм, $\beta = 102^\circ$. При нагревании соединения до $\sim 50^\circ\text{C}$ картина малоуглового рентгеновского рассеяния резко изменяется: наблюдаются четыре рефлекса с отношением квадратов межплоскостных расстояний $d_1^2 : d_2^2 : d_3^2 : d_4^2 = 1 : 3 : 4 : 7$, характерным для гексагональной колончатой фазы. Диаметр цилиндров составляет 3.8 нм и уменьшается при повышении температуры с коэффициентом $\beta = -(7.5 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ вплоть до температуры изотропизации $\sim 220^\circ\text{C}$ (рис. 14).

Интенсивность рефлексов колончатой фазы практически не изменяется вплоть до температуры изотропизации, при которой они исчезают. Низкое значение теплоты плавления (2.2 кДж/моль) и отсутствие большеугловых рефлексов указывают на

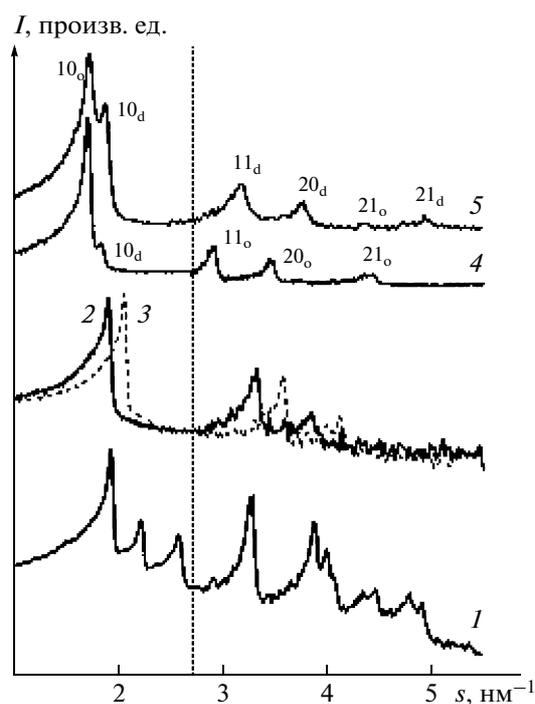


Рис. 13. Кривые малоуглового рассеяния 2,3,4-три(алкокси)бензол-сульфоната цезия при различных температурах: 1 – свежеприготовленный образец при 20°C , кристаллическое состояние; 2 – нагретый до 70°C и 3 – до 120°C , в обоих случаях – неупорядоченная колончатая фаза; 4, 5 – при комнатной температуре после охлаждения до 70°C с преобладанием упорядоченной (4) и неупорядоченной (5) колончатой фазы. Интенсивность рассеяния в дальних областях (справа от штриховой вертикальной линии) увеличена в 5 раз. Указаны индексы рефлексов упорядоченной (hk_o) и неупорядоченной (hk_d) колончатой фазы (4, 5).

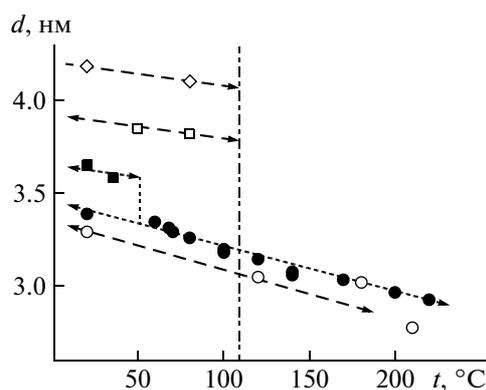


Рис. 14. Температурная зависимость межплоскостных расстояний, соответствующих первому рефлексу, для 2,3,4-три(алкокси)бензолсульфоната цезия (закрашенные символы) и 3,4,5-три(алкокси)бензолсульфоната цезия (пустые символы). Квадраты – d_{10} упорядоченной колончатой фазы; круги – d_{10} неупорядоченной колончатой фазы; ромбы – кристаллические фазы в свежеприготовленных образцах; пятиугольник – кубическая фаза. Вертикальные линии – переходы порядок–беспорядок в образцах.

