

УДК 541.64.539.2

НОВЫЕ БИНАФТИЛСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ ХИРАЛЬНУЮ НЕМАТИЧЕСКУЮ ФАЗУ¹

© 1997 г. В. П. Шибаев*, Н.-J. Deußen***, А. Ю. Бобровский*, П. В. Шибаев**, К. Schaumburg***, Т. Bjornholm***, Н. И. Бойко*, К. Bechgaard****

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Химический* и физический** факультеты

119899 Москва, Воробьевы горы

***Centre for Interdisciplinary Studies of Molecular Interactions.

Department of Chemistry, University of Copenhagen

Fruebjergvej 3, DK-2100, Copenhagen, Denmark

****Department of Solid State Physics, Riso, Roskilde, Denmark

Поступила в редакцию 06.05.96 г.

Принята в печать 30.07.96 г.

Впервые получены жидкокристаллические сополимеры на основе нематогенного фенилбензоатного акрилового мономера и новых хиральных бинафтилсодержащих метакриловых мономеров. Показано, что сополимеры с содержанием бинафтильных звеньев меньше 16 мол. % образуют хиральную нематическую фазу, причем реализация спиральной надмолекулярной организации в этой фазе осуществляется за счет наличия атропоизомерных бинафтильных групп. Рассчитаны значения закручивающей силы хиральных звеньев различного строения, построена температурная зависимость силы индукции спирали. Необычайно высокие отрицательные значения температурного коэффициента закручивающей силы объяснены с позиций конформационного изменения геометрии бинафтильного фрагмента.

ВВЕДЕНИЕ

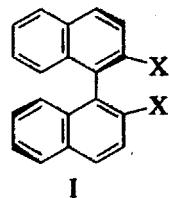
Большой интерес, проявляемый в последние годы к хиральным низкомолекулярным и полимерным ЖК-системам, обусловлен важностью в функционировании биологических объектов и процессах жизнедеятельности, а также возможным использованием их при создании новых перспективных материалов, таких как сегнетоэлектрики, пиро- и пьезоэлектрики, холестерики и т. д. [1–4]. Обнаружение новых типов мезофаз в жидких кристаллах и ЖК-полимерах, таких как голубые фазы [5–7], закрученные смектики [8] и других типов спиральных структур (Twist Grain Boundary (TGB-фазы) [9]), также стимулировали значительный интерес к этим необычным геликоидальным структурам.

Возможность образования хиральных ЖК-соединений обусловлена в основном наличием хирального центра в составе молекулы, в роли которого выступает один или несколько асимметрических атомов углерода. Наличие асимметрического атома вызывает появление двух пространственных форм молекулы, двух оптических антиподов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33820).

Большинство низкомолекулярных и полимерных ЖК-соединений, синтезированных к настоящему времени, соответствуют именно этому типу хиральности.

В то же время возможен другой случай пространственной изомерии, известный под названием атропоизомерии [10, 11], обусловленной ограничением свободного вращения вокруг простой связи С–С. Этот тип изомерии называют также вращательной или азимутальной. В случае бинафтилина, бинафтола и его производных хиральность связана с ограничением вращения вокруг связи 1–1', соединяющей две пары нафтalinовых колец (так называемая C₂-симметрия):

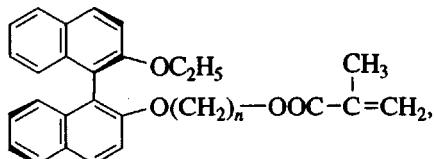


Как показано в ряде экспериментальных и теоретических работ [11–13], производные бинафтола, будучи введенными в нематические жидккие кристаллы, способствуют формированию хиральной мезофазы, при этом их закручающая способность (сила индукции спирали β) существенно

зависит от химической природы заместителей X и их местоположения в бинафтильном фрагменте.

Продолжая начатые ранее исследования по систематическому синтезу и изучению поведения широкого круга хиральных бинафтилпроизводных с различными заместителями [14] и их смесей с низкомолекулярными жидкими кристаллами [15, 16], мы обратились к синтезу хиральных бинафтилсодержащих метакриловых мономеров, имея в виду получение новых гомо- и сополимеров и изучение особенностей их оптических свойств, обусловленных наличием атропоизомеров в составе макромолекул.

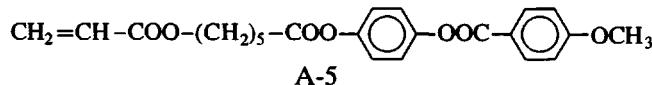
Общая формула синтезированных метакриловых мономеров приведена ниже.



где $n = 3$ (МБ-3), 5 (МБ-5) и 11 (МБ-11).

