

УДК 541.64:539.2

# ИНДУЦИРОВАНИЕ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЙ МЕЗОФАЗЫ В ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ХИРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ<sup>1</sup>

© 1998 г. Е. Б. Барматов, А. Ю. Бобровский, М. В. Барматова, В. П. Шибаев

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

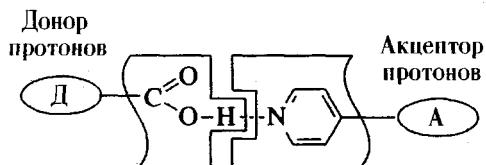
Поступила в редакцию 13.04.98 г.

Принята в печать 03.06.98 г.

Изучены особенности формирования холестерической мезофазы в водородно-связанных комплексах на основе гребнеобразных ЖК-сополимеров, содержащих фрагменты алкилокси-4-оксибензойной кислоты (донор протонов), и хиральных производных 4-пиридинкарбоновой кислоты (акцептор протонов). Установлено, что смеси с концентрацией оптически активной добавки 1–25 мол. % образуют хиральную нематическую фазу. Исследованы температурные зависимости длины волны селективного отражения света и рассчитана сила индукции спирали, составляющая (в зависимости от типа полимерной нематической матрицы и длины жесткого ароматического фрагмента хиральной добавки) 12.1–20.5 мкм<sup>-1</sup>. Хиральная нематическая фаза в водородно-связанных комплексах по совокупности оптических свойств не уступает классическим холестерическим сополимерам, в которых хиральная группа ковалентно связана с полимерной цепью.

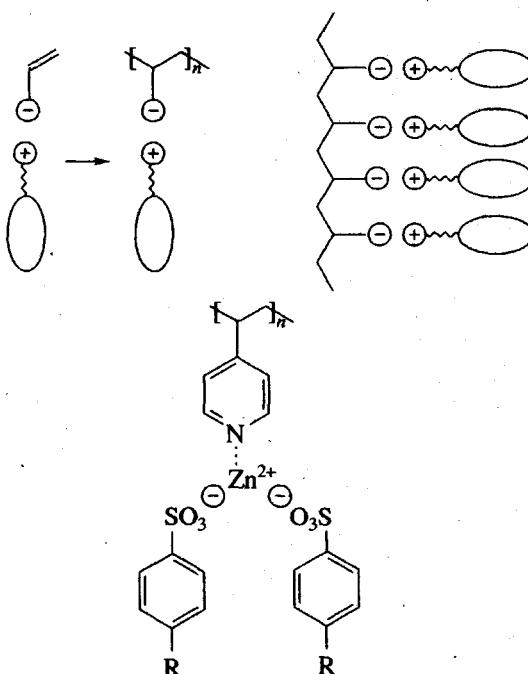
## ВВЕДЕНИЕ

В 1989 г. Kato и Frechet предложили новую концепцию построения полимерных ЖК-соединений [1–3], в основе которой лежат процессы молекуллярного узнавания и самоорганизации. Авторы использовали идею построения мезогенной молекулы путем образования водородных связей между пиридинсодержащей группой (акцептор протонов) и карбоксильной группой (донор протонов).



Другой принцип конструирования мезогенных фрагментов с успехом был использован Ujiie, Iimura [4–6], Bazuin [7–9], Paleos и Skoulios [10], а также Тальрозе [11, 12] для получения гребнеобразных ЖК-полимеров, в которых боковые мезогенные группы формируются вследствие ионного взаимодействия противоположно заряженных ос-

новых цепей и фрагментов боковых групп. В последнем случае мезогенная группа могла быть сформирована как на стадии полимеризации [13], так и при полимераналогичном превращении [4–12].



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

Впоследствии эти методы получения гребнеобразных ЖК-полимеров были дополнены введением комплексно-связанных металлоксодержащих фрагментов между основной цепью и боковыми группами [14].

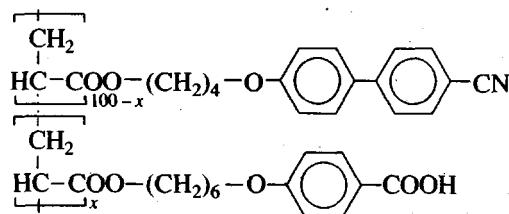
Применение описанного подхода открывает богатые возможности направленного изменения надмолекулярной структуры ЖК-полимеров, что было наглядно продемонстрировано в серии работ Lehn [15]. Этот подход также открывает новые пути получения функциональных полимерных ЖК-материалов.

Следует обратить особое внимание на фотохромные и сегнетоэлектрические ЖК-полимеры, используемые в качестве электро- и фотооптических сред для оптической записи и хранения информации, для создания оптических дисков, тонкопленочных волноводов и т.п. Применение комплексов "гость–хозяин", построенных на основе водородного связывания между молекулами ЖК-сополимера (содержащего, например, винилпирдиновые звенья) и молекулами красителя, несущими кислотные группы, позволяет создавать стабильные фотохромные материалы [16–18]. При этом возможно варьирование содержания фотохромного соединения в широких пределах без фазового расслоения композиции. Преимуществом нового подхода является как простота приготовления комплексов путем смешения двух компонентов, так и высокая степень свободы фотохромной группы, нековалентно "привязанной" к полимерной цепочке. Это может способствовать ускорению записи информации. Интересный пример синтеза сегнетоэлектрического полимера описан в работе [19], где были использованы стехиометрические водородно-связанные комплексы полисилоксанов с хиральными производными стилбазола для получения хиральной  $S_C$ -фазы, обладающей отличной от нуля спонтанной поляризацией.

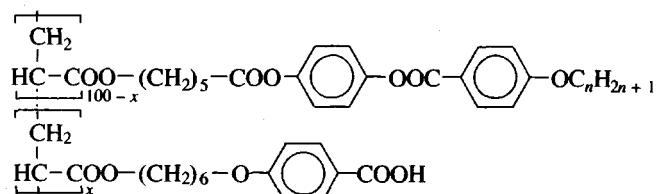
Однако несмотря на неоспоримые преимущества использования обсуждаемого подхода для получения функциональных полимерных материалов, в литературе практически отсутствует информация об индуцировании в подобных системах хиральных нематических фаз, обладающих уникальными оптическими свойствами.

Цель настоящей работы – получение и исследование оптических свойств хиральной нематической фазы новых водородно-связанных комплексов ЖК-сополимеров, содержащих кислотные группы с низкомолекулярными хиральными добавками – производными пиридинкарбоновой кислоты. Формулы синтезированных сополимеров и низкомолекулярных добавок приведены ниже.