то, что при $t > 70^\circ\text{C}$ в образце **I** формируется неупорядоченная колончатая фаза (C_{hd}), для которой характерно отсутствие корреляции между соседними цилиндрами, упакованными в двумерную гексагональную решетку. При охлаждении до комнатной температуры на малоугловой диффрактограмме соединения **I** появляются четыре рефлекса, соответствующие упорядоченной колончатой фазе с диаметром цилиндров 4.2 нм. В то же время рефлексы неупорядоченной колончатой фазы сохраняются. Содержание двух фаз в образце очень чувствительно к температуре — переход порядок—беспорядок во втором и дальнейших циклах нагревания—охлаждения происходит в широком диапазоне температур вблизи комнатной температуры. Молекулярное моделирование подтверждает справедливость предложенной модели — диаметр цилиндров колончатой фазы составляет 4.8 нм при *транс*-конформации алкильных окончаний.

Отметим, что тип присоединения иона металла к бензолсульфоновой группе оказывает существенное влияние на фазовое поведение вещества. Рассмотрим, например, температурное поведение 3,4,5-три(алкокси)бензолсульфоната цезия (**II**) (рис. 15). На диффрактограмме свежеприготовленного образца наблюдается один широкий максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию ~4.2 нм, его третий, пятый, седьмой и девятый порядки, а также ряд кристаллических рефлексов наблюдаются при $s > 6 \text{ нм}^{-1}$. Изучение 3,4,5-три(ундец-10-енилокси)бензолсульфоната цезия (**III**), отличающегося от **II** только наличием одной двойной связи у первого атома каждого алкильного окончания, а также соединения **I**, показало, что в исследованных бензолсульфонатах цезия при комнатной температуре формируется упорядоченная колончатая фаза C_{ho} . Рефлексы 11 и 20 могут не наблюдаться в соединении **II** из-за специфического распределения электронной плотности в супрамолекулярных агрегатах. При нагревании до 110°C на рефлексе 10 развивается плечо ($s \sim 2 \text{ нм}^{-1}$), выше этой температуры наблюдается появление трех рефлексов с межплоскостными расстояниями $d_{10} = 3.1$, $d_{11} = 1.8$ и $d_{20} = 1.5$ нм, а в области больших углов исчезают кристаллические рефлексы, что соответствует появлению неупорядоченной колончатой фазы C_{hd} . Данные оптической поляризационной микроскопии также указывают на наличие обратимого перехода порядок—беспорядок внутри колонн. После охлаждения образцов до комнатной температуры со скоростью $\sim 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ обе фазы сосуществуют, так как переход кинетически заторможен, он, согласно данным мало- и большеуглового рентгеновского рассеяния, заканчивается в течение нескольких дней, что обусловлено сильными ионными взаимодействиями в центрах супрамолекулярных колонн.

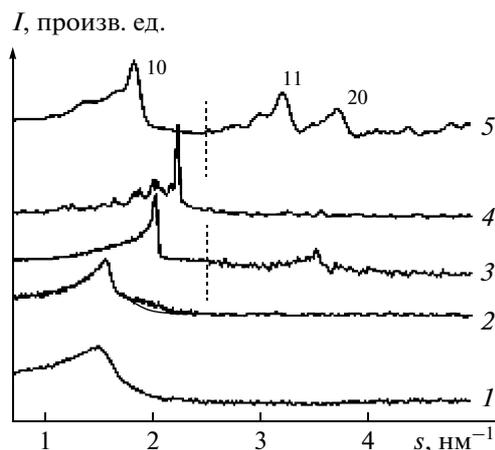


Рис. 15. Малоугловые кривые рассеяния образцами 3,4,5-три(алкокси)бензолсульфоната цезия **II**: 1 — свежеприготовленный образец при 20°C ; 2, 3, 4 — нагретый до 125 , 180 и 230°C соответственно; 5 — при комнатной температуре после охлаждения. Интенсивность рассеяния в дальних областях (справа от штриховой вертикальной линии) увеличена в 5 раз.

По этой же причине интервал существования мезофазы при одинаковых длинах алифатических окончаний в соединениях на основе галловой кислоты заметно меньше и не превышает 100°C .