В настоящей работе представлены данные по синтезу трех новых оптически активных мономеров: (*S*)-2-этокси-2'-(3-метакрилоксипропокси)-1,1'-бинафтила (МБ-3); (*S*)-2-этокси-2'-(3-метакрилок-

сиpentокси)-1,1'-бинафтила (МБ-5); (*S*)-2-этокси-2'-(3-метакрилоксиундеканокси)-1,1'-бинафтила (МБ-11) и описаны термические и оптические свойства хиральных сополимеров, полученных путем сополимеризации указанных мономеров с нематогенным акриловым мономером:

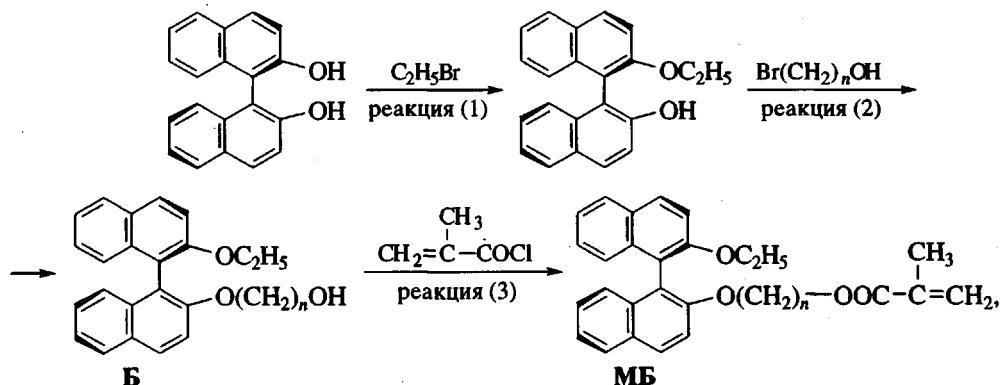


Цель настоящей работы – систематическое изучение влияния концентрации хиральных бинафтильных групп, длины спейсера на фазовое поведение и оптические свойства синтезированных сополимеров, определение закручающей силы бинафтильных фрагментов и оценка влияния их конформации на оптические свойства сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров

Оптически чистый (*S*)-1,1'-бинафтилин-2,2'-диол (бинафтол) получали согласно методике [17]. Реакции превращения бинафтола в метакриловые мономеры, содержащие алифатические группы различной длины, показаны ниже.



где $n = 3$ (Б-3, МБ-3), 5 (Б-5, МБ-5) и 11 (Б-11, МБ-11).

Основные методики синтеза указанных здесь мономеров и промежуточных соединений приведены ниже.

(*S*)-2-этокси-2'-гидрокси-1,1'-бинафтили (реакция 1). Смесь (*S*)-2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафтилина (18.5 г, 64.6 ммоль), бромэтана (8.0 г, 73.4 ммоль), сухого карбоната калия (40 г) и катализитического количества NaI в безводном ацетоне (100 мл) перемешивали при нагревании в течение трех суток с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. После охлаждения реакционную смесь выливали в воду и трижды экстрагировали эфиrom. Экстракт дважды промывали 10%-ным раствором NaOH и насыщенным рас-

твором NaCl. После подкисления щелочной вытяжки при помощи экстракции CH_2Cl_2 выделили 3.3 г исходного соединения. Эфирную вытяжку сушили над MgSO_4 и растворитель отгоняли в вакуме. Полученное масло перекристаллизовывали из 100 мл этанола. Полученный продукт белого цвета, содержащий моно- и диалкилированный бинафтол, очищали при помощи колоночной хроматографии (элюент – смесь CH_2Cl_2 -петролейный эфир (1 : 1)). Выход 6.50 г (32%).

Найдено, %: C 84.0; H 6.17.

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$

вычислено, %: C 84.05; H 5.77.

ЯМР ^1H (CDCl_3) δ (250 МГц): 7.98 (д, 9Гц, 1Н), 7.88 (д, 9Гц), 7.87 (д, 8Гц, 1Н), 7.84 (д, 8Гц, 1Н), 7.42 (д, 9Гц, 1Н), (д, 9Гц, 1Н), 7.38–7.14 (м, 5Н), 7.05 (д, 8 Гц, 1Н), 4.9 (д, OH, 1Н), 4.05 (м, ArOCH₂–, 2Н), 1.08 (т, 7Гц, CH₃, 3Н).

Масс-спектр: m/z (%) = 115(15), 120(18), 135(7), 202(18), 226(22), 228(21), 239(29), 257(19), 268(22), 286(30), 314[M+](100). $[\alpha]_D^{25} + 35.9$ (CHCl_3 , $c = 0.1$).

(S)-2-этокси-2'-(3-гидроксипропокси)-1,1'-бинафталин (Б-3) (реакция (2)). Смесь (S)-2-этокси-2'-гидрокси-1,1'-бинафталина (3.00 г, 9.54 ммоль), 3-бромпропанола (1.59 г, 11.44 ммоль), сухого карбоната калия (4 г) и каталитического количества NaI в 50 мл сухого ацетона перемешивали при нагревании в безводных условиях в течение трех суток. После охлаждения реакционную смесь выливали в воду и трижды экстрагировали эфиrom. Органическую вытяжку промывали водой и сушили над MgSO₄. Раствор упаривали в вакууме. Полученное масло очищали колоночной хроматографией на силикагеле (градиентное элюирование CH₂Cl₂–AcOEt (0–100%)). Выход 4.18 г (90%).

Найдено, %: C 80.20; H 6.50.

Для C₂₅H₂₄O₃
вычислено, %: C 80.62; H 6.50.

