

УДК 541.64:539.2

НОВЫЕ БИНАФТИЛСОДЕРЖАЩИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ ХИРАЛЬНУЮ НЕМАТИЧЕСКУЮ ФАЗУ

© 1998 г. В. П. Шибаев*, В. А. Синани*, П. В. Шибаев**, В. Ю. Плаксин**,
Н. И. Бойко*, Н.-J. Deussen***

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический* и физический** факультеты

119899 Москва, Воробьевы горы

*** CISMI, Fruebjergvej 3, Chemical Department, Copenhagen University, Copenhagen, DK-2100, Denmark

Поступила в редакцию 29.02.98 г.

Принята в печать 20.04.98 г.

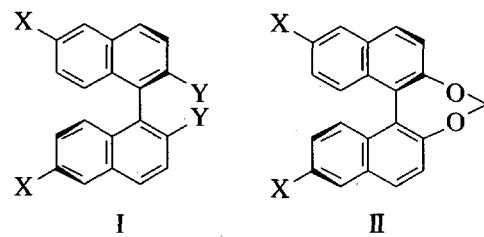
Впервые синтезирован ряд гребнеобразных ЖК-сополимеров на основе акрилового производного метоксифенилбензоата и динитрильного производного бинафтола. Сополимеры образуют хиральную нематическую фазу и в зависимости от состава обладают существенно различным шагом спирали. Рассчитано значение закручивающей силы хиральной добавки. При слабой зависимости шага холестерической спирали от температуры показана принципиальная возможность изменения шага спирали под действием УФ-облучения, что может быть использовано для записи информации.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес вызывают хиральные низкомолекулярные и полимерные ЖК-системы, одним из характерных свойств которых является способность образовывать спиральные надмолекулярные структуры. Существование холестериков [1–4] (“закрученных” нематиков), хиральных смектиков [5], открытых недавно голубых [6–8] и Twist Grain Boundary (TGB) фаз [9] обусловлено в основном наличием хирального центра в составе молекул жидкких кристаллов, в роли которого выступает один или несколько асимметричных атомов углерода. Наличие асимметричного центра определяет существование двух пространственных форм молекулы, двух оптических антиподов. Большинство низкомолекулярных и полимерных ЖК-соединений, синтезированных к настоящему времени, соответствуют именно этому типу хиральности.

Другой тип хиральности связан с атропоизомерией [10, 11] (затрудненностью свободного вращения фрагментов молекулы вокруг химической связи), которую также называют “вращательной” или “азимутальной”. Этим типом изомерии обладают такие многоядерные соединения как бинафтилин, бинафтол, а также его “открытые”

(I) или “закрытые” (II) производные, хиральность которых обусловлена ограничением вращения вокруг связи 1–1', соединяющей две пары нафтalinовых колец (так называемая C₂-симметрия):



(X и Y – различные заместители).

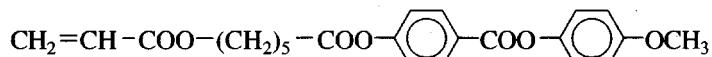
Попытки синтеза мезогенных веществ на основе производных бинафтола I и II (описанные, например, в работах [12, 13]) и содержащие в качестве заместителей X и Y различные алcoxигруппы, а также полярные нитрильные и нитрогруппы, не привели к получению веществ, образующих ЖК-фазу. Главными факторами, препятствующими формированию мезофазы в этих случаях, по-видимому, являются значительные стерические трудности для упаковки “громоздких” молекул, форма которых существенно отлична от плоской или

стержнеобразной, что характерно для ЖК-соединений. Однако вне зависимости от наличия собственной мезофазы оптически активные производные бинафтола представляют существенный интерес с точки зрения их использования в качестве хиральных добавок, вводимых как в низкомолекулярные жидкые кристаллы, так и в состав макромолекул ЖК-полимеров.