В отличие от соединений на основе галловой кислоты, в которых переход из неупорядоченной в упорядоченную колончатую фазу сопровождается положительным скачком диаметра колонн (ослабление ван-дер-ваальсовых связей между мезогенными группировками и их взаимное упорядочение приводят к увеличению эффективного угла наклона молекулы по отношению к оси цилиндра), в солях бензолсульфоновой кислоты наблюдается его резкое уменьшение. В то же время для обоих соединений температурное поведение вещества в неупорядоченной колончатой фазе характеризуется уменьшением диаметра колонны со сравнительно высоким температурным коэффициентом.

Неупорядоченная колончатая фаза в соединении **II** наблюдается при повышении температуры вплоть до 190°C , дальнейшее нагревание приводит к изотропизации образцов. При охлаждении до 160°C восстанавливается неупорядоченная колончатая фаза, которая в свою очередь переходит в упорядоченную колончатую фазу с диаметром цилиндров 4.5 нм при комнатной температуре. Как было отмечено выше, переход порядок—беспорядок кинетически заторможен, и при комнатной температуре упорядоченная и неупорядоченная колончатая фазы сосуществуют. Диаметр цилиндров в неупорядоченной колончатой фазе составляет 3.8 нм при 20°C . Сравнение параметров решетки колончатых фаз соединений **I** и **II** показывает, что разница диаметра колонн больше

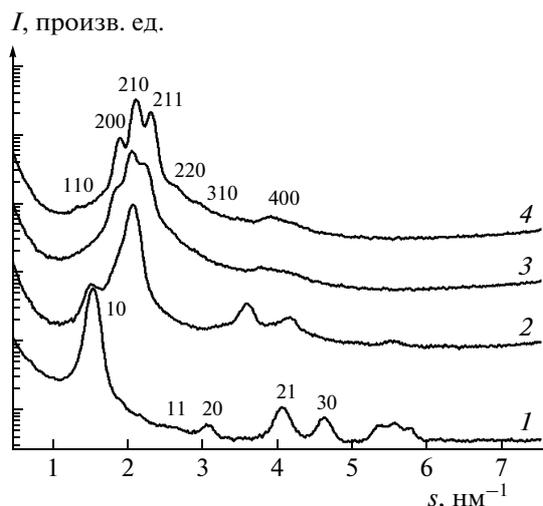


Рис. 16. Малоугловые дифрактограммы рассеяния образцами 3,4,5-трис-(ундец-энилокси)бензолсульфоната цезия: при комнатной температуре (1); 110°C (2); 230°C (3) и при охлаждении до 120°C (4). Отмечены положения рефлексов упорядоченной колончатой фазы ($D = 4.65$ нм, 1) кубической мезофазы симметрии $Pm\bar{3}n$ с параметром ячейки $a = 6.48$ нм (4).

для упорядоченной колончатой фазы (4.2 и 4.5 нм соответственно), чем для неупорядоченной (3.9 и 3.8 нм). Этот факт легко объясним, так как разница в присоединении атома щелочного металла должна сказываться на взаимном расположении дендронов в упорядоченной колончатой фазе, в то время как в неупорядоченной колончатой фазе произвольное положение дендронов сглаживает эту разницу.

Особенностью поведения исследованного материала с винильными группами в алифатических окончаниях монодендронов является формирование в нем высокотемпературной кубической мезофазы. Нагревание материала до температур выше 180°C приводит, как и в случае дендронов на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями, к появлению на малоугловой рентгенограмме очень узких дифракционных рефлексов, соответствующих отдельным крупным доменам новой фазы (рис. 16). Наблюдали четыре рефлекса с отношением квадратов межплоскостных расстояний $d_{200}^2 : d_{210}^2 : d_{211}^2 : d_{310}^2 = 4 : 5 : 6 : 10$, характерным для кубической фазы симметрии $Pm\bar{3}n$ ($a = 6.64$ нм). При охлаждении эта фаза не исчезает; напротив, появляются новые рефлексы 110, 220 и 400, что свидетельствует о возрастании кристаллического порядка в материале. При 120°C соответствующий параметр кристаллической решетки составлял 6.48 нм. Отжиг образцов на воздухе при комнатной температуре приводил к восстановлению упорядоченной колончатой фазы.