ЯМР ^1H (CDCl_3) δ (250 МГц): 7.96 (д, 9 Гц, 2Н), 7.88 (д, 9Гц), 7.87 (д, 8Гц, 2Н), 7.44 (д, 9Гц, 2Н), 7.33 (ddd, 7, 8, 1.5 Гц, 2Н), 7.09–7.24 (м, 4Н), 4.13 (м, 2Н), 4.01 (м, 2Н), 3.25 (т, –CH₂OH, 2Н), 1.68 (м, 2Н), 1.5 (с, –OH, 1Н), 1.02 (т, 7Гц, CH₃, 3Н).

Масс-спектр: m/z (%) = 115(18), 120(13), 226(20), 228(19), 239(35), 257(15), 268(34), 286(34), 314(22), 372[M+](100). $[\alpha]_D^{25} - 35.6$ (CHCl_3 , $c = 0.2$).

(S)-2-этокси-2'-(3-гидроксипентокси)-1,1'-бинафталина (Б-5) (реакция (2)). Синтез данного соединения проводили согласно методике получения соединения Б-3. Отличие заключалось лишь в использовании другого количества реагентов: 5-бромпентанола (1.91 г, 11.43 ммоль), прокаленного карбоната калия (6 г), сухого ацетона (75 г) и времени проведения реакции (4 сут). Кроме того, продукт экстрагировали эфиrom вместо CH₂Cl₂. Выход 3.10 г (81%).

Найдено, %: C 79.15; H 7.36.

Для C₂₇H₂₈O₃
вычислено, %: C 80.97; H 7.05.

ЯМР ^1H (CDCl_3) δ (250 МГц): 7.93 (д, 9 Гц, 2Н), 7.85 (д, 8Гц, 2Н), 7.41 (д, 9Гц, 1Н), 7.40 (д, 9Гц, 1Н), 7.30 (ddd, 7, 8, 1.5Гц, 2Н), 7.10–7.24 (м, 4Н), 4.02 (м, 2Н), 3.88 (м, 2Н), 3.26 (т, –CH₂OH, 2Н), 2.1 (с, –OH, 1Н), 1.41 (м, 2Н), 1.03 (т, 7 Гц, CH₃, 3Н), 0.90 (м, 2Н).

Масс-спектр: m/z (%) = 70(17), 115(19), 226(24), 239(43), 257(21), 268(39), 286(49), 314(100), 400[M+](72). $[\alpha]_D^{25} - 67.6$ (CHCl_3 , $c = 0.2$).

(S)-2-этокси-2'-(3-гидроксиундеканокси)-1,1'-бинафталин (Б-11) (реакция (2)). Смесь (S)-2-этокси-2'-гидрокси-1,1'-бинафталина (3.00 г, 9.54 ммоль), 11-бромундеканола (2.87 г, 11.42 ммоль), сухого карбоната калия (9 г) и каталитического количества NaI в 90 мл сухого ацетона перемешивали при нагревании с обратным холодильником в течение трех суток. После охлаждения реакционную смесь выливали в воду и трижды экстрагировали эфиrom. Органическую вытяжку промывали водой и сушили над MgSO₄. Раствор упаривали в вакууме. Полученное масло очищали колоночной хроматографией на силикагеле (градиентное элюирование CH₂Cl₂–AcOEt (0–100%)). Выход 4.18 г (90%).

Найдено, %: C 80.61; H 8.37.

Для C₃₃H₄₀O₃
вычислено, %: C 81.78; H 8.32.

ЯМР ^1H (CDCl_3) δ (250 МГц): 7.92 (д, 9Гц, 1Н), 7.91 (д, 9 Гц, 1Н), 7.84 (д, 8Гц, 2Н), 7.40 (д, 9Гц, 1Н), 7.39 (д, 9Гц, 1Н), 7.10–7.32 (м, 6Н), 4.02 (м, 2Н), 3.91 (м, 2Н), 3.63 (т, –CH₂OH, 2Н), 0.9–1.6 (м, 19Н), 1.03 (т, 7Гц, CH₃, 3Н).

Масс-спектр: m/z (%) = 70(16), 115(13), 228(12), 239(30), 257(18), 268(41), 286(58), 314(72), 484[M+](100). $[\alpha]_D^{25} - 55.2$ (CHCl_3 , $c = 0.2$).

(S)-2-этокси-2'-(3-метакрилоксипропокси)-1,1'-бинафталина (МБ-3) (реакция (3)). Смесь (S)-2-этокси-2'-(3-гидроксипропокси)-1,1'-бинафталина (3.00 г, 8.05 ммоль), свежеперегнанного триэтиламина (0.946 г, 9.35 ммоль) и метакрилоилхлорида (0.977 г, 9.35 ммоль) в 300 мл высущенного эфира нагревали при перемешивании с обратным холодильником в течение трех суток. Затем реакционную смесь промывали последовательно раствором соляной кислоты, водой, 10%-ным раствором NaHCO₃ и снова водой. Эфирный раствор сушили над MgSO₄ и растворитель отгоняли в вакууме после фильтрации. Полученное масло растворяли в CH₂Cl₂ и пропускали через слой силикагеля (1 см), после отгонки растворителя сушили в вакууме. Выход 3.33 г (94%).

Найдено, %: C 78.01; H 6.34.

