

УДК 541.64:539.2

НОВЫЕ МЕНТИЛСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ ХИРАЛЬНЫЕ НЕМАТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ¹

© 1997 г. А. Ю. Бобровский, Н. И. Бойко, В. П. Шибаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 05.09.96 г.
Принята в печать 05.11.96 г.

Синтезированы новые ментилсодержащие хиальные гомо- и сополимеры. Найдены корреляции между структурой хиального мономера и фазовым поведением, оптическими свойствами гомо- и сополимеров. Выявлены условия формирования новой хиальной N_B^* -фазы и исследованы ее оптические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Геликоидальные (хиальные) мезофазы в жидкких кристаллах, образованные оптически активными молекулами, либо индуцированными введением их небольших добавок в ахиальные ЖК-системы, много лет являются объектом пристального внимания физиков и химиков, работающих в области ЖК-соединений. Своеобразие структуры таких мезофаз, заключающееся в существовании пространственной спиральной надмолекулярной упаковки молекул, определяет их уникальные свойства, что связано с их способностью легко изменять параметры спиральной структуры (например, шаг спирали) под действием различных возмущающих факторов, таких как температура, электромагнитное поле и механическое напряжение.

Хиальные ЖК-полимеры гребнеобразного строения, сочетающие свойства низкомолекулярных жидкких кристаллов и высокомолекулярных соединений с их способностью к образованию пленок представляют в этом смысле значительный научный и практический интерес, так как "позволяют" фиксировать геликоидальную структуру в твердом теле ниже температуры стеклования [1–4].

В то же время несмотря на существенный прогресс, достигнутый в изучении хиальных низкомолекулярных и полимерных жидкких кристаллов, до сих пор наиболее изученными системами являются лишь холестеринсодержащие соединения (обычно называемые холестериками) и широко

исследуемые в последние годы хиальные смектики C^* (S_{C^*}), обладающие сегнетоэлектрическими свойствами [5].

В то же время открытые недавно как среди низкомолекулярных жидкких кристаллов, так и полимерных соединений, новые типы хиальных геликоидальных мезофаз, таких как холестерики с элементами слоевого порядка (так называемые TGB-фазы), хиальные упорядоченные смектики B , F , G , H , K и т.д. [6–8] с неизбежностью ставят множество вопросов, касающихся не только структурной организации, но и причины их образования. И если в области низкомолекулярных хиальных жидкких кристаллов появляется все больше работ, в которых делаются попытки построения общей теории [9–13], объясняющей образование геликоидальных мезофаз, то в случае хиальных ЖК-полимеров такие работы практически отсутствуют.

Аргумент ясно, что более сложное молекулярное строение ЖК-полимеров диктует определенную последовательность их систематического изучения. Среди полимерных ЖК-холестериков в наиболее полном объеме были исследованы холестеринсодержащие полимеры [1–3, 14]; однако "недостатком" этих полимеров явилась повышенная склонность холестериновых фрагментов к формированию слоевых структур даже в холестерической мезофазе [6], что существенно осложняет изучение их структурной организации и оптических свойств.

В этом плане наиболее удачным хиальным компонентом могло бы быть соединение, "не осложненное" возможностью формирования трансляционного порядка само по себе, как это наблю-

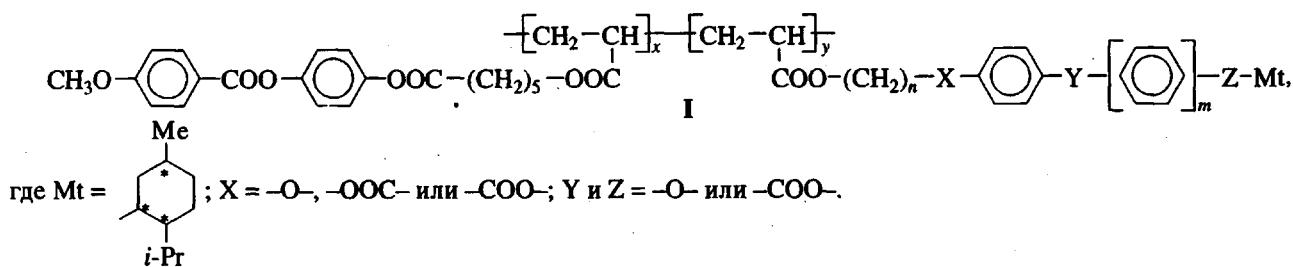
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33820), Программы Европейского сообщества (ERBCITDCT 940602) и Международной Соросовской программы образования в области точных наук (грант s96-857).

далось для хорошо изученных холестеринсодержащих сополимеров [1–3].

Мы остановили свой выбор на производных ментола, которые не образуют мезофазу, но являются достаточно активными хиральными донантами при их использовании в смесевых композициях с низкомолекулярными нематиками [11]. Можно было предположить, что будучи включенными в состав макромолекулы в виде мономерных единиц нематических полимеров, они, как и холе-

стериновые звенья, будут выполнять роль “закручивающих центров”, не оказывая при этом собственного “структурообразующего влияния”.

Основываясь на указанных выше соображениях, нами были синтезированы новые ментилсодержащие сополимеры, состоящие из ментилсодержащих и нематогенных фенилбензоатных звеньев. Общая формула этих соединений показана ниже.



Как видно, компонентами таких сополимеров служат нематогенные фенилбензоатные фрагменты и ментилсодержащие звенья. Последние, кроме ментола содержат мезогенные жесткие фрагменты, составленные из одного, двух и трех бензольных колец ($m = 0, 1, 2$; при $m = 0$, Z – отсутствует и ментильная группа непосредственно связана с Y), присоединенных к основной цепи через развязку различной длины ($n = 5, 6, 10$). Такой выбор и последующий синтез указанных сополимеров позволяет оценить влияние длины и жесткости мезогена, соединенного с концевой хиральной ментильной группой, на оптические и термические свойства синтезированных ментилсодержащих сополимеров.

Последовательное “наращивание” метиленовой цепочки, связывающей основную цепь с ароматическим ядром (варьирование n при сохранении размера мезогенного фрагмента) дает воз-

можность выявить также вклад длины спейсера в оптические свойства и фазовое поведение сополимеров.