Недавно нами было продемонстрировано [14–16], что введение в низкомолекулярные нематические жидкые кристаллы производных бинафтола вызывает формирование хиральной холестерической мезофазы (закрученный нематик), с шагом спирали, существенно зависящим от химической природы заместителей X, Y и от их местоположения в бинафтильном фрагменте. При этом “закрытые” молекулы II, для которых диэдральный угол θ между плоскостями нафталиновых фрагментов фиксирован ($\theta \approx 54^\circ$), обладают существенно большей способностью к индукции спирали (закручивающей силой), чем так называемые “открытые” производные I, для которых диэдральный угол принимает значение, близкое к 90° . Различие в значениях диэдрального угла для “открытых” и “закрытых” форм молекул I и II должно приводить к реализации их различных конформаций, которые в конечном итоге и определяют величину закручивающей силы спирали β .

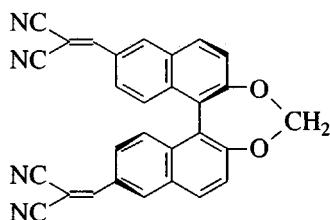
Введение бинафтилсодержащих фрагментов типа I и II в состав акриловых или метакриловых производных [17–19] позволяет получать новые оптически активные мономеры, сополимеризация которых с нематогенными мономерами позволяет создавать новые хиральные ЖК-полимеры, характеризующиеся высокими значениями β .

В настоящей работе в продолжение развития указанного подхода к синтезу хиральных ЖК-сополимеров, основанного на явлении атропоэнантиомерии, нами выбраны акриловое производное метоксифенилбензоата (нематогенный фрагмент сополимера)



A-5

и “закрытая” форма динитрильного производного бинафтола (хиральный фрагмент сополимера)



Выбор “закрытой” формы бинафтильного производного обусловлен следующими причинами: высокой закручивающей силой этого соединения в смесях с низкомолекулярными жидкими кристаллами ($\beta = 60$ – 80 мкм $^{-1}$) [16]; наличием двух двойных связей C=C в молекуле бинафтола, что позволяло надеяться на возможность включения бинафтильного фрагмента непосредственно в полимерную цепь за счет сополимеризации с A-5; присутствием высокополярных нитрильных групп, существенно увеличивающих дипольный момент полимера и его потенциальную способность к ориентации в электрическом поле.

Исходя из указанных выше соображений, в настоящей работе осуществлен синтез серии сополимеров на основе бинафтилсодержащего “закрытого” мономера (бинафтола) и нематогенного акрилового мономера (A-5), изучено их фазовое состояние, термические и оптические свойства, представлены предварительные результаты изучения их фотооптического поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение сополимеров и определение их составов

Гомополимер нематогенного мономера A-5 и сополимеры с оптически активным бинафтилсодержащим мономером (бинафтолом) получали радикальной полимеризацией 12%-ного бензольного раствора мономеров с использованием в качестве инициатора α , α' -азо-бис-изобутиронитрила (0.1 мас. %). Полимеризацию проводили при 65°C в течение 72 ч. За ходом гомополимеризации бинафтола следили по изменению спектров циркулярного дихроизма в процессе полимеризации в разбавленном растворе (рис. 1): спектры исходного мономера постепенно трансформируются в спектры, близкие к спектру чистого бинафтола или его производных, имеющих заместители