Для C₂₉H₂₈O₄
вычислено, %: C 79.07; H 6.34.

ЯМР ^1H (CDCl_3) δ (400 МГц): 7.94 (д, 9Гц, 1Н), 7.93 (д, 9Гц, 1 Н), 7.85 (д, 8Гц, 1Н), 7.84 (д, 8Гц, 1Н), 7.41 (д, 9Гц, 1Н), 7.40 (д, 9Гц, 1Н), 7.31 (ddd, 7, 8, 1.5Гц, 1Н), 7.29 (ddd, 7, 8, 1.5Гц, 1Н), 7.21 (ddd, 8, 7, 1.5 Гц, 1Н), 7.17 (ddd, 8, 7, 1.5Гц, 1Н), 7.16 (д, 8Гц, 1Н), 7.10 (д, 8Гц, 1Н), 5.97 (дд, 2, 1.6Гц, 1Н), 5.48 (дд, 2, 1.6Гц, 1Н), 3.96–3.77 (м, 4Н), 3.77 (м, 2Н).

1.86 (дд, 1, 1.6Гц, 3Н), 1.77 (м, 2Н), 1.02 (т, 7Гц, СН₃, 3Н).

Масс-спектр: m/z (%) = 128(100), 215(2), 226(8), 239(13), 255(7), 268(17), 285(4), 440[M+](100).

$[\alpha]_D^{25} - 54.1(\text{CHCl}_3, c = 0.1)$.

(S)-2-этокси-2'-(3-метакрилоксипентанокси)-1,1'-бинафталина (МБ-5), (S)-2-этокси-2'-(3-метакрилоксиундеканокси)-1,1'-бинафтол (МБ-11) (реакция (3)). Оба мономера синтезировали по методике, приведенной для МБ-3.

Мономер МБ-5. Выход 88%.

Найдено, %: С 76.02; Н 7.03.

Для С₃₁H₃₂O₄
вычислено, %: С 79.46; Н 6.88.

ЯМР ¹Н (CDCl₃) δ (250 МГц): 7.93 (д, 9Гц, 1Н), 7.92 (д, 9Гц, 1Н), 7.86 (д, 8Гц, 1Н), 7.84 (д, 8Гц, 1Н), 7.41 (д, 9Гц, 1Н), 7.40 (д, 9Гц, 1Н), 7.09–7.34 (м, 6Н), 6.03 (дд, 1Н), 5.52 (дд, 1Н), 4.1–3.7 (м, 6Н), 1.91 (дд, 3Н), 0.9–1.7 (м, 6Н), 1.03 (т, 7Гц, СН₃, 3Н).

Масс-спектр: m/z (%) = 87(10), 115(7), 226(9), 239(19), 257(10), 268(20), 314(31), 486[M+](100).

$[\alpha]_D^{25} - 50.8(\text{CHCl}_3, c = 0.025)$.

Мономер МБ-11. Выход 88%.

Найдено, %: С 78.79; Н 8.04.

Для С₃₇H₄₄O₄
вычислено, %: С 80.40; Н 8.02.

ЯМР ¹Н (CDCl₃) δ (400 МГц): 7.92 (д, 9Гц, 1Н), 7.91 (д, 9Гц, 1Н), 7.85 (д, 8Гц, 1Н), 7.83 (д, 8Гц, 1Н), 7.41 (д, 9Гц, 1Н), 7.40 (д, 9Гц, 1Н), 7.31 (ddd, 7, 8, 1.5Гц, 1Н), 7.29 (ddd, 7, 8, 1.5Гц, 1Н), 7.10–7.22 (м, 4Н), 6.09 (дд, 1, 1.6Гц, 1Н), 5.54 (дд, 2, 1.6 Гц, 1Н), 4.14 (т, 7Гц, 2Н), 3.85–4.10 (м, 4Н), 1.86 (дд, 1, 1.6Гц, 3Н), 0.9–1.7 (м, 18Н), 1.04 (т, 7Гц, СН₃, 3Н).

Масс-спектр: m/z (%) = 70(83), 115(10), 228(15), 239(31), 257(23), 268(40), 286(60), 314(97), 552[M+](100). $[\alpha]_D^{25} - 45.3(\text{CHCl}_3, c = 0.1)$.

Идентификация мономеров и промежуточных соединений

Идентификацию всех промежуточных и конечных соединений проводили с использованием методов ЯМР, масс-спектрометрии, а также результатов элементного анализа.

Спектры ЯМР ¹Н снимали на спектрометре "Bruker AM-250" в растворах CDCl₃ с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта.

Оптическое вращение хиральных соединений измеряли на спектрополяриметре "Perkin-Elmer" (модель 141).

Масс-спектрометрические исследования осуществляли на приборе "Jeol" JMS-HX/HX-110 Tandem.

Получение полимеров

Гомополимеры хиральных бинафтилсодержащих метакрилатов МБ-3, МБ-5 и МБ-11 и сополимеры с нематогенным мономером А-5 получали радикальной полимеризацией в бензольном растворе с использованием ДАК в качестве инициатора при 65°C. Остатки мономеров удаляли путем переосаждения и длительного кипячения с метанолом.