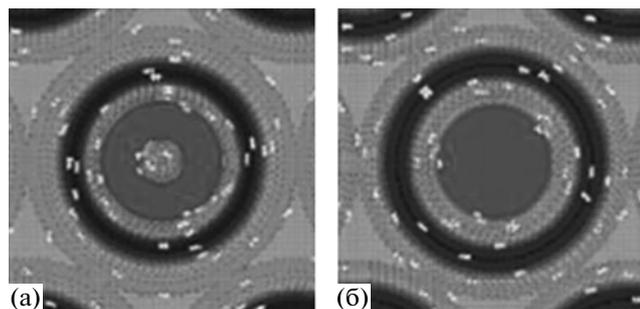


Рис. 17. Карты распределения электронной плотности в соединении II в упорядоченной (а) и неупорядоченной (б) колончатой фазе.

Важно отметить, что переход из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу сопровождается существенным перераспределением электронной плотности внутри колонн, которое приводит к изменению относительной интенсивности малоугловых рефлексов. Как было показано, в упорядоченной колончатой фазе наиболее интенсивный рефлекс – 10, остальные рефлексы очень слабые. В неупорядоченной колончатой фазе рефлексы становятся более интенсивными, их соотношение составляет $I_{10} : I_{11} : I_{20} = 1 : 0.06 : 0.02$. Важно то, что значительное перераспределение электронной плотности – характерная особенность всего класса солей бензолсульфоновой кислоты с длинными алкильными окончаниями.

Рассчитанные карты РЭП в цилиндрах колончатой фазы (рис. 17) действительно показывают, что их структура изменяется при переходе порядок–беспорядок. При комнатной температуре в центре колонны наблюдается небольшая область низкой электронной плотности, обрамленная участками высокой электронной плотности (канал в центре колонны, организованный взаимным упорядочением атомов цезия). При повышении температуры увеличение подвижности мезогенных групп приводит к их взаимному разупорядочению – канал закрывается. Таким образом, соли бензолсульфоновой кислоты можно использовать при создании переключаемых электронных каналов, открытых при низкой температуре и закрывающихся при ее повышении. Отметим, что температура перехода и размер канала меняются при изменении радиуса катиона и химического строения алкильной части молекулы, что позволяет регулировать селективность и температуру перекрытия каналов.

6. САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ, ФОРМИРУЮЩИЕ ИОННЫЕ КАНАЛЫ

Одним из наиболее перспективных и многообещающих направлений современного материаловедения, способным принести значительные изменения в развитие практических методов современной химии, фармакологии и экологии, является создание искусственных функциональных мембран, способных осуществлять селективный, контролируемый транспорт соединений [66–69]. Известный пример искусственных мембран – перфторированные иономерные мембраны (*Nafion*[®]), обладающие хорошими механическими свойствами и высокой селективностью при разделении катионов [70]. Такие системы обладают рядом недостатков, например невозможностью произвольно увеличивать содержание кластеров, поскольку иономеры становятся растворимыми при увеличении доли сульфонатов в растворе. Жидкокристаллические термотропные соединения, образованные секторообразными молекулами, представляют собой серьезную альтернативу перфторированным иономерам, в том числе за счет возможности сравнительно легко ориентировать образцы, создавая высокоупорядоченные системы каналов.

Рассмотренные дендроны на основе бензолсульфонатов, способные к формированию протяженных супрамолекулярных колончатых структур благодаря ионным взаимодействиям [71, 72], открывают новые возможности для создания таких умных материалов. Для стабилизации полученных супрамолекулярных агрегатов были синтезированы соли 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси)бензолсульфоната натрия (рис. 18), имеющие неопредельные группы в алифатических окончаниях [72].

Анализ рентгеновского рассеяния в больших и малых углах показал, что при комнатной температуре в образцах 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси) бензолсульфоната натрия наблюдается упорядоченная колончатая гексагональная фаза с диаметром цилиндров $D = 3.80 \pm 0.01$ нм, характеризующаяся тремя малоугловыми рефлексами 10, 11 и 20 (соотношение квадратов межплоскостных расстояний $d_1^2 : d_2^2 : d_3^2 = 1 : 3 : 4$), а также большеуглового рефлекса ($d = 0.66$ нм), указывающего на наличие порядка в супрамолекулярных цилиндрах.