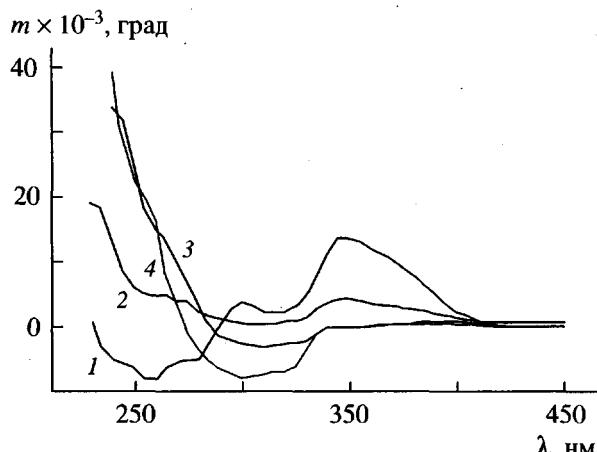


Рис. 1. Спектры циркулярного дихроизма, снятые в процессе полимеризации мономеров: 1 – исходный бинафтилсодержащий мономер; 2, 3 – продукт его полимеризации через 15 и 40 мин (окончание процесса) (3); 4 – бромпроизводное бинафтоля, не содержащее двойных связей в положении 6,6'.

без двойных связей в положениях 6,6' (рис. 1, крияя 4). Этот факт указывает на раскрытие двойных связей в процессе полимеризации.

Остаточное количество мономеров определяли хроматографически на приборе HPLC KNAUER, снабженном колонкой Ultrastyragel 10³ Å ("Waters"). В качестве элюента использовали ТГФ. Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров определяли на этом же приборе.

Удаление остаточного количества мономеров из синтезированных полимеров проводили путем переосаждения и экстракцией кипящим метанолом до хроматографической чистоты продукта. Несмотря на то, что в исходном бинафтеле имеются две двойные связи и могла бы протекать реакция межмолекулярного сшивания, при сополимеризации А-5 с бинафтолом при использованных нами концентрациях растворов образуется лишь незначительное количество нерастворимых продуктов, которые удаляли фильтрованием.

Состав полученных сополимеров был подтвержден их ИК-спектрами и ИК-спектрами специально приготовленных смесей гомополимеров А-5 и бинафтола при длине волны, характерной для поглощения групп CN (4513 нм). ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре "Specord M-80" (Carl Zeiss, Jena).

Физико-химические методы исследования

Поляризационная микроскопия. Текстурные исследования осуществляли в скрещенных поляроидах на поляризационном микроскопе "ЛОМО Р-112", оборудованном нагревательным столиком с микропроцессорным контролем скорости изменения температуры "Mettler FP-86".

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Калориметрические исследования проводили с использованием термосистемы "Mettler TA-4000". Скорость изменения температуры составляла 10 град/мин. Образцы готовили в виде таблеток массой 10–15 мг. Расчет тепловых эффектов и определение температур фазовых переходов осуществляли с использованием стандартных программ.

Селективное отражение света. Селективное отражение света полученными сополимерами определяли по светопропусканию на спектрофотометре "Hitachi U-3400". Для изучения температурной зависимости селективного отражения света образцами сополимеров использовали специально сконструированную кювету, помещенную в терmostатируемую ячейку "Mettler FP-80", что позволяло поддерживать температуру исследуемого образца с точностью до 0,1°C. Образцы сополимеров готовили в виде тонких пленок между стеклами. Планарную текстуру в сополимерах получали путем механического сдвига стекол. Перед снятием спектров образцы подвергали отжигу при постоянных температурах выше температуры стеклования.

Циркулярный дихроизм. Спектры циркулярного дихроизма снимали с помощью спектрофотометра "Jasco-7". Образцы готовили в виде растворов в ТГФ. С помощью циркулярного дихроизма изучали гомополимеризацию оптически активного мономера в разбавленных растворах ТГФ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из ряда бинафтилсодержащих соединений в настоящей работе был использован (S)-3,3'-(динафто-[2,1-d:1',2'-f][1,2]-диоксипин-9,14-диил)-бис-(2-цианопропенитрил) (бинафтол), который, как можно полагать [20], обладает достаточно высокой закручивающей способностью, а две двойные связи (активированные нитрильными заместителями) способны участвовать в реакции радикальной сополимеризации.