Физико-химические методы исследования

Текстурные исследования выполняли с использованием поляризационного микроскопа "ЛОМО Р-112", оборудованного нагревательным столиком с микропроцессорной регулировкой скорости изменения температуры "Mettler FP-86". Наблюдения вели, как правило, в скрещенных поляризаторах.

Калориметрические исследования проводили с использованием термосистемы "Mettler TA-4000". Скорость изменения температуры составляла 5–10 град/мин. Образцы готовили в виде таблеток массой 10–20 мг. Расчет тепловых эффектов проводился автоматически с помощью микропроцессора по стандартным программам.

Рентгенографический анализ проводили на приборе УРС-55 с использованием CuK_α-излучения. Рентгенограммы получали на плоской пленке. Расстояние образец–пленка составляло 60.5 и 89.0 мм. В случае съемки при повышенной температуре нагревание осуществляли при помощи специальной приставки, позволяющей поддерживать постоянную температуру.

Селективное отражение света исследовали, измеряя светопропускание на спектрофотометре "Hitachi U-3400". Для изучения температурной зависимости селективного отражения света использовали специально сконструированную кювету, совмещенную с термостатируемой ячейкой "Mettler FP-80", позволяющей поддерживать температуру исследуемого образца с точностью до 0.1°C. Образцы полимеров готовили в виде тонких пленок между кварцевыми стеклами. Планарную текстуру сополимеров получали путем механического сдвига стекол. Перед снятием спектров образцы подвергали отжигу при фиксированных температурах выше температуры стеклования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бинафтилсодержащие мономеры получали согласно схеме, приведенной в экспериментальной части, используя оптически активный (S)-2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафталин. На первой стадии одну из

двух гидроксильных групп бинафтола "защищали", превращая ее в оксиэтильную группу, а затем использовали вторую гидроксильную группу для введения спейсера ($n = 3.5$ и 11) в состав бинафтолового ядра за счет ее взаимодействия с бромспиртами. И, наконец, на третьей стадии в полученные бинафтилсодержащие спирты с алифатическими спейсерами вводили двойную связь, превращая их в мономеры за счет взаимодействия с метакрилоилхлоридом.

Следует отметить, что наименьший выход (около 32%) наблюдали лишь для реакции (1), в то время как реакции (2) и (3) протекали с высоким выходом (80–90%). Поскольку все промежуточные продукты, как и мономеры, являются новыми веществами, их подвергали элементному анализу, снимали спектры ЯМР и масс-спектры. Результаты всех аналитических исследований, представленных в экспериментальной части, показали хорошее соответствие приведенным химическим формулам. Важно отметить также то, что в процессе синтеза мономеров не происходит рацемизации и все полученные мономеры с "энантиомерной чистотой" более 99% имеют отрицательный знак оптической активности, которая лишь несколько уменьшается в ряду МБ-3, МБ-5 и МБ-11 (от $[\alpha]_D^{25} - 54^\circ$ ($n = 3$) до $[\alpha]_D^{25} - 45^\circ$ ($n = 11$) (при $c = 0.1$ мол. % в CHCl_3)).

Все гомополимеры, полученные полимеризацией бинафтилсодержащих мономеров МБ-3, МБ-5 и МБ-11, представляют собой аморфные, стеклообразные при комнатной температуре, вещества, температуры стеклования которых лежат соответственно при 90, 68 и 38°C. Как видно, здесь про-

является хорошо известная закономерность – температура стеклования гомополимеров "падает" с ростом длины спейсера, демонстрируя его пластифицирующее действие [18, 19]. В то же время гомополимер мономера А-5 характеризуется достаточно широким интервалом нематической мезофазы ($T_c = 25^\circ\text{C}$ и $T_{pr} = 120^\circ\text{C}$) [13].

В таблице приведены составы трех серий сополимеров МБ- n -А-5, указаны температура их фазовых переходов, а также длина волн селективного отражения света λ_{max} . Как видно, все синтезированные сополимеры образуют ЖК-фазу при условии, что концентрация бинафтолсодержащих звеньев не превышает 12 мол. %.

Рентгенограммы сополимеров характеризуются наличием одного диффузного гало в больших углах рассеяния ($2\theta \approx 20^\circ$) и отсутствием каких-либо малоугловых рефлексов.

Оптико-микроскопические исследования трех серий сополимеров, содержащих не более 12 мол. % бинафтильных звеньев, показали, что при охлаждении из изотропного расплава образуется конфокальная текстура, которая легко трансформируется в планарную при механическом сдвиге покровного стекла. Эта текстура селективно отражает свет в ИК-области (λ_{max} , таблица), что совместно с рентгенографическими данными дает основание говорить о реализации закрученной нематической фазы N^* .