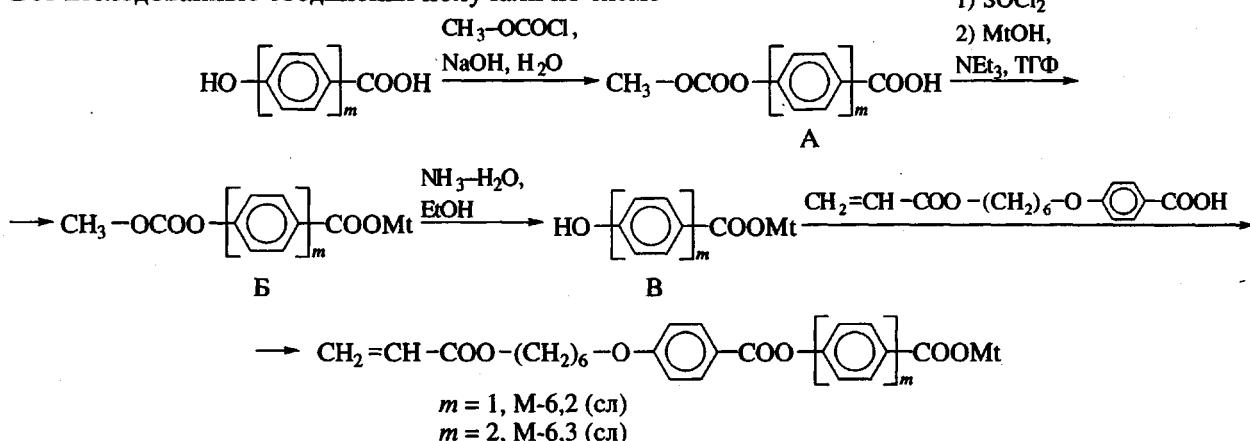
Кроме того, варьирование химической природы группировок X , Y и Z , соединяющих бензольные кольца ментилсодержащих боковых групп, позволяет оценить влияние этих фрагментов на оптические свойства и, в частности, на закручивающую силу сложных хиральных звеньев.

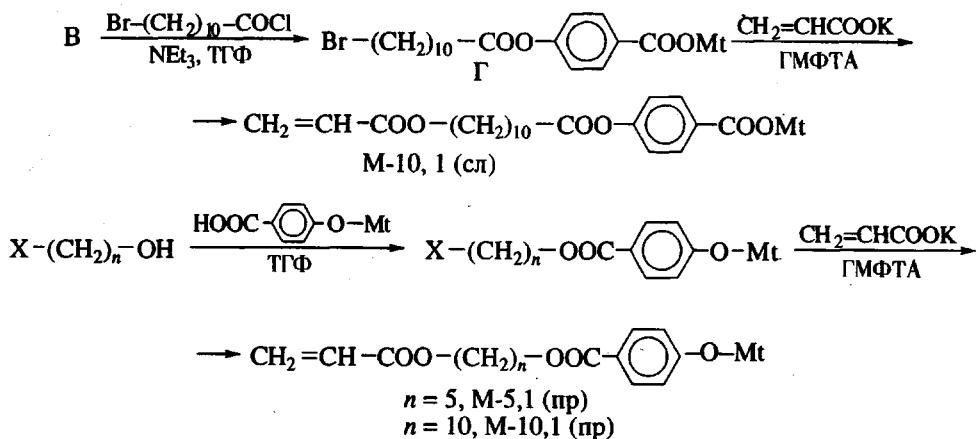
В настоящей работе описан синтез указанных выше новых ментилсодержащих сополимеров, представлены результаты сравнительного анализа их фазового поведения, структуры и оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ментилсодержащих мономеров

Все исследованные соединения получали по схеме





(ГМФТА – гексаметилфосфорамид).

n-Метоксикарбонилоксibenзойная кислота (*m* = 1) и *n*-метоксикарбонилоксифенил-*n'*-карбоновая кислота (*m* = 2) (соединения А). Синтез указанных обеих *n*-метоксикарбонилоксикислот проводили по методике, описанной в работе [15, 16]. В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром помещали 72 ммоля оксибензойной (*m* = 1) или оксибифенилкарбоновой (*m* = 2) кислоты и приливали раствор 212.5 ммоля NaOH в 200 мл воды. Прибор охлаждали водой со льдом до 1–3°C и медленно, в течение 3 ч, при капывании 117.5 ммоля метилхлорформиата. Смесь перемешивали еще в течение 2 ч, после чего добавляли соляной кислоты до pH 5, осадок отфильтровывали, промывали водой. После высушивания в вакууме над P₂O₅ продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Выход в случае *n*-метоксикарбонилоксibenзойной кислоты – 9.1 г (69%), белое кристаллическое вещество, *T_{пл}* = 169–171°C.

ИК (см⁻¹): 3100–2600 (ОН), 1760 (CO в MeOCOOAr), 1690 (CO в ArCOOH), 1640 (C=C), 1600 (C–C в Ar), 1260 (СОС).

Выход в случае *n*-метоксикарбонилоксифенил-*n'*-карбоновой кислоты 92%; *T_{пл}* = 260°C (с разложением). ИК (см⁻¹): 3100–2600 (ОН), 1760 (CO в MeOCOOAr), 1690 (CO в ArCOOH), 1600 (C–C в Ar), 1260 (СОС).

l-Ментил-*n*-метоксикарбонилоксibenзоат (*m* = 1) и *l*-ментил-*n*-метоксикарбонилоксифенил-*n'*-карбоксилат (*m* = 2) (соединения Б). В круглодонную колбу на 200 мл помещали 15.3 ммоля *n*-метоксикарбонилоксикислоты, приливали 5 мл тионилхлорида, затем добавляли каплю ДМФА и оставляли на 24 ч с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Избыток тионилхлорида отгоняли на роторном испарителе и остаток перекристаллизовывали из смеси толуол : гептан = 1 : 5. Хлорангидриды представляли собой бесцветные игольчатые кристаллы.

n-Метоксикарбонилоксibenзоилхлорид: выход 92%; *T_{пл}* = 80–82°C. Хлоран-

гидрид *n*-метоксикарбонилоксифенил-*n'*-карбоновой кислоты: выход 94%, *T_{пл}* = 130–132°C (с разложением).