Нагревание материала сопровождается сдвигом малоугловых рефлексов в большие углы, соответствующим уменьшению параметра двумерной гексагональной решетки. Диаметр колонны уменьшается, вероятно, за счет увеличения подвижности алифатических окончаний и накоп-

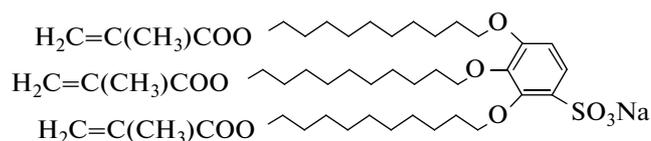


Рис. 18. Структурная формула 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси)бензолсульфоната натрия.

ления в них *gosh*-конформеров, и при 53°C он составляет 3.65 ± 0.01 нм. Этой температуре соответствует мезоморфный переход с теплотой $\Delta H = 1.2$ кДж/моль. Важно отметить, что в соединении с насыщенными алифатическими окончаниями 2,3,4-три-(ундецилокси)бензолсульфонате натрия нагревание насцентных порошков до 50°C также сопровождается переходом в неупорядоченную колончатую фазу с близким значением диаметра цилиндров $D = 3.61$ нм.

Исчезновение большеуглового рефлекса и данные поляризационной оптической микроскопии позволяют однозначно утверждать, что наблюдаемый переход в 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси)бензолсульфонате натрия связан с потерей порядка внутри колонн и образованием неупорядоченной колончатой гексагональной фазы. Об этом свидетельствует резкое изменение относительной интенсивности рефлексов из-за перераспределения электронной плотности в цилиндрах колончатой фазы. Кроме того, в области перехода наблюдается характерный скачок размера областей когерентного рассеяния до 86.4 нм и параметра паракристаллических нарушений $g = 4.25\%$. Но в этом случае изменения структуры цилиндров колончатой фазы являются необратимыми: охлаждение образцов и их повторный нагрев не сопровождаются появлением пика мезофазного перехода. Рассчитанный коэффициент термического расширения оказался равным $\beta = -(1.2-1.3) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному изменению диаметра колонн. Потеря растворимости образцов свидетельствует о том, что в материале протекает сшивание, в том числе между метакрилоильными заместителями в хвостовых окончаниях дендронов, принадлежащих различным колоннам, которое сопровождается образованием непрерывной алкильной матрицы, содержащей колонны из бензолсульфонатных групп с постоянным диаметром. Отметим, что за счет образования сетки молекулярных сшивков образцы перестают не только растворяться, но и набухать в растворителе, поэтому оценка молекулярных характеристик образующегося полимерного материала не представляется возможной. При охлаждении образцов до комнатной температуры параметр двумерной гексагональной упаковки в них незначитель-