Определение типа мезофазы позволило построить обобщенную фазовую диаграмму для всех трех серий исследованных сополимеров. Как следует из рис. 1, увеличение концентрации бинафтилсодержащих звеньев в сополимере ведет к

Фазовые переходы и длины волн селективного отражения света бинафтилсодержащих сополимеров

Сополимер МБ- n -А-5	Содержание хиального мономера, мол. %	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{pr}, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{max}, \text{нм}$ (при 22°C)
$n = 3$				
1	8	35	100	2300
2	12	37	84	–
3	16	39	–	–
$n = 5$				
4	6	33	104	1500
5	8	36	95	1320
6	10	35	91	1150
7	12	34	68	–
8	16	37	–	–
$n = 11$				
9	6	30	99	1870
10	8	29	90	1420
11	12	31	75	–
12	16	29	–	–

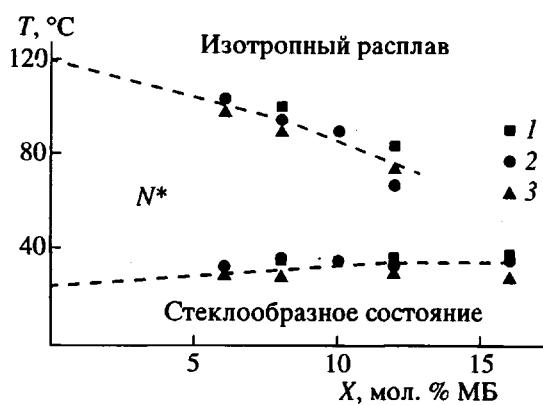


Рис. 1. Фазовая диаграмма сополимеров МБ-3-А-5 (1), МБ-5-А-5 (2) и МБ-11-А-5 (3).

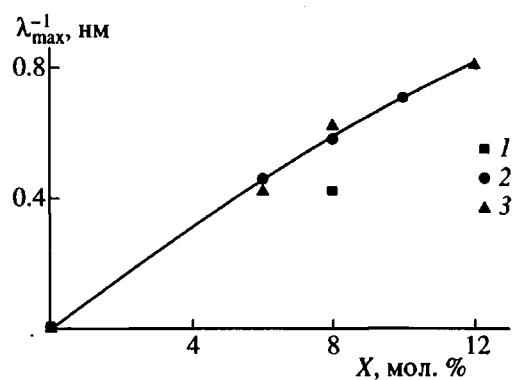


Рис. 2. Зависимость обратной длины волны максимума селективного отражения света λ_{\max}^{-1} от состава сополимеров МБ-3-А-5 (1), МБ-5-А-5 (2) и МБ-11-А-5 (3).

незначительному росту температуры стеклования, в то время как температуры просветления всех сополимеров, находящихся в хиральной нематической фазе, резко уменьшаются практически независимо от длины спейсера бинафтильных звеньев.

Как известно, при изучении оптических свойств индуцированной геликоидальной мезофазы как в низкомолекулярных немато-хиральных смесях, так и в хиральных сополимерах широко используется понятие закручивающей силы хиральной добавки [1, 13], или «силы индукции спирали» β , выражаемой соотношением

$$\beta = 1/Pc, \quad (1)$$

где P – шаг спирали (мкм), c – концентрация хиральной добавки (мол. %). Если учесть, что длина волны максимума селективного отражения света λ_{\max} связана с шагом спирали простым соотношением

$$\lambda_{\max} = nP \quad (2)$$

(n – средний показатель преломления среды) и если принять $n = \text{const}$, то можно записать выражение для закручивающей силы спирали в виде

$$\beta = n(d\lambda_{\max}^{-1}/dc) \quad (3)$$

Зависимость λ_{\max}^{-1} от концентрации бинафтильных фрагментов для исследованных серий сополимеров представлена на рис. 2. Важно подчеркнуть, что для построения указанной зависимости использованы значения длин волн селективного отражения света, взятые при приведенной температуре, близкой к температуре просветления $T = 0.9T_{np}$, поскольку при этой температуре параметр порядка для всех сополимеров должен иметь примерно одинаковое значение [1].

Из рисунка видно, что сополимеры с длиной спейсера бинафтильных звеньев $n = 5$ и 11 описывается практически одной и той же зависимостью λ_{\max} от концентрации бинафтильных звеньев. Несколько выпадает из этой серии образец, имеющий самый короткий спейсер у бинафтильных фрагментов (МБ-3-А-5). Так, если закручивающая сила β первых из указанных сополимеров составляет $\sim 12-13 \text{ мкм}^{-1}$, то величина β сополимера МБ-3-А-5 должно быть несколько меньше.

Как видно из рис. 1 и таблицы, сополимер, содержащий лишь 8% бинафтильных звеньев (МБ-3-А-5) имеет максимальный шаг спирали из всех исследованных образцов. Однако дальнейшее увеличение содержания хиральных звеньев приводит к разрушению спиральной надмолекулярной структуры, что выражается в значительном уширении спектров селективного отражения света и «вырождении» возможности формирования пленочной текстуры. Данный факт позволяет говорить о том, что бинафтильная группа (в силу своего значительного объема) вносит ощутимые нарушения в структуру мезофазы и чем короче спейсер, тем больше проявляется данный эффект. Это существенно отличает бинафтильные сополимеры от ранее исследованных сополимеров, полученных на основе холестерина [1], где разрушение геликоидальной мезофазы никогда не наблюдалось при таких малых концентрациях немезоморфного хирального компонента; для проявления такого эффекта требовалось обычно не менее 20–25 мол. % оптически активных звеньев.