### ЖК-сополимеры



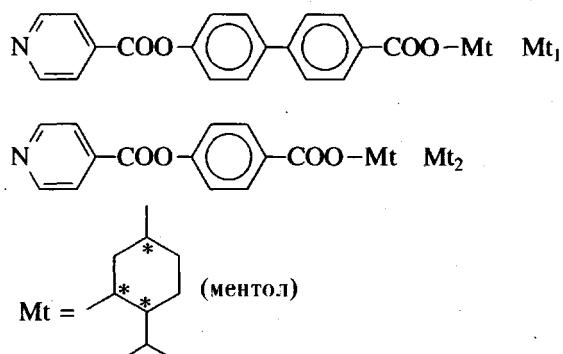
( $x = 29$  мол. %)  $C_1 \cdot 29$



$C_2 \cdot 48, C_3 \cdot 35$

( $n = 1, x = 48$  мол. % ( $C_2$ ),  $n = 3, x = 35$  мол. % ( $C_3$ )).

### Хиральные добавки



Представленные соединения использовали для систематического изучения влияния типа полимерной матрицы и хиральной добавки на фазовое поведение и оптические свойства водородно-связанных смесей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез *d*-ментил-4-(4-пиридилоил)оксибензоата ( $Mt_2$ ) и 1-ментил-4-(4-пиридилоил)оксибифенил-4'-карбоксилата ( $Mt_1$ ) проводили по следующей методике. К раствору 2.3 ммоля *d*-ментил-*n*-гидроксибензоата (или *l*-ментил-*n*-гидроксибифенилкарбоксилата [20]) и 5.0 ммоля триэтиламина в абсолютном ТГФ добавляли 4.6 ммоля хлорангидрида пиридин-4-карбоновой кислоты. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 суток, экстрагировали эфиrom и промывали водой. После отгонки растворителя в вакууме продукт чистили при помощи колоночной хроматографии (элюент толуол : этилацетат = 1 : 1).

Выход 65–70%.  $Mt_1$ : белое кристаллическое вещество,  $T_{пл} = 115\text{--}116^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{22} = -32.4^{\circ}$ ,  $[M] = -148^{\circ}$ .  $Mt_2$ : масло,  $[\alpha]_D^{22} = 52.3^{\circ}$ ,  $[M] = 215^{\circ}$ .

Мономеры: 1,4-(4-циан-4-бифенилокси)бутил-оксикарбонилэтилен (**M-1**), *n*-(6-акрилоилоксикапроилоксифенил)-*n'*-метоксибензоат (**M-2**), *n*-(6-акрилоилоксикапроилоксифенил)-*n'*-пропоксибензоат (**M-3**) и 1,4-(4-карбокси-4-фенилокси)гексилоксикарбонилэтилен (**A-6**) синтезировали по описанным в литературе методикам [21, 22].

Сополимеры получали радикальной сополимеризацией мономеров M-1, M-2 и M-3 с A-6 в абсолютном ТГФ, инициатор ДАК (2 мас. %). Полученные сополимеры очищали многократным пересаждением из раствора в ТГФ гексаном. Сополимеры растворимы в ТГФ и горячем этаноле. Состав сополимеров определяли методом ЯМР-спектроскопии.

Смеси сополимеров с пиридинсодержащими хиральными добавками готовили растворением их механических смесей различного состава в ТГФ с последующим высушиванием в вакууме.

ММ сополимеров определяли методом ГПХ (на приборе фирмы "Knauer"), используя ПС стандарт. Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler TA-4000" (скорость нагревания 10 град/мин). Образцы готовили в виде таблеток массой 10–20 мг. Микроскопические измерения осуществляли на поляризационном микроскопе "ПОЛАМ-Р-112", снабженном нагревательной системой "Mettler FP-86". Рентгенограммы полимеров снимали на приборе УРС-55. Использовали  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение с длиной волны 1.54 Å. ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре MSL-300 фирмы "Bruker", растворитель дейтерохлороформ и дейтеротетрагидрофуран. Образцы готовили в виде таблеток с КВг или пленок на пластине из КВг. Оптическое вращение хиральных 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". Температурную зависимость селективного отражения света изучали с помощью специально сконструированной кюветы, совмещенной с терmostатируемой ячейкой "Mettler FP-80", которая позволяет поддерживать температуру

исследуемого образца с точностью 0.1°С. Образцы полимеров готовили в виде тонких пленок между стеклами. Планарную текстуру смесевых композиций получали путем механического ориентирования образцов. Перед снятием спектров образцы отжигали при фиксированной температуре выше  $T_g$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что традиционным методом получения хиральных нематических фаз является ковалентное присоединение хиральных молекул к боковым ответвлениям гребнеобразных полимеров [23]. Последнее успешно достигается сополимеризацией двух мономеров, один из которых является нематогенным (гомополимер которого образует нематическую фазу), а второй имеет в своей химической структуре один или несколько асимметрических атомов углерода, обусловливая формирование надмолекулярной закрученной структуры в сополимере.

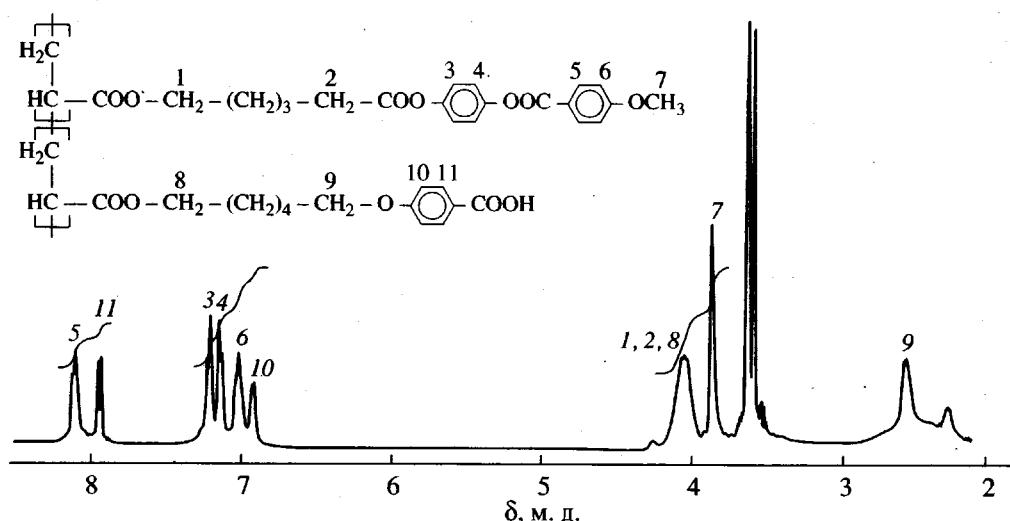
В настоящей работе для получения хиральной нематической фазы использован принципиально другой подход, а именно, введение нековалентно связанный низкомолекулярной хиральной добавки в нематическую полимерную матрицу, содержащую карбоксильные группы.

Вначале рассмотрим свойства полученных сополимеров, которые предположительно должны удовлетворять следующим критериям.

Во-первых, сополимер должен образовывать нематическую фазу, и, во-вторых, иметь достаточно высокую долю карбоксильных групп (не менее 30 мол. %), необходимых для образования водородных связей с пиридиновым фрагментом хиральной добавки.