В качестве второго мономера в работе использовали *n*-метоксифенил-*n'*-(6-акрилоилоксикарбонат), полимеры на основе которого образуют ЖК-фазу (с температурой перехода

Характеристики полученных бинафтилсодержащих сополимеров

Сополимер, №	Содержание хирального мономера, мол. %	T_c , °C	$T_{\text{пп}}$, °C ($N^* \rightarrow I$)	$M_w \times 10^3$	λ_{max} , нм ($T = 22$ °C)
1	0	25.4	132	50	—
2	1	27.5	123	25	2587
3	3	24.6	90	9.7	1265
4	6	—	86	15	702
5	7.5	36.1	84	11	<450

нематик–изотроп ($N^* \rightarrow I$) $T_{\text{пп}} = 132$ °C), а сам он легко вступает в реакцию сополимеризации с другими мономерами [19].

В указанных условиях полимеризации впервые получены гребнеобразные ЖК-сополимеры на основе бинафтилсодержащего мономера и нематогенного акрилового мономера А-5. Молекулярные массы полученных сополимеров составляют $(1.0\text{--}2.5) \times 10^4$, а содержание звеньев бинафтола в сополимерах 0–7.5%.

В таблице приведен состав серии полученных сополимеров, указаны температуры их фазовых переходов, а также показана длина волн селективного отражения света λ_{max} . Как видно, все синтезированные сополимеры образуют закрученную нематическую ЖК-фазу.

Оптико-микроскопические исследования сополимеров показали, что при охлаждении из изотропного расплава образуется конфокальная текстура, которая трансформируется в планарную при механическом сдвиге покровного стекла. Для сополимеров с большим содержанием бинафтилсодержащих фрагментов для образования планарной текстуры требуется большое время отжига. В зависимости от содержания в полимерах оптически активного компонента эта текстура селективно отражает свет в интервале от УФ- до ИК-области (λ_{max} в таблице), что дает основание говорить о реализации закрученной нематической фазы N^* .

Фазовая диаграмма исследованных сополимеров показана на рис. 2. Как следует из этого рисунка, увеличение концентрации бинафтилсодержащих звеньев в сополимере приводит к незначительному росту температуры стеклования, в то время как температура просветления сополимеров значительно уменьшается.

Существенным отличием изучаемых систем от низкомолекулярных систем является то, что концентрацию хиральной добавки можно варьи-

ровать в широких пределах, и при этом сохраняется ЖК-порядок, что недостижимо в низкомолекулярных системах ввиду их фазового расслоения.

Как известно, при изучении оптических свойств индуцированной геликоидальной мезофазы как в низкомолекулярных немато-хиральных смесях, так и в хиральных сополимерах широко используют понятие закручивающей силы хиральной добавки [1, 14] или “силы индукции спирали” β , выражаемой соотношением

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

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

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

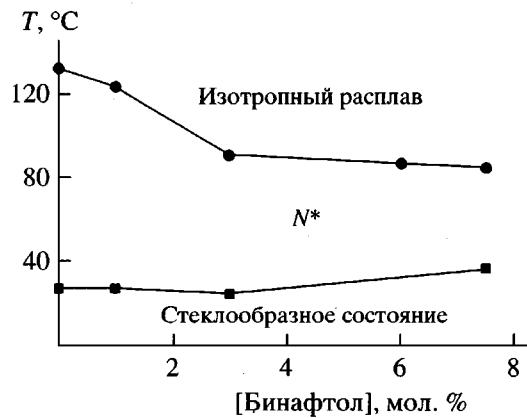


Рис. 2. Фазовая диаграмма сополимеров бинафтол-А-5.

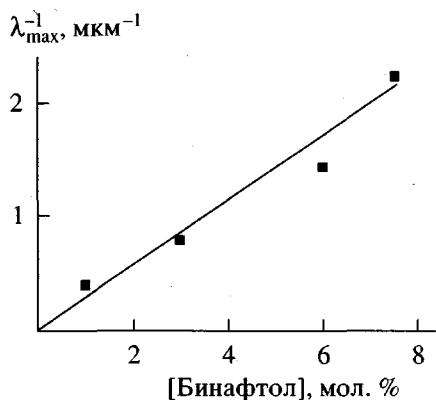


Рис. 3. Зависимость обратной длины волны максимума селективного отражения света λ_{\max}^{-1} от состава сополимеров.