Таким образом, сополимеризация нематогенного мономера (А-5) с хиральными мономерами, содержащими бинафтильную группу, обладающую C_2 -хиральностью, привела, как и в случае использования хиральных мономеров с асимметрическим атомом углерода, к реализации в полученных соединениях геликоидальной мезофазы. Следует отметить, что при этом закручивающая сила бинафтильных производных оказалась несколько

ниже хорошо изученных ранее холестеринсодержащих сополимеров [1].

Как и в случае последних, величина β оказалась слабо зависящей от длины спейсера (в пределах изменения n от 3 до 11). Это обстоятельство дает основание высказать предположение о том, что факторами, определяющими величину закручивающей силы, являются, по-видимому, их геометрическая форма и мольное вращение, которое практически одинаково для всех мономеров, независимо от длины спейсера. Как уже указывалось выше, значения $[\alpha]_D^{25}$ меняются весьма незначительно в ряду исследованных мономеров. Следовательно, "химическое" введение производных би-нафтола в макромолекулы нематического полимера стимулирует формирование закрученной N^* -мезофазы. Свойства данной мезофазы в первом приближении сходны со свойствами ранее изученных хиральных ЖК-сополимеров, образование надмолекулярной спиральной структуры в которых обусловлено наличием асимметрических атомов в боковых ответвлениях.

Однако различие между этими двумя типами хиральности ярко проявляется при изучении температурной зависимости селективного отражения света λ_{\max} и закручивающей силы β . Рисунок 3 демонстрирует температурные зависимости этих параметров для сополимеров, различающихся длиной спейсера.

Оба сополимера ($n = 5$ и 11) характеризуются сходным характером кривых в области температур до 60–65°C: значения λ_{\max} практически не меняются, в то время как дальнейшее повышение температуры сопровождается резким ростом длины волны максимума селективного отражения света, что свидетельствует о "раскрутке" холестерической спирали. Рассматривая эти данные, следует отметить два обстоятельства.

Во-первых, для большинства ранее исследованных холестерических сополимеров, содержащих, например, холестериновые группы [1], повышение температуры сопровождалось незначительным ростом λ_{\max} [20, 21]. Обычно в них "раскрутка" спирали наиболее часто наблюдается в области температур, близких к температуре перехода холестерик–смеектик, т.е. при появлении в N^* -мезофазе элементов слоевой структуры, предшествующих реализации смеектической фазы. В случае ЖК-сополимеров, исследовавшихся в данной работе, "раскрутка" спирали наблюдается при увеличении температуры.

Во-вторых, значения величин $1/\lambda_{\max} d\lambda_{\max}/dT$ для исследованных сополимеров лежат в области 0.012–0.016 (в зависимости от состава сополимеров), что в 3–4 раза превышает аналогичные величины, теоретически предсказанные в работе [22]

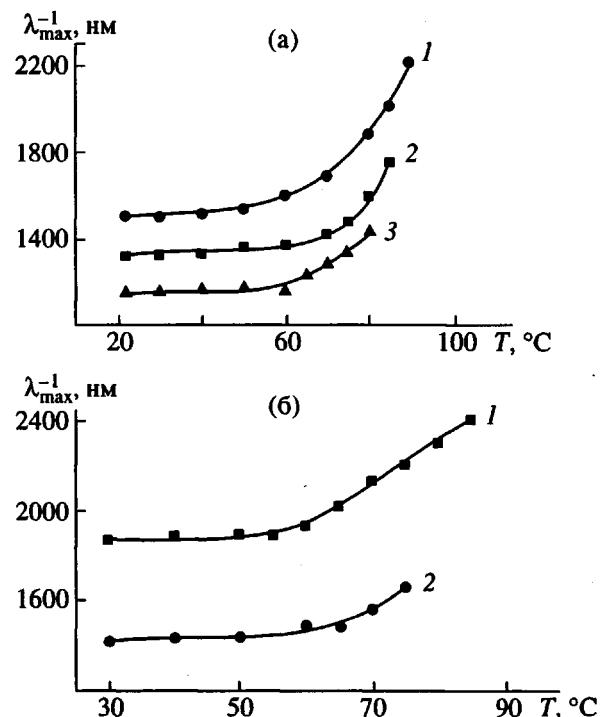


Рис. 3. Температурная зависимость длины волны максимума селективного отражения λ_{\max}^{-1} для сополимеров серии МБ-5-А-5 (а) и МБ-11-А-5 (б) с содержанием хиральных групп 6 (1), 8 (2) и 10 мол % (3).

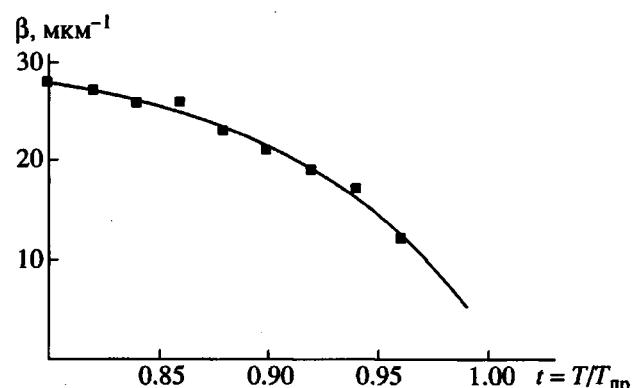


Рис. 4. Температурная зависимость закручивающей силы β для сополимера МБ-5-А-5.