### *Фазовое поведение сополимеров $C_1$ -29, $C_2$ -48 и $C_3$ -35*

Состав сополимеров определяли методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , анализируя интегральные интенсивности "ароматических" атомов водорода мезогенного фрагмента и группы A-6. На рис. 1 в качестве примера приведен протонный спектр ЯМР сополимера  $C_2$ -48. Несмотря на близость хим. сдвигов протонов в области 6.8–8.2 м. д., именно для данной области ЯМР-спектра удалось получить наилучшее разделение и интегрирование сигналов. Состав сополимеров незначительно

Рис. 1. Фрагмент спектра ЯМР сополимера С<sub>2</sub>-48.

отличается от состава исходной мономерной смеси.

Оптико-микроскопические и рентгеноструктурные исследования показали, что все синтезированные сополимеры образуют нематическую фазу. При охлаждении из изотропного расплава сополимеры образуют мраморную текстуру (рис. 2а), являющуюся характерным признаком нематической фазы, сохраняющуюся до комнатной температуры. На рентгенограммах сополимеров присутствует лишь диффузное гало в больших углах рассеяния ( $D = 4.6\text{--}4.9 \text{ \AA}$ ), а на ДСК-кривых сополимеров регистрируется один эндотермический

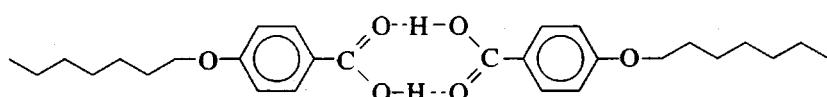
пик с теплотой плавления  $\Delta H = 1.3\text{--}1.9 \text{ Дж/г}$ , соответствующий переходу нематический жидкий кристалл-изотропный расплав (рис. 3, кривые 1 и 2).

Следует отметить, что формирование нематической фазы во всем температурном интервале мезофазы сополимеров не является очевидным. Только один из использованных сомономеров (M-1) в виде гомополимера образует чистую нематическую фазу, а другие, помимо нематической, образуют упорядоченные TDK- и  $S_F$ -фазы. Более того, гомополимер второго сомономера А-6 также является смектическим.

| Мономер                        | M-1                           | M-2   | M-3                                       | A-6                         |
|--------------------------------|-------------------------------|---|---|-----------------------------|
| Фазовое состояние гомополимера | $N \rightarrow I$<br>[24, 25] | $TDK \rightarrow N \rightarrow I$<br>[22, 26] | $S_F \rightarrow N \rightarrow I$<br>[27] | $S_A \rightarrow I$<br>[28] |

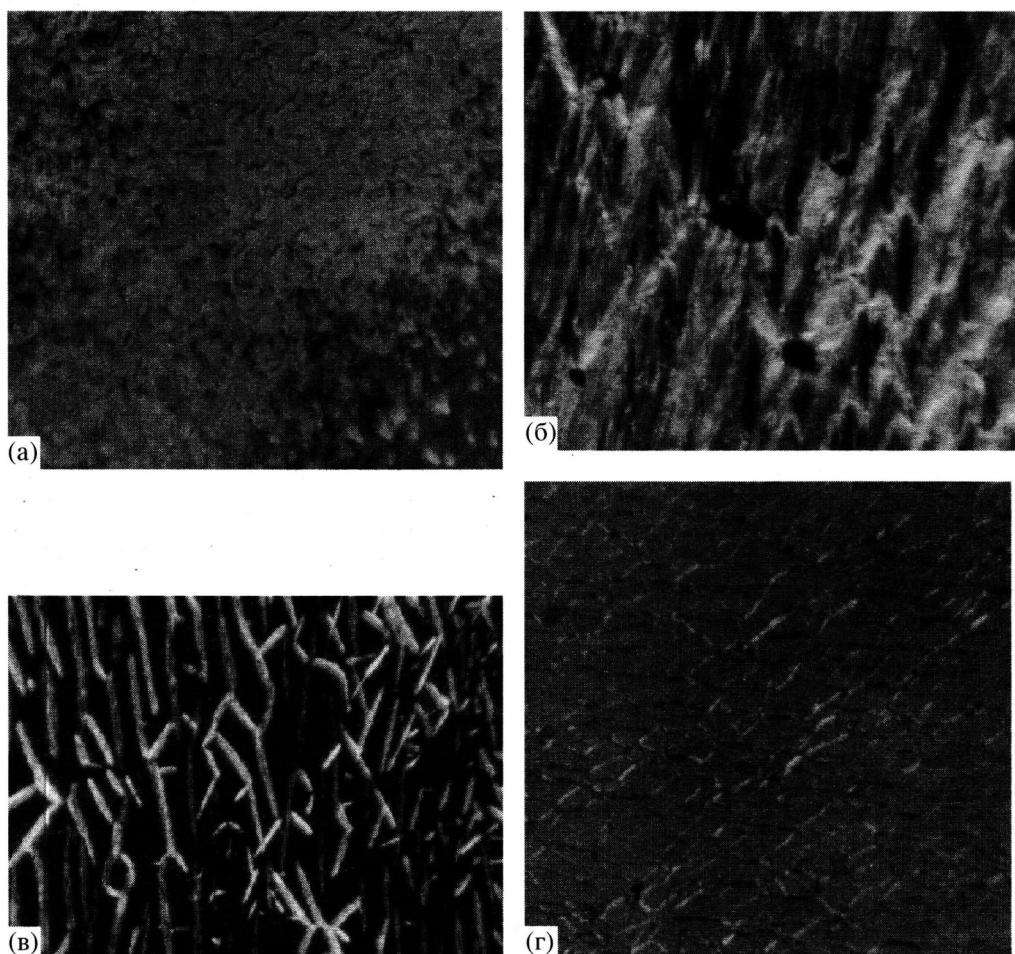
Важную роль в формировании ЖК-фазы гомополимера А-6 и соответственно в полученных сополимерах, играет образование мезогенных фрагментов стержнеобразной

формы из двух молекул А-6 в результате межмолекулярного водородного связывания [29] карбоксильных групп соседних макромолекул



Построение полной фазовой диаграммы сополимеров С<sub>1</sub> (рис. 4) показало, что нематическая

фаза сохраняется до содержания А-6 29 мол. %, а начиная с 38 мол. % образуется  $S_A$ -фаза, характерная

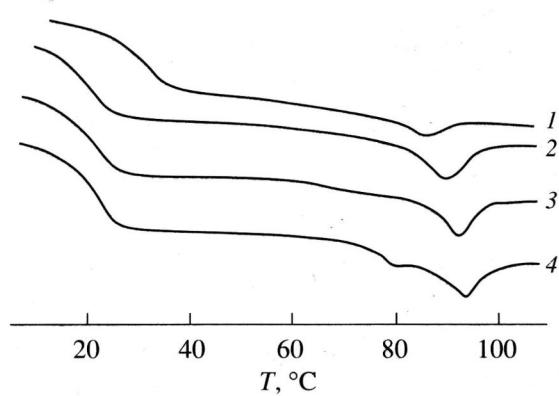


**Рис. 2.** Оптические текстуры: а – сополимер  $C_3$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ ; б – смесь  $C_2\text{--Mt}_1\text{-}11$ ,  $T = 68^\circ\text{C}$ ; в –  $C_3\text{--Mt}_1\text{-}22.3$ ,  $T = 98^\circ\text{C}$ ; г –  $C_2\text{--Mt}_1\text{-}14.3$ ,  $T = 74^\circ\text{C}$ .