Раствор *n*-метоксикарбонилоксibenзоилхлорида или хлорангидрида *n*-метоксикарбонилоксифенил-*n'*-карбоновой кислоты в ТГФ (синтезированы по указанной выше методике) добавляли по каплям к раствору 18.2 ммоля *l*-ментола, 18.2 ммоля триэтиламина и 1.8 ммоля N,N'-диметиламино-пиридина в 50 мл ТГФ. Смесь перемешивали в течение 3 суток, затем добавляли 250 мл диэтилового эфира и промывали раствор сначала водой (3 раза по 250 мл), затем 5%-ным раствором уксусной кислоты (1 раз 250 мл) и снова водой (3 раза по 250 мл). Эфирную вытяжку сушили безводным Na₂SO₄. После отгонки растворителя в вакууме продукт чистили при помощи колоночной хроматографии (элюент хлороформ).

l-Ментил-*n*-метоксикарбонилоксibenзоат: выход 32%, бесцветное масло, ИК (см⁻¹): 2950, 2860 (CH₂), 1760 (CO в MeOCOOAr), 1720 (CO в ArCOOMt), 1610 (C–C в Ar), 1260 (СОС). [α]_D²² = -52.4°, [M] = -175°.

l-Ментил-*n*-метоксикарбонилоксифенил-*n'*-карбоксилат: выход 34%, бесцветное масло, ИК (см⁻¹): 2950, 2860 (CH₂), 1760 (CO в MeOCOOAr), 1720 (CO в ArCOOMt), 1610 (C–C в Ar), 1260 (СОС). [α]_D²² = -52.3°, [M] = -205°.

l-Ментил-*n*-гидроксибензоат (*m* = 1) и *l*-ментил-*n*-гидроксибифенилкарбоксилат (*m* = 2) (соединение В). Соединения В синтезировали по стандартной методике [16]. 4.5 ммоля соединения Б растворяли в 50 мл этанола, охлаждали льдом с водой и приливали 25 мл 25%-ного водного раствора амиака. За ходом реакции следили при помощи TCX (*R_f* = 0.10–0.15, CHCl₃). Для полного прохождения реакции требовалось обычно 2 ч, после чего раствор подкисляли уксусной кислотой до слабощелочной реакции, разбавляли водой и экстрагировали несколько раз хлороформом (общий

объем экстракта составлял около 500 мл). Раствор сушили безводным Na_2SO_4 и растворитель отгоняли на роторном испарителе. Выход составлял 60–90%.

l-Ментил-*n*-гидроксибензоат: бесцветное масло, ИК (cm^{-1}): 3100–2980, 2890 (ОН, CH_2), 1730 (CO в ArCOOMt), 1600 (C–C в Ar), 1260 (СОС).

l-Ментил-*n*-гидроксибифенилкарбоксилат: бесцветное масло, ИК (cm^{-1}): 3100–2980, 2890 (ОН, CH_2), 1725 (CO в ArCOOMt), 1600 (C–C в Ar), 1260 (СОС).

l-Ментил-*n*-(4-(6-акрилоилоксигекс-1-илокси)-бензоил)оксибензоат (M-6,2(сл)²), *l*-ментил-*n*-(4-(6-акрилоилоксигекс-1-илокси)-бензоил)оксибифенил-*l*'-карбоксилат (M-6,3(сл)). Мономеры получали по следующей методике [17]. 4.7 ммоля *n*-(6-акрилоилоксигекс-1-илокси)бензойной кислоты, 4.0 ммоля ментилсодержащего фенола (соединения В), 0.47 ммоля 4-N,N'-диметиламинопиридина растворяли в 3 мл ТГФ, затем добавляли 4.7 ммоля дициклогексилкарбодиимида (ДЦК) и полученный раствор перемешивали в течение 3 суток. Ход реакции контролировали при помощи ТСХ ($R_f = 0.3$, толуол : этилацетат = 10 : 1). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ТГФ, добавляли к фильтрату 50 мл диэтилового эфира и промывали раствор сначала водой, затем 5%-ным раствором уксусной кислоты и снова водой до pH 7. Эфирную вытяжку сушили безводным Na_2SO_4 . После отгонки растворителя в вакууме продукт чистили при помощи колоночной хроматографии (элюент хлороформ). Выход составлял 26–35%. Мономер M-6,2(сл) представляет собой бесцветное масло, мономер M-6,3(сл) – белое мелкокристаллическое вещество, $T_{\text{пл}} = 86^\circ\text{C}$.

ИК (cm^{-1}) (M-6,2(сл)): 2980, 2890 (CH_2), 1740 (CO в $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$), 1730 (CO в ArCOOMt), 1710 (CO в ArCOOAr), 1640 (C=C), 1600 (C–C в Ar), 1260 (СОС), $n_D^{22} = 1.5350$, $[\alpha]_D^{22} = -67.2^\circ$, $[\text{M}] = -370^\circ$.

ИК (cm^{-1}) (M-6,3(сл)): 2980, 2890 (CH_2), 1740 (CO в $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$), 1725 (CO в ArCOOMt), 1710 (CO в ArCOOAr), 1640 (C=C), 1600 (C–C в Ar), 1260 (СОС). $[\alpha]_D^{22} = -45.0^\circ$, $[\text{M}] = -282^\circ$.

n-*l*-Ментил-(11-бромуундец-1-илоксибензоат) (соединение Г) синтезировали по стандартной методике (см. синтез мономеров M-6,2(сл), M-6,3(сл)). Вещество представляет собой бесцветное масло, выход 69%. ИК (cm^{-1}): 2950, 2860 (CH_2),

1730 (CO в ArCOOR), 1610 (C–C в Ar), 1260 (СОС), 650 (C–Br).

n-(5-Хлоропент-1-ил)-*n*'-*l*-ментилоксибензоат и *n*-(10-бромодец-1-ил)-*n*'-*l*-ментилоксибензоат (соединение Д) также получали по стандартной методике. Хлорпроизводное представляет собой бесцветное масло (выход 84%), бромпроизводное – белое кристаллическое вещество с $T_{\text{пл}} = 37^\circ\text{C}$ (выход 67%). ИК (cm^{-1}): 2950, 2860 (CH_2), 1715 (CO в ArOOCR), 1610 (C–C в Ar), 1260 (СОС), 640 (C=Cl). $[\alpha]_D^{22} = -67.2^\circ$, $[\text{M}] = -256^\circ$ (хлорпроизводное).

n-*l*-Ментил-(11-акрилоилоксиундец-1-илоксибензоат) (M-10,1(сл)). *n*-(5-акрилоилпент-1-ил)-*n*'-*l*-ментилоксибензоат (M-5,1(пр)) и *n*-(10-акрилоилдец-1-ил)-*n*'-*l*-ментилоксибензоат (M-10,1(пр)). 2.9 ммоля галогенпроизводного (соединения Г или Д) растворяли в 2 мл свежеперегнанного ГМФТА и добавляли 3.5 ммоля акрилата калия (предварительно тщательно высущенного в вакууме). Смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем к смеси добавляли 50 мл диэтилового эфира и промывали раствор сначала водой (3 раза по 50 мл), затем 5%-ным раствором уксусной кислоты (1 раз 50 мл) и снова водой (3 раза по 50 мл). Эфирную вытяжку сушили безводным Na_2SO_4 . После отгонки растворителя в вакууме продукт чистили при помощи колоночной хроматографии (элюент толуол).