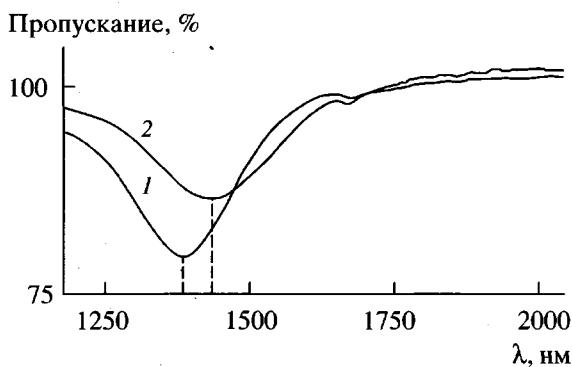


Рис. 4. Спектры пропускания образца 3 до (1) и после (2) УФ-облучения. Сдвиг длины волны максимума селективного отражения λ_{\max} после УФ-облучения составляет 50 нм (показан штриховыми линиями).

(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 исследованной серии сополимеров представлена на рис. 3. Важно отметить, что для построения указанной зависимости были использованы значения длины волн селективного отражения света, взятые при приведенной температуре, близкой к температуре просветления $T = 0.9T_{\text{пп}}$, поскольку при этой температуре параметр порядка для всех сополимеров должен иметь примерно одинаковое значение [1].

Рассчитанная по этой зависимости закручивающая сила β составила $45 \pm 3 \text{ нм}^{-1}$.

Таким образом, сополимеризация нематогенного мономера А-5 с хиальным мономером, содержащим бинафтильную группу, обладающую C_2 -хиальностью, привела, как и в случае использования хиальных мономеров с асимметричным атомом углерода, к реализации в полученных соединениях геликоидальной мезофазы. Следует отметить, что при этом закручивающая сила бинафтильных производных оказалась выше хорошо изученных ранее холестеринсодержащих сополимеров [1]. Введение производных бинафтола в макромолекулы нематического полимера индуцируют формирование закрученной N^* -мезофазы. Свойства этой мезофазы сходны со свойствами ранее изученных хиальных ЖК-сополимеров, образование надмолекулярной спиральной структуры в которых обусловлено наличием асимметричных атомов в молекулах.

Кроме того, необходимо отметить, что характеристики планарной текстуры, полученной нами в исследуемых образцах (такие как селективное отражение света λ_{\max} и закручивающая сила β), обладают высокой температурной стабильностью. При переходе от температуры стеклования к температуре просветления (50 – 100°C) спираль раскручивается незначительно, на что указывает небольшое увеличение λ_{\max} в пределах 3–7%. Такое поведение можно объяснить тем, что при сополимеризации хиальные бинафтильсодержащие фрагменты непосредственно соединяются с главной цепью, образуя жесткий остов, в то время как нематогенные молекулы А-5 соединены с главной цепью через гибкую развязку $-(\text{CH}_2)_5-$ и обладают достаточной степенью свободы, чтобы иметь возможность образовывать ЖК-структурную. Кроме фиксированного положения в полимерной матрице важную роль играет структура самого бинафтола. Наличие алкильного мостика препятствует изменению диэдralного угла между нафтилиновыми фрагментами [18], влияющего на закручивающую способность бинафтола.

Между тем, для синтезированных ранее холестерических сополимеров, содержащих “открытые” производные бинафтола (типа I) повышение температуры сопровождалось значительным ростом λ_{\max} [20, 21]. Это объяснено в первую очередь изменением конформации бинафтильного мономера, что, согласно теории, развитой в работе [14], может приводить к существенным изменениям закручивающей силы. Таким образом, незначительные изменения закручивающей силы

при нагревании, наблюдаемые в наших экспериментах, подтверждает теоретическую модель, развитую в работе [14].