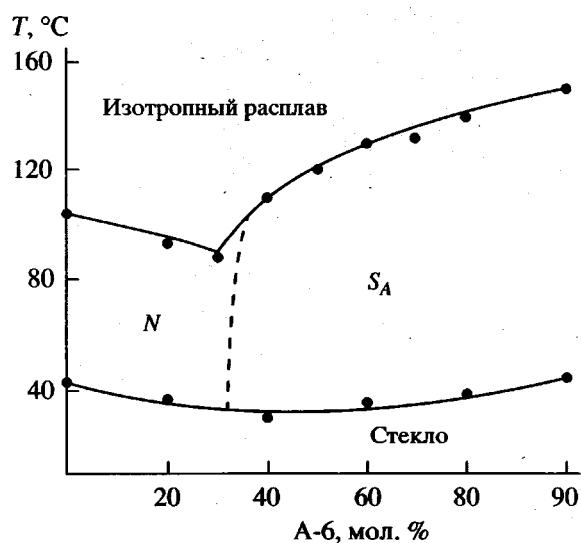
для гомополимера А-6. По-видимому, при малом содержании А-6 на фазовое поведение сополимеров оказывает влияние стерическая затрудненность формирования межмолекулярных водородных связей между кислотными группами. Следовательно, фрагмент А-6 не может образовывать анизодиаметричные комплексы и, тем самым, выполняет роль аморфной добавки, понижая температуры просветления нематической фазы сополимеров  $C_1$ . С увеличением доли А-6 растет вероятность образования межмолекулярных водородных связей, что способствует формированию новой удлиненной мезогенной группы, построенной из двух фрагментов А-6. Поэтому дальнейшее увеличение доли А-6 сопровождается появлением смектической фазы и повышением температур просветления.

Введение групп А-6 приводит к исчезновению смектических фаз в сополимерах  $C_2$  и  $C_3$ , что вы-

звано уменьшением доли М-1 и М-2. Нематическая фаза в сополимере  $C_2$  образуется даже при содержании А-6 48 мол. %.

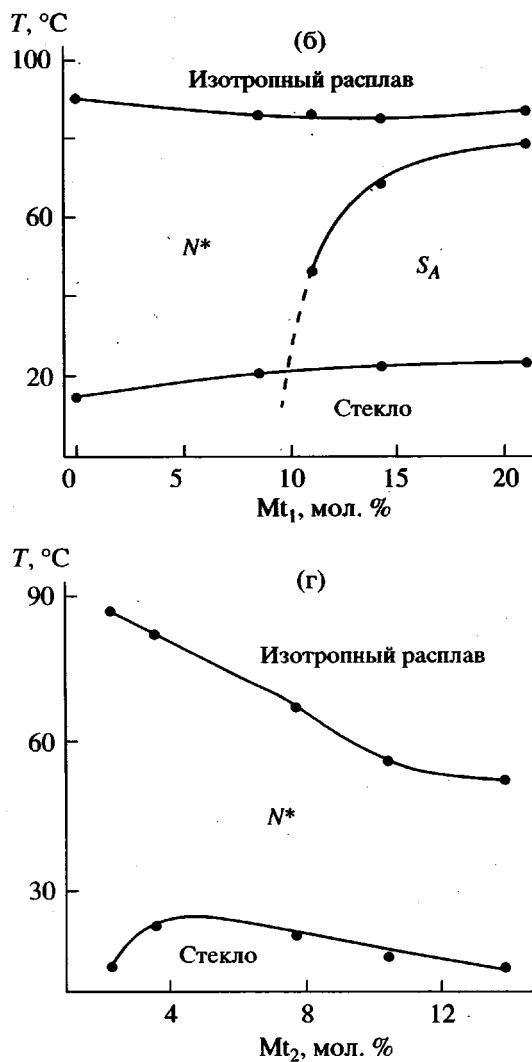
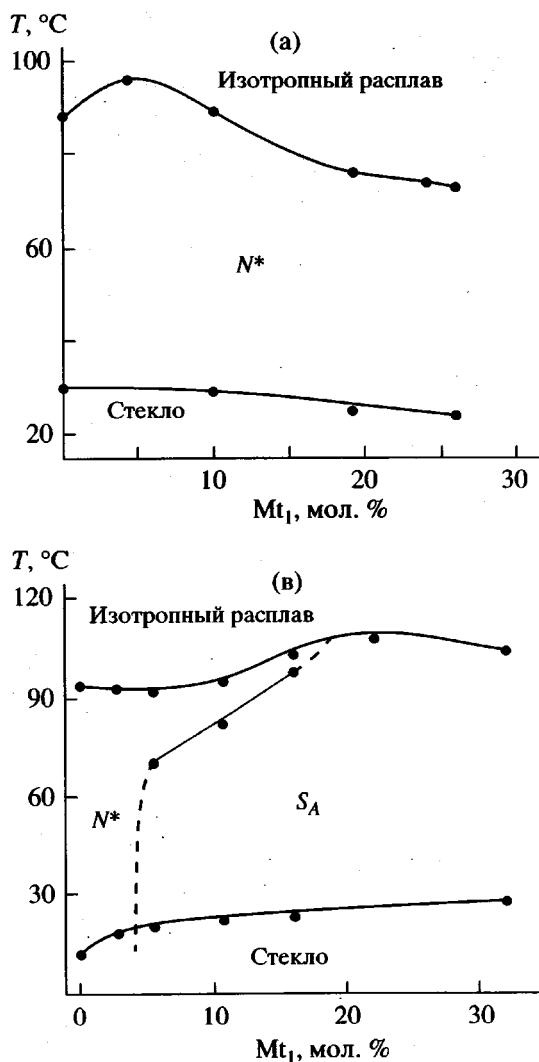


**Рис. 3.** ДСК-кривые образцов ЖК-сополимеров  $C_1$  (1),  $C_3$  (2) и смесей  $C_2\text{--Mt}_1\text{-}5.6$  (3),  $C_3\text{--Mt}_1\text{-}11$  (4).

Рис. 4. Фазовая диаграмма сополимера  $C_1$ -A-6.**Фазовое поведение смесей**

Рассмотрим фазовое состояние смесей сополимеров  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  с трехкольчатой хиральной добавкой  $Mt_1$ . На рис. 5 представлены фазовые диаграммы смесей. Смеси  $C_1-Mt_1$  во всем интервале составов, а также смеси  $C_2-Mt_1$  и  $C_3-Mt_1$  в области малых концентраций хиральной добавки (до 8.5 и 2.8 мол. %  $Mt_1$  соответственно) образуют нематическую фазу.