M-10,1(сл): выход 50%, $n_D^{22} = 1.4997$, ИК (cm^{-1}): 2950, 2860 (CH_2), 1720–1740 (CO в $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$, CO в ArCOOR), 1640 (C=C), 1610 (C–C в Ar), 1260 (СОС). $[\alpha]_D^{22} = -39.6^\circ$, $[\text{M}] = -204^\circ$.

M-5,1(пр): выход 0.44 г бесцветного масла (36%). ИК (cm^{-1}): 2950, 2860 (CH_2), 1740 (CO в $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$), 1715 (CO в ArOOCR), 1640 (C=C), 1610 (C–C в Ar), 1260 (СОС). $[\alpha]_D^{22} = -74.8^\circ$, $[\text{M}] = -237^\circ$.

M-10,1(пр): выход 0.6 г бесцветного масла (54%). ИК (cm^{-1}): 2950, 2860 (CH_2), 1740 (CO в $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$), 1715 (CO в ArOOCR), 1640 (C=C), 1610 (C–C в Ar), 1260 (СОС). $[\alpha]_D^{22} = -78.2^\circ$, $[\text{M}] = -380^\circ$.

Получение полимеров

Акриловые полимеры получали радикальной полимеризацией в 10%-ных растворах мономеров в бензоле в присутствии 1% (в расчете на мономер) инициатора ДАК.

Полученные полимеры очищали от низкомолекулярных примесей многократным переосаждением метанолом из их растворов в бензоле, а также длительным промыванием кипящим метанолом.

² В сокращенном названии акрилового мономера буква M соответствует наличию ментильной группы, следующие далее две цифры показывают число метиленовых групп *n* и число бензольных колец *m* в молекуле мономера соответственно; сл – соответствует Z = $-\text{CO}-$, пр – Z = $-\text{O}-$ (см. общую формулу сополимеров I).

Образцы полимеров сушили в вакууме при температуре изотропного расплава в течение 3–4 ч.

Физико-химические исследования

ИК-спектры записывали на приборе "Bruker WP-200" в области 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с KBr, в случае маслообразных соединений вещества наносили тонким слоем на пластины из KBr.

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 на термосистеме "Mettler TA-4000". Скорость изменения температуры составляла 10 град/мин. Образцы готовили в виде таблеток массой 10–20 мг. Для расчета тепловых эффектов использовали микропроцессор со стандартной программой.

Рентгенографический анализ проводили на приборе УРС-55 (CuK_α-излучение). 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. Ориентированные образцы получали одноосной вытяжкой. Волокна полимеров располагали перпендикулярно первичному пучку рентгеновского излучения.

Оптическое вращение хиальных соединений измеряли на приборе "Поляриметр А-1 ЕПО" с использованием D-линии натрия ($\lambda = 589$ нм).

Селективное отражение света исследовали, измеряя светопропускание на спектрофотометре "Hitachi U-3400". Для изучения температурной зависимости селективного отражения света использовали специально сконструированную кювету, совмещенную с терmostатируемой 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 ориентирования образцов. Перед снятием спектров образцы отжигали при температурах выше T_c .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ментилсодержащие гомополимеры

В табл. 1 представлены структурные формулы и температуры стеклования полученных в работе ментилсодержащих гомополимеров.

Все синтезированные гомополимеры, по данным ДСК (рис. 1, кривая 1) и поляризационной микроскопии, являются аморфными (табл. 1). Сопоставление их температур стеклования показывает, что увеличение длины развязки способствует понижению этой величины (внутримолекулярная пластификация [1]), в то время как удлинение жесткого фрагмента приводит к противоположному эффекту – значения T_c растут.

Таблица 1. Обозначения и температуры стеклования ментилсодержащих гомополимеров

Структурная формула	Гомополимер	T_c , °C
	ПМ-10,1(сл)	13
	$n = 5$, ПМ-5,1(пр) $n = 10$, ПМ-10,1(пр)	28 -6
	ПМ-6,2(сл)	53
	ПМ-6,3(сл)	65

Примечание. Сокращенное обозначение гомополимера – ПМ-*n,m*(пр) или ПМ-*n,m*(сл), где М указывает на наличие ментильной группы в акриловом гомополимере; *n* – длина развязки; *m* – число бензольных колец в составе бокового заместителя; пр и сл соответствуют простой или сложной эфирной связям между ментильным фрагментом и ароматическим ядром.

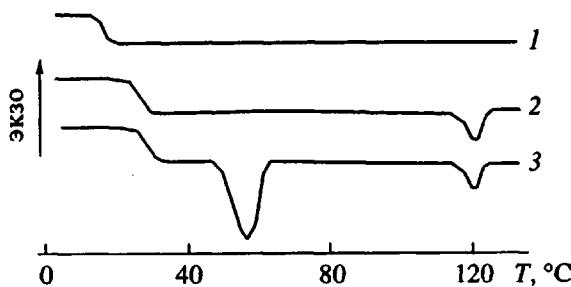


Рис. 1. Кривые ДСК гомополимера ПМ-10,1(сл) (1) и сополимера ПМ-10,1(сл)5 до (2) и после отжига в течение около 20 суток при комнатной температуре (3).

Обращает на себя внимание отсутствие мезофазы даже у гомополимера ПМ-6,3(сл) с достаточно протяженной системой сопряженных связей (3 бензольных кольца) (табл. 1). Причина этого заключается, по-видимому, в нарушении анизометрии хирального бокового звена из-за большого объема ментильного фрагмента.