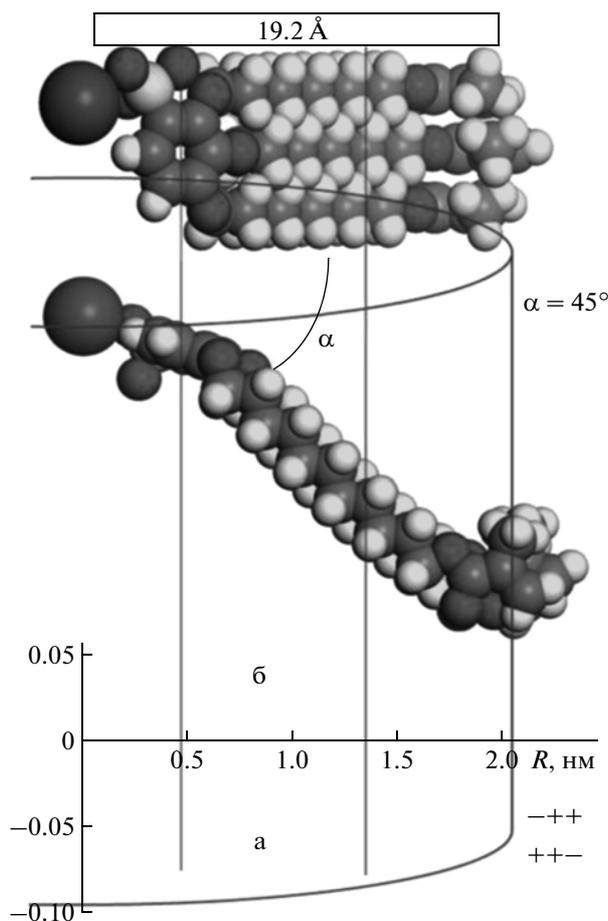


Рис. 19. Радиальное распределение электронной плотности, рассчитанное из карт РЭП для фазовых комбинаций $(-, +, +)$ (а), и $(+, +, -)$ (б).

но понижается, заметно отличаясь от своего первоначального значения, что служит дополнительным подтверждением образования сплошной матрицы из алкильных окончаний.

Для анализа механизма структурного перехода в образцах 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси)бензолсульфоната натрия изучали изменение карт РЭП, полученных из соотношения интенсивностей рентгеновских рефлексов. Как было отмечено в экспериментальной части, для трех рефлексов возможно восемь перестановок знаков фаз, однако все перестановки можно разделить на пары, связанные между собой операцией инверсии. Карты РЭП для них совпадают с точностью до знака разности электронных плотностей. Учитывая, что фокальные бензолсульфонатные группы обладают повышенной электронной плотностью и расположены в центре цилиндров колончатой фазы, рассматривались лишь четыре фазовые комбинации. Как было отмечено, критерием выбора знаков фаз является минимизация значения четвертого момента электрон-

ной плотности, наименьшим значением которого обладают комбинации $(-, +, +)$ 1.86 и $(+, +, -)$ 2.00. Для фазовых комбинаций $(+, -, +)$ и $(+, +, +)$ значения $\langle(\Delta\rho)^4\rangle$ значительно выше 3.78 и 6.05 соответственно.

Анализ карт РЭП позволяет утверждать, что комбинация $(+, -, +)$ неверна, поскольку наиболее удаленные от центров цилиндров области обладают более высокой электронной плотностью, чем границы цилиндров, а для комбинации $(+, +, +)$ слишком велико значение четвертого момента РЭП. В результате выбраны две фазовые комбинации для рефлексов 10, 11 и 20: $(-, +, +)$ и $(+, +, -)$. Соотнесение радиальных РЭП для них, а также их сопоставление с формой и размерами молекулы 2,3,4-три-(11'-метакрилоилундецил-1'-окси)бензолсульфоната натрия показаны на рис. 19. Согласно результатам молекулярного моделирования, наклон молекул длиной 2.7 нм относительно оси цилиндра, составляющий около 45° , позволяет объяснить значение диаметра супрамолекулярных цилиндров колонн — 3.6 нм. Линейная плотность цилиндров (количество мезогенных групп, приходящихся на единицу длины вдоль оси цилиндров), рассчитанная из экспериментальной плотности образцов и диаметра колонн, оказалась равной 8.8 нм^{-1} , что находится в приемлемом для подобного класса веществ диапазоне от 6.3 до 13 нм^{-1} .

Поскольку электронная плотность концевых групп, содержащих метакрилоильные окончания, должна быть выше, чем алкильных окончаний в центре цилиндра, можно утверждать, что искомая фазовая комбинация $(-, +, +)$. Отметим, что при нагревании не происходит существенной реорганизации материала в цилиндрах колончатой фазы. Поэтому можно предположить, что знаки фаз структурных факторов рассеяния также не изменяются. Анализ карт РЭП при различных температурах показал, что сокращение цилиндров колончатой фазы происходит в основном за счет концевых групп, содержащих метакрилоильные группы. При этом понижается их электронная плотность. Этот эффект можно объяснить более равномерным распределением концевых групп в пространстве и формированием «истинной» однородной матрицы в процессе сшивания. Одновременно заметно повышается электронная плотность в центрах цилиндров колончатой фазы, вероятно, за счет сужения ионных каналов. В [72] показано, что важную роль в химическом сшивании молекул исследованного соединения играет облучение рентгеновским пучком. Материал способен к формированию высокоориентированных структур не только в наномасштабе, но и на микроуровне. Отмеченные особенности его структуры являются важными с точки зрения возможного практического применения синтезированного соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование фазового поведения самоорганизующихся дендронов на основе галловой и бензолсульфоновой кислот позволило выделить основные этапы в организации надмолекулярных ансамблей. Прежде всего это образование индивидуальных супрамолекулярных агрегатов (протяженных цилиндров, сферических мицелл) за счет слабых нековалентных взаимодействий мезогенных групп и последующее упорядочение внутри них, понижающее внутреннюю энергию системы. Супрамолекулярные агрегаты в свою очередь организуются в двумерные или трехмерные надмолекулярные решетки в зависимости от жесткости их периферийных областей. Форма надмолекулярных агрегатов и ее изменение с температурой является функцией химического строения мезогенной группы, что позволяет проводить направленный дизайн сложных самоорганизующихся систем, обладающих “умным” откликом на изменение внешних воздействий.