В качестве примера на рис. 3 (кривая 3) приведена ДСК-кривая смеси  $C_2-Mt_1$ -5,6 (5,6 мол. %  $Mt_1$ ) с теплотой плавления 1,8 Дж/г. Для смесей  $C_2-Mt_1$  (11,0–21,0 мол. %  $Mt_1$ ) и  $C_3-Mt_1$  (5,6–16,1 мол. %  $Mt_1$ ) на ДСК-кривых появляются два плохо разрешенных пика с суммарной теплотой плавления ~3 Дж/г, что свидетельствует об образовании помимо нематической низкотемпературной смектической фазы (кривая 4).

Рис. 5. Фазовые диаграммы смесей  $C_1-Mt_1$  (а),  $C_2-Mt_1$  (б),  $C_3-Mt_1$  (в) и  $C_2-Mt_2$  (г).

Поляризационно-оптическая микроскопия в соответствующем температурном интервале показала образование веерной текстуры (рис. 2б).

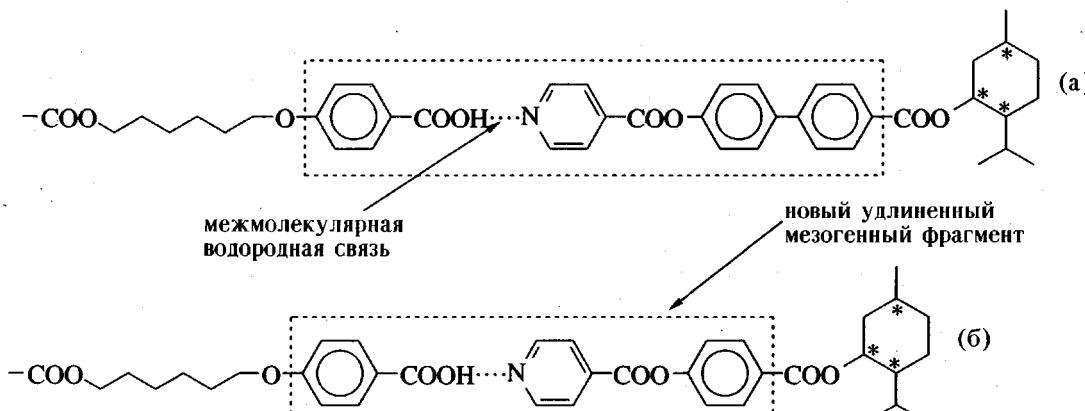
На рентгенограммах обсуждаемых сополимеров присутствуют два рефлекса, один из которых диффузный, соответствующий межплоскостному расстоянию  $D = 4.8 \text{ \AA}$ , и два малоугловых  $d_1 = 29.8 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 16.3 \text{ \AA}$  (для смеси  $C_3\text{-Mt}_1\text{-}16.1$ ). Это указывает на образование  $S_A$ -фазы. Дальнейшее увеличение концентрации хиральной добавки для смеси  $C_3\text{-Mt}_1$  (22.3–32.1 мол. %  $\text{Mt}_1$ ) приводит к исчезновению нематической фазы и формированию  $S_A$ -фазы во всем температурном интервале мезофазы, на что указывает появление характерной для  $S_A$ -фазы текстуры *bâtonnets* (рис. 2в) при охлаждении образца из изотропного расплава.

Все полученные нематические фазы являются геликоидальными, о чем свидетельствуют поляризационно-оптические исследования. При охлаждении из изотропного расплава наблюдается образование характерной для хиральной нематической фазы планарной текстуры с маслянистыми бороздками (рис. 2г).

Таким образом, исследование фазового состояния трех серий сополимеров показало, что в результате смешения нематических сополимеров с

кристаллической хиральной добавкой  $\text{Mt}_1$  образуются термодинамически стабильные и не раслаивающиеся смеси.

Введение немезогенных хиральных примесей, растворенных в нематической мезофазе как правило приводит к депрессии температур переходов. Однако, как ранее было отмечено, ситуация существенно изменяется, если возможны какие-либо дополнительные межмолекулярные взаимодействия нематической матрицы с хиральной добавкой. Ниже представлено схематическое изображение водородных связей между А-б и  $\text{Mt}_1$  (а). Энергия водородной связи между карбоновыми кислотами и пиридинами характеризуется высокими значениями  $\Delta H \sim 45 \text{ кДж/моль}$  [30], что приводит к жесткой фиксации двух компонентов в смеси. Итак, образование нового мезогенного фрагмента стержнеобразной формы должно приводить к росту температуры просветления смесей. Однако этого не происходит: увеличение доли хиральных молекул сопровождается незначительным понижением температур перехода для смеси  $C_1\text{-Mt}_1$  и несущественным ростом  $T_g$  для смесей  $C_2\text{-Mt}_1$  и  $C_3\text{-Mt}_1$ . Вероятно, ожидаемое увеличение термостабильности смесей компенсируется дестабилизирующим эффектом хиральной добавки, содержащей объемный дефект – ментильную группу.



Подтверждением этому является фазовое поведение смесей сополимера  $C_2$  с двухкольчатой хиральной добавкой  $\text{Mt}_2$ . Как видно, образовавшаяся за счет А-б и  $\text{Mt}_2$  (б) удлиненная мезогенная группа характеризуется меньшей степенью анизодиаметрии по сравнению с комплексом А-б– $\text{Mt}_1$  (а). В результате дестабилизирующий вклад ментильного фрагмента практически не компенсируется положительным вкладом нового мезогенного

фрагмента, что приводит к понижению температуры переходов нематический жидккий кристалл–изотропный расплав смеси  $C_1\text{-Mt}_2$  (рис. 5г). Сходное поведение обнаружено также для хиральных сополимеров с ментильными концевыми группами. При увеличении содержания хиральных групп наблюдается понижение температуры изотропизации сополимеров, причем при удлинении жесткого хирального фрагмента

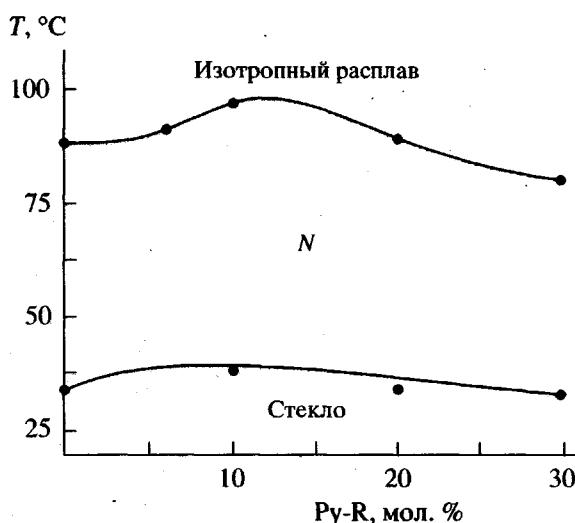
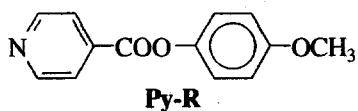


Рис. 6. Фазовая диаграмма сополимера  $C_1$ -Py-R.