Поскольку все синтезированные ментилсодержащие гомополимеры являются аморфными, это позволяет заранее предположить, что фазовое поведение полученных сополимеров, состоящих из хиральных и нематогенных мономерных звеньев, будет в основном определяться свойствами "нематогенной матрицы".

Хиральные сополимеры

Перейдем к рассмотрению фазового состояния полученных в работе сополимеров (табл. 2). Поляризационно-оптическая микроскопия показала, что при охлаждении из изотропного расплава всех сополимеров наблюдается появление мелкой конфокальной текстуры, переходящей в планар-

ную (наличие так называемых линий Гранжана на однородно окрашенном фоне) при механической деформации или (в некоторых случаях) во время длительного отжига и сохраняющейся при всех температурах ниже температуры просветления $T_{\text{пр}}$. Такой тип текстуры дает основание говорить о формировании геликоидальных мезофаз в сополимерах.

На кривых ДСК для сополимеров, содержащих одно- и двухкольчные хиральные звенья (табл. 2) присутствуют два эндотермических пика (рис. 1, кривая 3), один из которых (при более высоких температурах) соответствует фазовому переходу $N^* \rightarrow I$ (данные поляризационно-оптической микроскопии), а другой, с теплотой, достигающей 6 Дж/г, свидетельствует об образовании низкотемпературной (по-видимому, упорядоченной) фазы.

На рентгенограммах обсуждаемых сополимеров, полученных при комнатной температуре (рис. 2а), присутствует только один узкий рефлекс в области больших углов ($2\theta \approx 20^\circ$), соответствующий межплоскостному расстоянию $d_{100} = 4.4 \text{ \AA}$, при отсутствии малоугловых рефлексов. Следует отметить, что такой вид рентгенограммы ранее наблюдался для N_b^* -фазы фенилметоксибензоатного гомополимера [15, 18], который мы использовали как "матрицу" для индуцирования в нем спиральной структуры под действием ментилсодержащих групп.

Таким образом, наличие этого единственного рефлекса на рентгенограмме и планарной текстуры, селективно отражающей свет, свидетельствует о реализации спиральной структуры с упорядоченным расположением мезогенных групп при отсутствии периодичности в направлении их длинных осей, т.е. N_b^* -фазы [18].

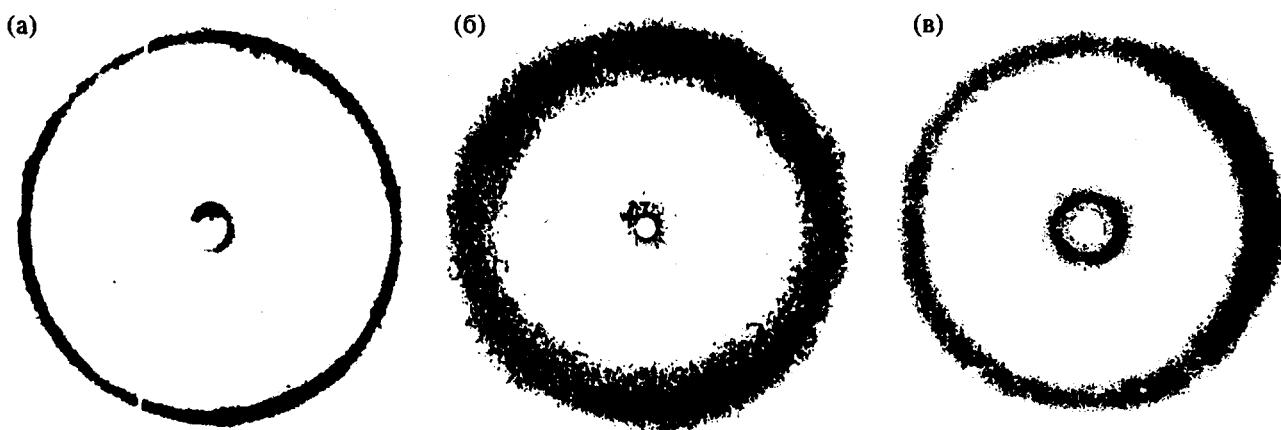


Рис. 2. Типичные рентгенограммы N_b^* - (а) и N^* - мезофаз (б) (сополимер ПМ-10,1(сл)5 при 25 и 70°C соответственно), а также N_{cyb}^* фазы сополимера ПМ-6,3(сл)20 при 22°C (в).

Таблица 2. Свойства полученных в работе сополимеров общей формулы I

Образец	X, мол. %	Фазовые переходы, °C	λ_{RT} , нм	$\lambda_{0.9}$, нм
Серия сополимеров со звеньями ПМ-10,1(сл)Х				
ПМ-10,1(сл)5	5	g28 N_B^* 56(6.3) N* 117(1.1) I	2150	2480
ПМ-10,1(сл)10	10	g24 N_B^* 55(6.5) N* 92(1.1) I	1161	1280
ПМ-10,1(сл)15	15	g23 N_B^* 54(7.0) N* 77(0.5) I	808	870
ПМ-10,1(сл)20	20	g22 N_B^* 53(6.1) N* 63(—) I	644	650
Серия сополимеров со звеньями ПМ-10,1(пр)Х				
ПМ-10,1(пр)3	3	g27 N_B^* 52(2.8) N* 122(1.0) I	—	—
ПМ-10,1(пр)5	5	g25 N_B^* 57(7.3) N* 116(1.0) I	—	—
ПМ-10,1(пр)7	7	g24 N_B^* 53(5.3) N* 104(0.4) I	1860	2110
ПМ-10,1(пр)10	10	g26 N_B^* 56(5.7) N* 100(0.9) I	1550	1685
ПМ-10,1(пр)15	15	g25 N_B^* 56(5.7) N* 94(0.5) I	1270	1360
ПМ-10,1(пр)20	20	g24 N_B^* 53(8.6) N* 64(—) I	950	960
Серия сополимеров со звеньями ПМ-5,1(пр)Х				
ПМ-5,1(пр)5	5	g28 N_B^* 57(6.1) N* 114(1.0) I	2387	—
ПМ-5,1(пр)7	7	g28 N_B^* 57(5.8) N* 103(0.8) I	1710	1905
ПМ-5,1(пр)10	10	g27 N_B^* 57(5.5) N* 97(0.6) I	1398	1495
ПМ-5,1(пр)15	15	g30 N_B^* 50(1.1) N* 83(0.2) I	1046	1060
ПМ-5,1(пр)20	20	g29 N_B^* 57(1.8) I	—	—
Серия сополимеров со звеньями ПМ-6,2(сл)Х				
ПМ-6,2(сл)A5	5	g31 N_B^* 53(5.6) N* 111(1.1) I	1210	1371
ПМ-6,2(сл)10	10	g28 N_B^* 49(1.5) N* 107(0.8) I	790	853
ПМ-6,2(сл)12	12	g30 N_B^* 50(1.0) N* 101(0.9) I	635	675
ПМ-6,2(сл)15	15	g29 N_B^* 50(0.3) N* 96(1.0) I	532	557
ПМ-6,2(сл)20	20	g31 N* 93(0.4) I	400	436
Серия сополимеров со звеньями ПМ-6,3(сл)Х				
ПМ-6,3(сл)5	5	g27 N* 128(0.9) I	1591	1704
ПМ-6,3(сл)10	10	g30 N* 127(0.6) I	800	815
ПМ-6,3(сл)12	12	g34 N* 121(0.7) I	608	600
ПМ-6,3(сл)15	15	g35 N_{cyb}^* 125(0.8) I	564	537
ПМ-6,3(сл)20	20	g35 N_{cyb}^* 118(0.9) I	490	435