для смесей нематиков с немезоморфными хиральными добавками.

Подобный характер зависимости $\lambda_{\max} f(T)$ с положительным знаком $d\lambda_{\max}/dT$ ранее наблюдался при изучении двух холестеринсодержащих сополимеров [21], однако значения температурных коэффициентов λ_{\max} в этих случаях не превышало 0.001–0.002.

На рис. 4 изображена температурная зависимость закручивающей силы β для сополимеров

серии МБ-5-А-5. Как видно, значение β резко уменьшается при повышении температуры. Такое поведение сополимеров находится в хорошем соответствии с недавно полученными результатами [15] по изучению температурной зависимости β для смесей низкомолекулярных жидкых кристаллов с низкомолекулярными бинафтилсодержащими соединениями, использованными в качестве хиральных допантов. Резкая температурная зависимость β в этом случае была объяснена конформационными изменениями, происходящими в бинафтильных молекулах при нагревании: чем ближе значение диэдрического угла между нафталиновыми кольцами к 90° , тем меньше закручивающая сила [15]. Мы предполагаем, что и в случае исследованных нами сополимеров нафталиновые кольца бинафтильных звеньев имеют тенденцию ориентироваться перпендикулярно друг другу при нагревании, т.е. средние значения диэдрического угла при повышении температуры приближаются к 90° , что и приводит к значительному падению закручивающей силы β бинафтилсодержащих сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shibaev V.P., Freidzon Ya.S. // Side Chain Liquid Cristal Polymers / Ed. by McArdle B. Glasgow; London: Blackie, 1988. P. 260.
- Шибаев В.П., Беляев С.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2266.
- Goodby J.W., Slaney A.J., Booth C.J., Nishiyama I., Vuiyk J.D., Styring P., Toyne K.J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 243. P. 231.
- Jakly J.W., Eber N. // Modern Topics in Liquid Crystals / Ed. by Buka A. Singapore: World Scientific, 1993. P. 235.
- Crooker P.P. // Liq. Cryst. 1989. V. 5. № 3. P. 751.
- Stegemeyer H., Onusseit H., Finkelmann H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989. V. 10. P. 571.
- Демихов Е.И., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 3.
- Фрейдзон Я.С., Тропша Е.Г., Цукрук В.В., Шилов В.В., Шибаев В.П., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1371.
- Renn S.R., Lubensky T.C. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 2132.
- Baraldi I., Bruni M., Caselli M., Ponterini G.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1989. V. 85. № 1. P. 65.
- Gotarelli G., Samori B., Fuganti G., Grasselli C. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 3. P. 471.
- Smrelin M., Polacova J., Vyskotsil S., Kocovsky P.J. // Org. Chem. 1993. V. 58. № 11. P. 4534.
- Ferrarini A., Moro G.J., Nordio P.L. // Liq. Cryst. 1995. V. 19. № 3. P. 397.
- Калиновский И.О. // Журн. орган. химии. 1996. Т. 66. № 4. С. 675.
- Шибаев П.В., Дойсен Х.И., Винокур Р.А., Шамбург К., Бечгард К., Шибаев В.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 4. С. 50.
- Shibaev V.P., Deußen H.-J., Vinokur R.A., Bjornholm T., Shamburg K., Bechgaard K., Shibaev V.P. // Fourth Intern. Conf. on Polymer Characterisation Program and Book of Abstracts. Denton, USA, 1996.
- Kazlauskas R. // Org. Synth. 1992. V. 70. P. 60.
- Plate N.A., Shibaev V.P. // Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York: Plenum Press, 1988.
- Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 243. P. 201.
- Бойко Н.И. Дис ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
- Шибаев В.П., Финкельман Х., Харитонов А., Португалл М., Платэ Н.А., Рингсдорф Х. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 919.
- Лисецкий Л.Н., Тиман Б.Н., Тищенко В.Г. // Физика твердого тела. 1977. Т. 19. № 11. С. 3461.

New Binaphthyl-Containing Liquid-Crystalline Copolymers Forming a Chiral Nematic Phase

V. P. Shibaev*, H.-J. Deußen***, A. Yu. Bobrovskii*, P. V. Shibaev**, K. Schaumburg***,
T. Bjornholm***, N. I. Boiko*, and K. Bechgaard****

*Departments of *Chemistry and **Physics, Moscow State University, Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

****Centre for Interdisciplinary Studies of Molecular Interactions, Department of Chemistry,
University of Copenhagen, Fruebjergvej 3, DK-2100, Copenhagen, Denmark*

*****Department of Solid State Physics, Risø, Roskilde, Denmark*

Abstract—Liquid-crystalline copolymers based on a nematogenic phenylbenzoate acrylic monomer and new chiral binaphthyl-containing methacrylic monomers were synthesized. It was found that, at a content of binaphthyl units less than 16 mol %, these copolymers form a chiral nematic phase; the helical supramolecular structure is induced by atropoisomeric binaphthyl groups. The helical twisting power (htp) was calculated for chiral units of different structure; the temperature dependence of htp was studied. The unusually high negative values of the temperature coefficient of the htp were explained in terms of the conformational changes in the geometry of binaphthyl fragment.