депрессия температуры просветления менее выражена [20].

Замена объемного ментильного фрагмента на метоксифенольную группу (соединение Py-R,  $T_{\text{пл}} = 89-90^\circ\text{C}$ )



приводит к стабилизации температур изотропизации смеси  $C_2$ -Py-R, которые практически не зависят от доли немезогенной добавки (рис. 6).

Наиболее ярким проявлением образования новых удлиненных хиральных молекул является их выраженная смектогенность. Этот эффект проявляется в тенденции образования слоевых структур при введении низкомолекулярной добавки в нематическую матрицу (рис. 5б, 5в).

#### *Оптические свойства смесевых композиций*

На рис. 7 представлены спектры пропускания планарно-ориентированных образцов. Как видно, полуширина пиков селективного отражения составляет в среднем 50–200 нм. Такие же значения полуширины пиков характерны для ментилсодержащих сополимеров, описанных в работах [20, 31]. Образующиеся смесевые композиции являются термодинамически равновесными системами.

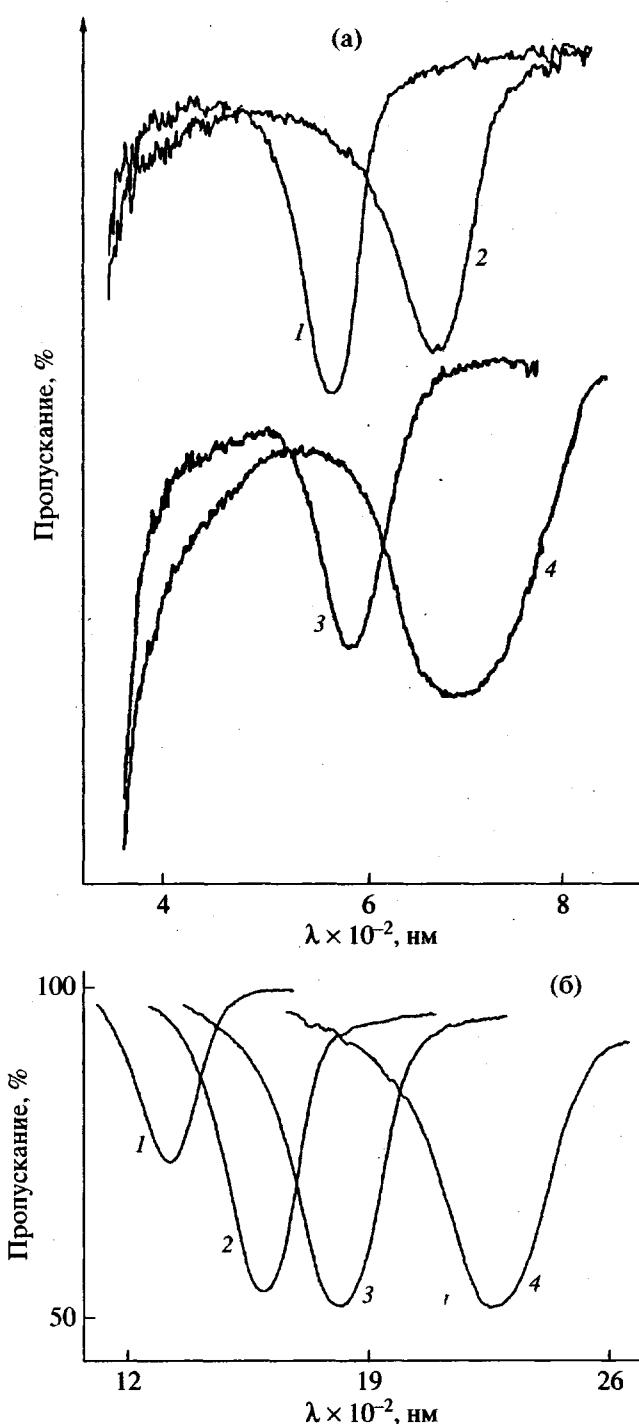


Рис. 7. Спектры пропускания смесевых композиций: а – смесь  $C_2$ -Mt<sub>1</sub>-21 (1, 2) и  $C_2$ -Mt<sub>1</sub>-18 (3, 4) при 83 (1), 80 (2), 70 (3) и 60°C (4); б – смесь  $C_3$ -Mt<sub>1</sub>-5.6 при 88 (1), 80 (2), 74 (3) и 68°C (4).

Длительное термостатирование образцов (несколько недель) при 50°C не приводит к кристаллизации низкомолекулярной хиральной добавки Mt<sub>1</sub>. Для подтверждения существенной роли водородных связей в образовании нерасслаивающихся

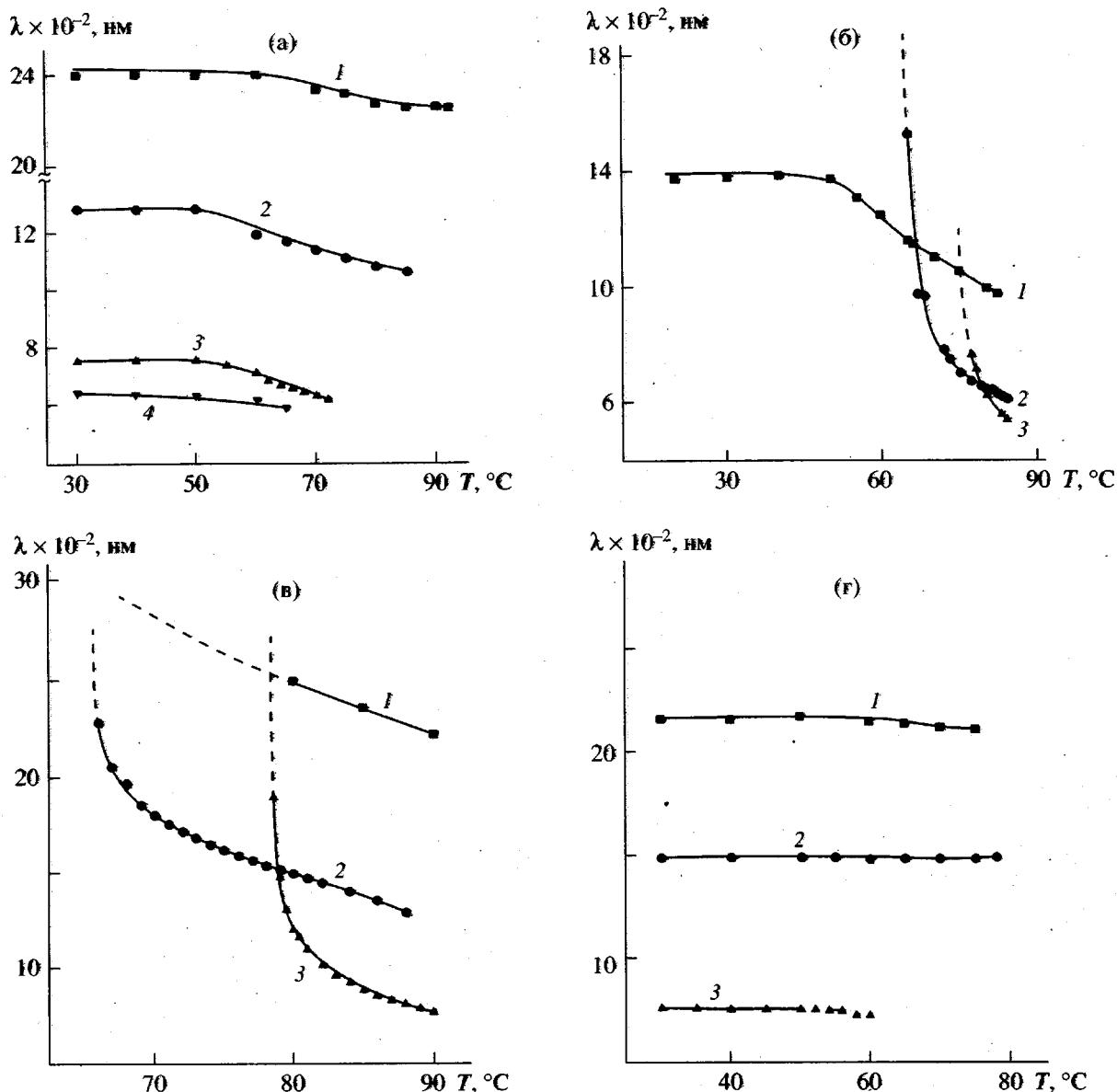
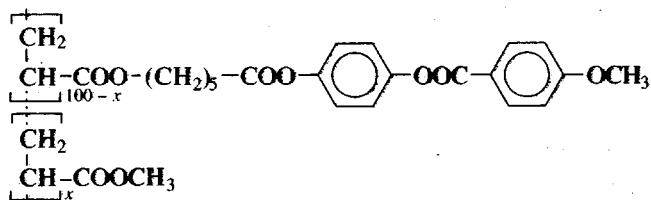