Примечание. X – мольное содержание звеньев с хиральной группой в сополимере. В скобках указана теплота фазовых переходов в Дж/г. λ_{RT} – длина волны максимума селективного отражения при комнатной температуре; $\lambda_{0.9}$ – то же при температуре, равной 0.9 температуры изотропизации.

При температурах выше 60°C узкий рефлекс на рентгенограммах сополимеров превращается в диффузное гало (рис. 2б), что указывает на образование холестерической мезофазы N^* , которую обычно рассматривают как закрученную нематическую, в которой имеется только ориентационный порядок в расположении мезогенных групп.

Из этих данных следует, что эндотермический пик в интервале 50–60°C, присутствующий на кривых ДСК сополимеров, содержащих одно- и двухкольчные хиральные звенья (табл. 2 – сополимеры серий ПМ-10,1(сл)Х, ПМ-10,1(пр)Х, ПМ-5,1(пр)Х и ПМ-6,2(сл)Х), соответствует фазовому переходу из одной геликоидальной мезофазы в другую, т.е. наблюдается диморфизм $N_B^* \rightarrow N^*$, впервые обнаруженный пока только для полимерных жидкких кристаллов. Необходимо отметить, что образование хиральной N_B^* -фазы в сополимерах требует длительного отжига (около 20 суток) вблизи температуры стеклования (рис. 1, кривые 2 и 3).

Таким образом, изучение фазового поведения сополимеров этих серий показывает определяющее влияние нематогенной матрицы (фенилметоксибензоатных групп) на структуру их хиральных мезофаз.

Совершенно иная картина наблюдается при исследовании фазового поведения сополимеров серии ПМ-6,3(сл)Х, в которых анизометрия бокового хирального звена увеличена за счет введения третьего ароматического кольца. Несмотря на длительный отжиг (около 5 месяцев), N_B^* -фаза для сополимеров этой серии не образуется (табл. 2).

Однако в отличие от описанных выше сополимеров рентгеноструктурный анализ показал наличие элементов слоевого порядка в этих образцах (рис. 2в), что проявляется в появлении диффузного рефлекса в малых углах рассеяния (соответствующее межплоскостное расстояние (33 Å) равно длине хирального звена). Следовательно, в сополимерах данной серии реализуется хиральная нематическая фаза с элементами слоевого упорядочения, что соответствует так называемой сиботактической хиральной нематической фазе (N_{cyb}^*).

В случае сополимеров серии ПМ-6,3(сл)Х появление элементов слоевого порядка факт нетривиальный; как уже отмечено выше, ни один из гомополимеров исходных сомономеров не образует смектической фазы. По нашему мнению, удлинение жесткого ароматического фрагмента хирального звена, приводящее к возникновению специфических латеральных взаимодействий между хиральными и нематогенными группами гребнеобразных сополимеров, является причиной реализации N_{cyb}^* -фазы, что в свою очередь отражается и на их оптических свойствах.

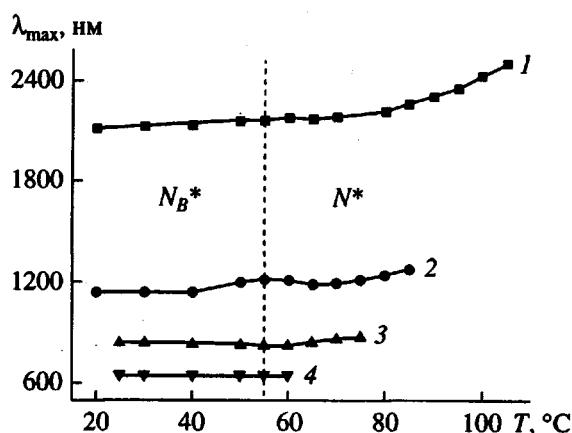


Рис. 3. Зависимость длины волны максимума селективного отражения света λ_{max} от температуры для сополимеров серии ПМ-10,1(сл)Х с содержанием хиральных групп X = 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 мол. % (4).

Следует обратить внимание на то, что для всех сополимеров различных серий при увеличении содержания хиральных групп наблюдается понижение температуры изотропизации (табл. 2), причем при удлинении жесткого ароматического фрагмента депрессия температуры просветления менее выражена, т.е. интервал существования хиральной нематической фазы сужается в меньшей степени.

Рассмотрим влияние химической структуры хиральных групп на оптические свойства индуцированных геликоидальных мезофаз в сополимерах.

На рис. 3 приведены типичные зависимости максимума длины волны селективного отражения от температуры для сополимеров серии ПМ-10,1(сл)Х.

Наиболее интересным является тот факт, что при переходе в более упорядоченную N_B^* -фазу происходит лишь небольшое увеличение шага спирали с одновременным уширением пика, что связано, по-видимому, с малым нарушением планарной текстуры (рис. 3, 4). Таким образом, в данном случае переход в более упорядоченную фазу не сопровождается сильным предпереходным увеличением шага спирали, как это, например, происходит в случае перехода $N^* \rightarrow S_A$.