В случае введения бинафтилсодержащих низкомолекулярных добавок в низкомолекулярный нематик также возможно образование N^* -фазы; при этом хиральные мономеры будут обладать даже большей закручивающей силой $\beta = 20\text{--}120 \text{ мкм}^{-1}$ [18], однако они имеют низкую температурную стабильность и узкий диапазон длины волн селективного отражения.

Обладая большой термостабильностью, структура полученных нами сополимеров может быть изменена воздействием УФ-света. Предварительные эксперименты показали возможность изменения шага холестерической спирали при воздействии УФ-облучения с длиной волны $\lambda = 337 \text{ нм}$. Можно полагать, что такое изменение структуры вызвано тем, что квант УФ-света, поглощенный бинафтотолом, приводит к рацемизации его молекул, к нарушению молекулярного порядка и к "раскрутке" спирали. На рис. 4 показано изменение селективного отражения образца 3 после его облучения и последующего отжига при 65°C . Как видно, происходит сдвиг длины волны селективного отражения на 50 нм . Это свойство позволяет использовать полученные сополимеры для оптической записи информации в различных оптико-механических устройствах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые бинафтилсодержащие гребнеобразные ЖК-сополимеры. Изменение в достаточно узком интервале соотношения между хиральным бинафтилсодержащим и ЖК-сомономерами позволяет получать материалы, для которых длина волны селективного отражения может лежать в пределах от ИК до УФ области спектра, что невозможно реализовать для ЖК-полимера с низкомолекулярной хиральной добавкой из-за их фазового расслоения.

Предварительные эксперименты показали возможность изменения длины волны селективного отражения под действием УФ-облучения, что может быть использовано для записи информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shibaev V.P., Freidzon Ya.S. // Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle B. Glasgow; London: Blackie, 1988. P. 260.
- Шибаев В.П., Беляев С.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2266.
- 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.
- 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 L., Bruni M., Caselli M., Ponterini G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1989. V. 85. № 1. P. 65.
- Gottarelli G., Samori B., Fuganti G., Grasselli C. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 3. P. 471.
- Bhatt J.C., Keast S.S., Neubert M.E., Petschek R.C. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. P. 367.
- Smreina M., Polacova J., Vyskoslil 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.
- Deussen H., Shibaev P.V., Vinokur R., Bjornholm T., Schaumburg K. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. P. 327.
- Suchod B., Renault A., Lajzerowez J., Spada G.P. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1992. P. 1839.
- Gottarelli G., Spada G.P. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 5. P. 589.
- Gottarelli G., Spada G.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 123. P. 377.
- Шибаев П.В., Винокур Р.А., Шибаев В.П., Александров А.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 4. С. 50.
- Shibaev V.P., Deussen H., Boiko N., Bobrovski A., Shibaev P.V., Schaumburg K., Bjornholm T. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. P. 451.
- Шибаев В.П., Deuben H.-J., Бобровский А.Ю., Шибаев П.В., Schaumburg K., Bjornholm T., Бойко Н.И., Bechgaard K. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 69.

New Binaphthyl-containing Comb-Shaped Liquid-Crystalline Copolymers Forming a Chiral Nematic Phase

V. P. Shibaev*, V. A. Sinani*, P. V. Shibaev**, V. Yu. Plaksin**,
N. I. Boiko*, and H.-J. Deussen***

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

*** CISMI, Fruebjergvej 3, Chemical Department, Copenhagen University,
Copenhagen, DK-2100, Denmark

Abstract—A series of comb-shaped LC copolymers based on methoxyphenylbenzoate acrylic monomer and dinitrile derivative of binaphthol were synthesized. The copolymers form a chiral nematic phase, and their helix pitch varies in a wide range depending on the copolymer composition. The helical twisting power of a chiral additive was calculated. It is shown that when the cholesteric helix pitch exhibits a slight dependence on temperature, it can be changed under the action of UV irradiation. This can be used for data recording.