Рис. 8. Температурные зависимости длины волны максимума селективного отражения для смесевых композиций  $C_1-Mt_1$  (а),  $C_2-Mt_1$  (б),  $C_3-Mt_1$  (в) и  $C_2-Mt_2$  (г). а:  $X = 4.0$  (1),  $10.0$  (2),  $19.0$  (3) и  $24.0$  мол. % (4); б:  $X = 8.5$  (1),  $14.3$  (2) и  $21.0$  мол. % (3); в:  $x = 3.0$  (1),  $6.0$  (2) и  $11.0$  мол. % (3); г:  $X = 2.3$  (1),  $3.6$  (2) и  $7.7$  мол. % (3).

смесей были приготовлены смеси  $Mt_1$  с ЖК-сополимером



содержащим 39 мол. % групп метилакрилата. Данный сополимер, как и  $C_2$ -48, образует немат-

ическую фазу с температурой просветления  $92^\circ\text{C}$ . Отжиг смеси, содержащей 12 мол. %  $Mt_1$ , показал, что расслоение системы с образованием кристаллов  $Mt_1$  наблюдается уже через 30–40 мин. Таким образом, отсутствие дополнительных нековалентных взаимодействий приводит к расслоению полимерной композиции и, как следствие этого, к невозможности ее использования в качестве оптических активных материалов.

На рис. 8 представлены температурные зависимости длины волны максимума селективного отражения света. В случае смесей с трехкольчаторной хиральной добавкой  $Mt_1$  при охлаждении

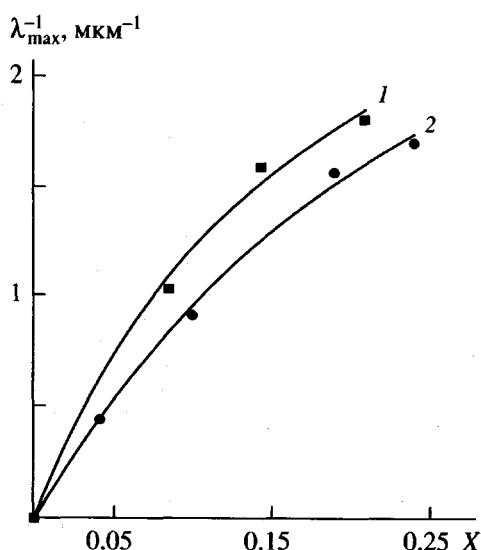


Рис. 9. Зависимость обратной длины волны максимума селективного отражения света от мольной доли хирального компонента для смесевых композиций  $C_2\text{-Mt}_1$  (1) и  $C_1\text{-Mt}_1$  (2).

наблюдается значительный сдвиг пика селективного отражения в длинноволновую область, что связано с ростом флуктуаций смектического порядка при понижении температуры и приближении к фазовому переходу нематик–смектик [32]. Ранее подобное поведение часто наблюдали для холестеринсодержащих сополимеров [33], а также для сополимеров с трехкольчатыми ментильными фрагментами [20, 31].

Наиболее чувствителен шаг спирали к изменению температуры для смесей с трехкольчатой добавкой  $Mt_1$ . Для сополимера  $C_3\text{-Mt}_1\text{-11}$  понижение температуры на  $10^\circ\text{C}$  приводит к трехкратному росту максимума длины волны селективного отражения (рис. 8в, кривая 3). В случае двухкольчатой добавки  $Mt_2$  эффект незначителен – образцы практически монохромны (рис. 8г). Таким образом, длина жесткого ароматического фрагмента хирального компонента вносит существенный вклад в смектогенность смесевых композиций.

Значения закручивающей силы  $A$  и параметра  $B$  для изученных в работе смесей

| Смесь             | $A, \text{мкм}^{-1}$ | $B$           |
|-------------------|----------------------|---------------|
| $C_1\text{-Mt}_1$ | $12.1 \pm 1.1$       | $2.8 \pm 0.7$ |
| $C_2\text{-Mt}_1$ | $18.3 \pm 1.1$       | $5.5 \pm 1.0$ |
| $C_2\text{-Mt}_2$ | $20.5 \pm 1.0$       | $1.8 \pm 0.8$ |
| $C_3\text{-Mt}_1$ | $17.3 \pm 0.8$       | $4.1 \pm 0.7$ |

Важным параметром, характеризующим способность хиральной добавки индуцировать спиральную надмолекулярную организацию, является закручивающая сила [34, 35]. Для расчета силы индукции спирали были построены зависимости обратной длины волны селективного отражения света (при приведенной температуре  $T = 0.98T_{\text{пп}}$ ) от мольной доли хирального компонента  $X$ . Рисунок 9 демонстрирует характерные зависимости  $\lambda_{\max}^{-1}$  от  $X$ . Закручивающую силу рассчитывали, аппроксимируя экспериментальные данные функцией [20, 31]

$$\lambda_{\max}^{-1} = AX/(1 + BX),$$

где  $A$  – закручивающая сила,  $B$  – параметр, характеризующий отклонение зависимости от линейной. Параметр  $B$  может быть связан со снижением параметра порядка  $N^*$  мезофазы или с наличием элементов смектического порядка [20, 31].