Еще раз подчеркнем, что до сих пор среди низкомолекулярных соединений не обнаружено аналогов N_B , N_B^* -мезофаз, которые мы впервые наблюдали лишь для ЖК-полимеров. Однако для более детального выяснения строения этих фаз несомненно необходимы дополнительные исследования.

Приведенные на рис. 3 зависимости хорошо согласуются с модельными представлениями, разви-

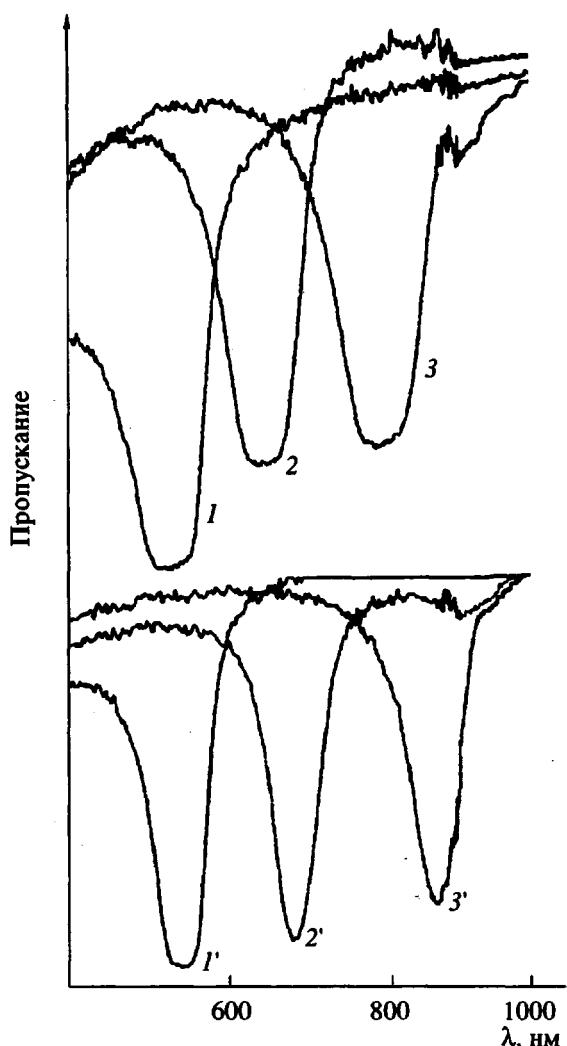


Рис. 4. Спектры пропускания для сополимеров серии ПМ-6,2(сл)Х с содержанием хиральных групп Х = 20 (1), 15 (2) и 12 (3) мол. % при 25°C (N_B^* -мезофаза) и при 0.9 T_{pr} (соответственно 1', 2', 3', N^* -мезофаза).

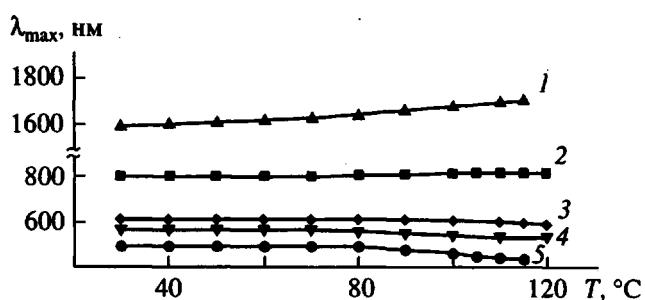


Рис. 5. Температурные зависимости λ_{max} для сополимеров серии ПМ-6,3(сл)Х с содержанием хиральных групп Х = 5 (1), 10 (2), 12 (3), 15 (4) и 20 мол. % (5).

тыми Finkelmann, Stegemeyer [12], а также Лисецким [10, 19] для хиральных молекул в случае отсутствия ангармонизма вращательных колебаний. (Ими, в частности, было показано, что для таких систем $d\lambda_{max}/dT > 0$, т.е. с ростом температуры наблюдается раскрутка спирали.) Рассчитанная Лисецким величина $(1/\lambda_{max})(d\lambda_{max}/dT)$, описывающая характер температурной зависимости длины волны селективного отражения света, составляет 0.004. В нашем случае значения данного параметра также лежат в этих пределах (0.004–0.006).

Для сополимеров серии ПМ-6,3(сл)Х увеличение содержания хирального компонента приводит к уменьшению величины температурного коэффициента длины волны селективного отражения света (рис. 5), что, вероятно, связано с наличием смектических флюктуаций в сополимерах данной серии.

Подобные закономерности наблюдали ранее для холестеринсодержащих сополимеров, описанных в работе [20] и образующих N^* -фазу. Величина $(1/\lambda_{max})(d\lambda_{max}/dT)$ составляла 0.001–0.002. Причина этого, по нашему мнению, заключается в смектогенном характере холестеринсодержащих боковых групп с их тенденцией к формированию смектического порядка [6]. Следует отметить, что низкие и даже отрицательные значения величины $(1/\lambda_{max})(d\lambda_{max}/dT)$ часто наблюдаются в сополимерах холестерического типа при наличии элементов смектического порядка в гомополимере хотя бы одного из сомономеров.

Важным параметром, характеризующим хиральную ЖК-систему, является сила индукции спирали (закручающая сила хиральной добавки) β , которая выражается следующим образом [21]:

$$\beta = n(d\lambda_{max}^{-1}/dX),$$

где n – средний показатель преломления, X – мольная доля хирального компонента в сополимере.

Величина закручающей силы зависит как от геометрии хирального компонента, так и от природы “нематогенной матрицы”. Для поиска корреляций между химической структурой хиральных групп и их закручающей силой были построены зависимости λ_{max}^{-1} от мольной доли хирального звена в сополимере (рис. 6). Поскольку значение n в работе не оценивали, силу индукции спирали определяли как тангенс угла наклона линейного участка зависимости $A = d\lambda_{max}^{-1}/dX$ (по-видимому, зависимостью n от типа и состава исследуемых сополимеров можно пренебречь).