Исследование строения супрамолекулярных агрегатов стало возможным благодаря применению уникальной комбинации методов — рентгеновской дифракции в больших и малых углах, молекулярного моделирования, дифференциальной сканирующей калориметрии и оптической поляризационной микроскопии. Использование двух различных методик рентгеноструктурного анализа — восстановления локального взаимного упорядочения мезогенных групп из большеугловой картины рентгеновской дифракции, с одной стороны, и определения карт РЭП сравнительно низкого разрешения из интенсивностей малоугловых рефлексов, с другой, позволяет определять структуру самоорганизующихся частиц с чрезвычайно высокой степенью достоверности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00669-а) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-4006.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lawrence D.S., Jiang T., Levitt M. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 2229.
2. Melngailis J., Mondelli A.A., Berry III I.L., Mohondro R. // J. Vacuum Sci. Technol. B. (Microelectron. Nanometer Structures). 1998. V. 16. P. 927.
3. Cerrina F. // J. Phys. D (Appl. Phys.). 2000. V. 33. P. R103.
4. Chase J.G., Smith B.W. // J. Intell. Mater. Syst. Structures. 2001. V. 12. P. 807.
5. Benschop J.P.H., Van Dijsseldonk A.J.J., Kaiser W.M., Ockwell D.C. // Solid State Technol. 1999. V. 42. P. 43.
6. Mirkin C.A., Hong S.H., Demers L. // Chem. Phys. Chem. 2001. V. 2. P. 37.
7. Whitesides G.M., Grzybowski B. // Science. 2002. V. 295. P. 2418.
8. Lehn J.M. // Science. 1985. V. 227. № 4689. P. 849.
9. Lehn J.M. // Ang. Chem. Engl. 1988. V. 27. № 1. P. 89.
10. Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J. // Ang. Chem. Engl. 1988. V. 27. № 1. P. 113.
11. Schneider H.J., Durr H. Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry. New York: VCH, 1993.
12. Lehn J.M. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1993. V. 169. P. 1.
13. Klug A. // Ang. Chem. 1983. B. 22. № 8. S. 565.
14. Klug A. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1994. V. 348. № 1686. P. 167.
15. Izraelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. New York: Acad. Press, 1992.
16. Li Q.L., Mathur G., Homsy M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 1494.
17. Hong S., Reifenberger R., Tian W. et al. // Superlattices Microstruct. 2000. V. 28. P. 289.
18. Gorman C.B., Carroll R.L., Fuierer R.R. // Langmuir. 2001. V. 17. № 22. P. 6923.
19. Wan Y., Shi Y., Zhao D. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 932.
20. Wan Y., Yang H.F., Zhao D.Y. // Acc. Chem. Res. 2006. V. 39. P. 423.
21. Lee J., Kim J., Hyeon T. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 2073.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1, 4. М.: Физматлит, 1995.
23. Smith P.A., Nordquist C.D., Jackson T.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 1399.
24. Thurn-Albrecht T., DeRouchey J., Russell T.P., Jaeger H.M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 9. P. 3250.
25. Xu X.L., Majetich S.A., Asher S.A. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 46. P. 13864.
26. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т.1. М.: Мир, 1976.
27. Guinier A. Theorie et Technique de la Radiocristallographie. Paris: Dunod, 1956.
28. Balagurusamy V.S.K., Ungar G., Percec V., Johanson G. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 9. P. 1539.
29. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
30. Mariani P., Luzzati V., Delacroix H. // J. Mol. Biol. 1988. V. 204. P. 165.
31. Sun H. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 7338.
32. Rigby D., Sun H., Eichinger B.E. // Polym. Int. 1998. V. 44. P. 311.
33. Rappé A.K., Colwell K.S., Casewit C.J. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 3438.
34. Percec V., Heck J., Tomazos D. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1993. № 22. P. 2799.
35. Kwon Y.K., Danko C., Blackwell J. et al. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1994. V. 87. P. 103.
36. Percec V., Johansson G., Heck J. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1993. № 13. P. 1411.

37. Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 40.
38. Kwon Y.-K., Chvalun S.N., Blackwell J. et al. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 5. P. 1552.
39. Lord Rayleigh // *Philos. Mag.* 1892. V. 34. P. 177.
40. Barriere B., Sekimoto K., Leibler L. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 4. P. 1735.
41. Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2134.
42. Vigild M.E., Almdal K., Mortensen K. et al. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5702.
43. Wohlgemuth M., Yufa N., Hoffman J., Thomas E.L. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 17. P. 6083.
44. Hyde S.T. // *Current Opin. Solid State Mater. Sci.* 1996. V. 1. № 5. P. 653.
45. Jinnai H., Watashiba H., Kajihara T., Takahashi M. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 14. P. 7554.
46. Nishikawa Y., Koga T., Hashimoto T., Jinnai H. // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 11. P. 3254.
47. Choy D., Chen S.-H. // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 63. № 2. P. 021401-1.
48. Burghardt W.R., Krishnan K., Bates F.S., Lodge T.P. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 10. P. 4210.
49. Fredrickson G.H., Ganesan V., Drolet F. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 1. P. 16.
50. Scriven L.E. // *Nature*. 1976. V. 263. № 5573. P. 123.
51. Yakunin A.N. // *Central Eur. J. Phys.* 2004. V. 2. № 3. P. 535.
52. Schwarz U., Gompper G. // *Lect. Notes Phys.* V. 600 / Eds. Mecke K.R., Stoyan D. Berlin: Springer-Verlag, 2002. P. 120.
53. Ungar G., Liu Y., Zeng X.B. et al. // *Science*. 2003. V. 299. P. 1208.
54. Percec V., Holerca M.N., Uchida S. et al. // *Chem. Eur. J.* 2002. V. 8. P. 1106.
55. Percec V., Mitchell C.M., Cho W.-D. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 19. P. 6078.
56. Yeardley D.J.P., Ungar G., Percec V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 8. P. 1684.
57. Duan H., Hudson S.D., Ungar G. et al. // *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. P. 4134.
58. Hudson S.D., Jung H.-T., Percec V. et al. // *Science*. 1997. V. 278. P. 449.
59. Borisch K., Diele S., Goring P. et al. // *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. V. 36. № 19. P. 2087.
60. Borisch K., Tschierske C., Goring P., Diele S. // *Chem. Commun.* 1998. P. 2711.
61. Gehringer L., Bourgogne C., Guillon D., Donnio B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 12. P. 3856.
62. Чвалун С.Н., Щербина М.А., Якунин А.Н. и др. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 2. С. 266.
63. Percec V., Johansson G., Ungar G., Zhou J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 41. P. 9855.
64. Beginn U., Yan L., Chvalun S.N. et al. // *Liquid Crystals*. 2008. V. 35. № 9. P. 1073.
65. Alberts B., Bray D., Lewis J. et al. *The Molecular Biology of the Cell*. 3rd ed. New York: Garland Publishers, 1994.
66. Peinemann K.V., Nunes S.P. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
67. Feng X., Huang R.Y.M. // *Int. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. P. 1048.
68. Noble R.D., Stern A.S. *Membrane Separation Technology: Principles and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 1995.
69. Afonso C.A.M., Crespo J.G. *Green Separation Processes*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
70. Robertson M.A.F., Yeager H.L. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 5166.
71. Бакиров А.В., Якунин А.Н., Щербина М.А. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 9–10. С. 41.
72. Zhu X., Scherbina M.A., Bakirov A.V. et al. // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 19. P. 4667.