В таблице приведены значения  $A$  и  $B$  для всех смесевых композиций. Анализ полученных данных позволяет выявить влияние химической природы сополимеров на значение закручивающей способности хиральных добавок. Так, максимальные значения закручивающей силы получены для смесей  $Mt_1$  с сополимером  $C_2$ , несколько меньшие – для смеси  $C_3\text{-Mt}_1$ ; закручивающая сила  $Mt_1$  минимальна в случае цианбифенильной матрицы. Последнее связано, по-видимому, с наличием значительного диполь–дипольного взаимодействия цианбифенильных мезогенов, приводящему к росту константы кручения  $K_{22}$  [36]. Высокие значения  $K_{22}$  в свою очередь препятствуют эффективному закручиванию цианбифенильной матрицы. Наиболее интересен тот факт, что закручивающая способность трехкольчатой добавки  $Mt_1$  оказалась меньше двухкольчатой  $Mt_2$  (таблица). Такое поведение наблюдается впервые. Обычно имеет место обратный эффект – удлинение жесткого ароматического фрагмента хиральной добавки увеличивает значение  $A$  [20, 31, 36, 37]. Аномальное поведение силы индукции спирали можно объяснить сильным смектогенным характером образующегося вследствие водородного связывания четырехкольчного мезогенного фрагмента  $A\text{-6-Mt}_1$ . Дополнительное подтверждение этого – более высокие значения параметра  $B$  для смесей с  $Mt_1$  ( $B = 2.8\text{--}5.5$ ) по сравнению с  $Mt_2$  ( $B = 1.8$ ).

Таким образом, в данной работе получен ряд новых водородно-связанных комплексов на основе гребнеобразных ЖК-сополимеров, содержащих фрагменты алкилокси-4-оксибензойной кислоты, и хиральными молекулами – производными 4-пиридинкарбоновой кислоты.

Обнаружено, что при концентрации хиральных групп в смесях  $X \sim 1\text{--}25$  мол. % происходит формирование холестерической фазы; исследованы температурные зависимости длины волны селективного отражения света и рассчитана сила индукции спирали, составляющая в зависимости от типа полимерной нематической матрицы и длины жесткого ароматического фрагмента хиральной добавки  $12.1\text{--}20.5$  мкм<sup>-1</sup>.

Показано, что хиральная нематическая фаза в водородно-связанных комплексах по совокупности оптических свойств не уступает классическим холестерическим сополимерам, в которых хиральная группа ковалентно связана с полимерной цепью.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato T., Frechet M.J. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3818.
2. Kato T., Frechet M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8533.
3. Kato T., Frechet M.J. // Macromol. Symp. 1995. V. 98. P. 311.
4. Ujiie S., Iimura K. // Chem. Lett. 1990. P. 995.
5. Ujiie S., Iimura K. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 12. P. 3174.
6. Ujiie S., Tanaka Y., Iimura K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1993. V. 225. P. 339.
7. Bazuin C.G., Brandys F.A., Eve T.M., Plante M. // Macromol. Symp. 1994. V. 84. P. 183.
8. Bazuin C.G., Tork Amir // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8877.
9. Bazuin C.G. Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals / Ed. by Brostow W. London: Chapman and Hall, 1998. P. 59.
10. Tsiorvas D., Paleos C.M., Skoulios A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7191.
11. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1766.
12. Talrose R.V., Kuptsov S.A., Sycheva T.I., Bezbordov V.S., Plate N.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 28. P. 8689.
13. Ujiie S., Iimura K. // Chem. Lett. 1991. P. 411.
14. Ruokolainen J., Tanner J., ten Brinke G., Ikkala O., Torkkeli M., Serimaa R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 7779.
15. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. Weinheim: VCH, 1995.
16. Kato T., Hirota N., Fujishima A., Frechet M.J. // Polym. Prep. Jpn. 1990. V. 39. P. 1950.
17. Kato T., Hirota N., Fujishima A., Frechet M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 1. P. 57.
18. Stewart D., Imrie T.C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 877.
19. Kumar U., Frechet M.J., Kato T., Ujiie S., Iimura K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. P. 1531.
20. Бобровский А.Ю., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 798.
21. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Платэ Н.А. А. с. 887574 СССР // Б. И. 1981. № 45.
22. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 27 № 7. С. 1464.
23. Shibaev V.P., Lui Lam. Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers. New York: Springer-Verlag, 1996.
24. Kostromin S.G., Talroze R.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1982. V. 3. P. 803.
25. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Geßner U., Cackovic H., Springer J. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1566.
26. Ostrovskii B.I., Sulianov S.N., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. (in press).
27. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 93.
28. Kato T., Kihara H., Uryu T., Fujishima A., Frechet M.J. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 25. P. 6836.
29. Blumstein A., Clough S.B., Patel L., Blumstein R.B., Hsu E.C. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 243.
30. Joesten M.D., Schaad L.J. Hydrogen Bonding. New York: Dekker, 1974.
31. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liquid Crystals. 1998 (in press).

32. Гомпа З.Ю., Курик М.В., Микитюк З.М. Структура жидких кристаллов. Киев: Наукова думка, 1989. С. 78.
33. Freidzon Ya.S., Boiko N.I., Shibaev V.P., Plate N.A. // Eur. Polym. J. 1986. V. 22. № 1. P. 23.
34. Adams J.E., Haase W. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1971. V. 15. P. 27.
35. Bak C.S., Labes M.M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 2. P. 805.
36. Чилая Г.С., Лисецкий Л.Н. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 134. С. 279.
37. Кутуля Л.А., Немченок И.Б., Хандричайло-ва Т.В. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 5. С. 1234.

## A Cholesteric Mesophase Induced in Hydrogen-Bonded Polymer Blends with Low-Molecular-Mass Chiral Additives

**E. B. Barmatov, A. Yu. Bobrovskii, M. V. Barmatova, and V. P. Shibaev**

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

**Abstract**—Formation of a cholesteric mesophase in hydrogen-bonded complexes based on comb-shaped LC copolymers containing alkyloxy-4-hydroxybenzoic acid (proton donor) fragments and 4-pyridinecarboxylic acid chiral derivatives (proton acceptor) was studied. It was found that blends containing 1–25 mol % of an optically active additive form a chiral nematic phase. The temperature dependences of the selective light reflection wavelength were investigated, and the helical induction power was found to vary from 12.1 to 20.5  $\mu\text{m}^{-1}$  depending on the structure of the nematic polymer matrix and the length of the rigid aromatic fragment of chiral additive. With respect to the combination of optical properties, the chiral nematic phase in hydrogen-bonded complexes does not rank below the classical cholesteric copolymers, in which a chiral group is covalently attached to the polymer chain.