Как видно из рис. 6, в одних случаях экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, в других – наблюдается существенное отклонение

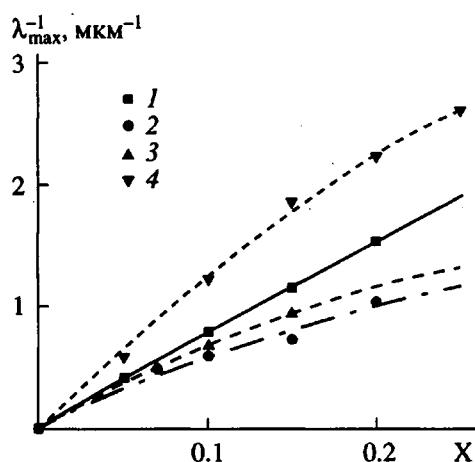


Рис. 6. Зависимости λ_{\max}^{-1} от мольной доли хирального компонента для сополимеров серий ПМ-10,1(сл)Х (1), ПМ-10,1(пр)Х (2), ПМ-5,1(пр)Х (3) и ПМ-6,3(сл)Х (4).

от линейности. Нами была предложена функция для аппроксимации экспериментальных значений:

$$\lambda_{\max}^{-1} = Ax/(1 + Bx),$$

где A – сила индукции спирали, B – параметр, позволяющий в данном случае количественно оценить степень отклонения экспериментальных данных от линейной зависимости и выявить, таким образом, вклад специфических латеральных взаимодействий в величину шага спирали индуцированных мезофаз.

Сравнение значений A и B (табл. 3) для сополимеров разных серий позволяет сделать следующие выводы.

Увеличение длины жесткого фрагмента хирального мономера (сополимеры серии ПМ-10,1(сл)Х, ПМ-6,2(сл)Х и ПМ-6,3(сл)Х) повышает силу индукции спирали (этот эффект был ранее описан для низкомолекулярных смесей [22]) и значение коэффициента B , что связано с проявлением “смектогенного характера” хирального мономера М-6,3(сл) с длинным ароматическим фрагментом.

Таблица 3. Значения закручивающей силы A и параметра B для изученных в работе серий сополимеров

Сополимер	A , мкм ⁻¹	B
ПМ-10,1(сл)Х	7.9	0.2
ПМ-10,1(пр)Х	7.1	2.1
ПМ-5,1(пр)Х	8.6	2.5
ПМ-6,2(сл)Х	13.9	1.0
ПМ-6,3(сл)Х	14.7	1.6

Уменьшение длины развязки (ср. ПМ-10,1(пр)Х и ПМ-5,1(пр)Х) также увеличивает параметр A , что связано с ростом вращательного параметра порядка $D = \cos 2\psi$ (ψ – угол поворота вокруг длинной оси хиральной группы) вследствие затрудненности вращения хиральных боковых групп вокруг своей оси. Этот эффект наблюдали ранее Finkelmann и Rehage [23, 24] для гомо- и сополимеров, с хиральными группами на основе холестерина и *S*(–)-2-метил-1-бутанола.

Замена сложноэфирной группы, связывающей жесткий фрагмент с хиральной группой на простую эфирную связь (ср. ПМ-10,1(сл)Х и ПМ-10,1(пр)Х – табл. 3) понижает закручивающую силу. Система, состоящая из ментильной группы и бензольного кольца, связанных простой эфирной связью, обладает меньшим конформационным набором и, вследствие этого, вероятно, хуже совместима с нематогенной матрицей. Это приводит к понижению параметра порядка A , как следствие, к “раскрутке” спирали. Относительно высокие значения B свидетельствуют в пользу данного предположения.

Таким образом, в настоящей работе благодаря систематическому синтезу новых хиральных мономеров и ЖК-сополимеров на их основе были найдены закономерности изменения термических и оптических свойств хиральной нематической фазы ЖК-сополимеров в зависимости от химической природы оптически-активных звеньев. Исследованы условия образования, физико-химические и оптические свойства, новой хиральной упорядоченной N_B^* -мезофазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shibaev V.P., Freidzon Ya.S. // Side Chain Liquid Crystalline Polymers / Ed. by McArdle C.B. New York: Blackie, 1989.
- Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
- Shibaev V.P., Boiko N.I. // Polymer Liquid Crystals / Ed. by W. Brostow (in press).
- Goodby J.W., Slaney A.J., Booth C.J., Nishiyama I., Vuijk J.D., Styring P., Toyne K.J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 243. P. 231.
- Shibaev V.P., Kozlovsky M.V., Plate N.A., Bereznev L.A., Blinov L.M. // Liq. Cryst. 1990. V. 8. № 4. P. 545.
- 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.
- Kuczynski W., Stegemeyer H. // Liq. Cryst. 1989. V. 5. № 2. P. 553.
- Goodby J.W., Dunmur D.A., Collings P.J. // Liq. Cryst. 1995. V. 19. № 5. P. 703.

9. Osipov M.A. // Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by Shibaev V.P., Lui Lam. New York: Springer-Verlag, 1994.
10. Лисецкий Л.Н., Тиман Б.Н., Тищенко В.Г. // Физика твердого тела. 1977. Т. 19. № 11. С. 3461.
11. Чилая Г.С. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Тбилиси: Ин-т кибернетики АН Грузии, 1989.
12. Finkelmann H., Stegemeyer G. // Ber. Bun., Phys. Chem. 1978, V. 82, P. 1302.
13. Ferrarini A., Moro G.J., Nordio P.L. // Liq. Cryst. 1995. V. 19. № 3. P. 397.
14. Weidner S., Wolff D., Springer J. // Liq. Cryst. 1996. V. 20. № 5. P. 587.
15. Бойко Н.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
16. Chin E., Goody J.W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 141. P. 311.
17. Браун Д.М. Успехи органической химии. М.: Мир, 1966.
18. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1464.
19. Чилая Г.С., Лисецкий Л.Н. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 134. № 2. С. 279.
20. Шибаев В.П., Финкельман Х., Харитонов А.В., Португалл М., Платэ Н.А., Рингсдорф Х. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 919.
21. Adams J.E., Haase W.E.L. // Molec. Cryst., Liq. Cryst. 1971. V. 15. P. 27.
22. Chilaya G.S. // Rev. Phys. Appl. 1981. V. 16. P. 193.
23. Finkelmann H., Rehage G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 859.
24. Finkelmann H., Rehage G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 859.

New Menthyl-Containing Copolymers Forming Chiral Nematic Phases

A. Yu. Bobrovskii, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev

Department of Chemistry, Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—New menthyl-containing chiral homo- and copolymers were synthesized. The correlations between the structure of a chiral monomer and the phase behavior and optical properties of the homo- and copolymers were determined. The conditions for formation of a new chiral N_B^* phase were found and its optical properties were studied.