

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 1998, том 40, № 3, с. 389–396

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.2

НОВЫЕ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ (S)-(+)-1,1'-БИНАФТАЛЕН-2,2'-ДИИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ¹

© 1998 г. И. О. Калиновский*, Н. И. Бойко*, П. В. Шибаев**, В. П. Шибаев*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический* и физический** факультеты

119899 Москва, Воробьевы горы

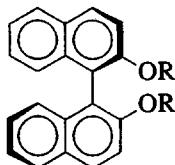
Поступила в редакцию 26.08.97 г.

Принята в печать 03.11.97 г.

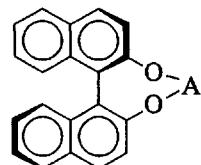
Впервые получены жидкокристаллические сополимеры на основе нематогенного фенилбензоатного акрилового мономера и нового хирального акрилового мономера, синтезированного исходя из энантиомерно чистой (S)-(+)-1,1'-бинафтален-2,2'-диилфосфорной кислоты. Показано, что сополимеры с содержанием упомянутого выше атропэнантиомера менее 12 мол. % образуют холестерическую фазу, причем закручивающая сила хирального фрагмента оказалась более чем в 3 раза большей, чем в случае аналогичных сополимеров на основе холестерина. Слабая температурная зависимость силы индукции спирали для хиральных звеньев полученных сополимеров в отличие от сильной в случае похожих сополимеров на основе “открытых” производных 1,1'-бинафтила была объяснена с привлечением моделирования конформационных состояний для “открытой” и “закрытой” форм бинафтильного фрагмента в ЖК-матрице методом молекулярной динамики.

ВВЕДЕНИЕ

Как низкомолекулярные, так и полимерные холестерические (хиральные) жидккие кристаллы привлекают к себе большое внимание благодаря необычной надмолекулярной организации, определяющей их уникальные оптические свойства, которые обеспечивают этому типу жидких кристаллов широкое практическое применение. До последнего времени хиральные ЖК-системы получали в основном за счет введения в состав молекул центрхирального атома углерода [1]. Однако сейчас известен ряд работ, в которых для формирования холестерических мезофаз (низкомолекулярных и полимерных) использованы атропэнантиомеры 2,2'-дизамещенных производных 1,1'-бинафтила, в том числе производные 2-бинафтола (БН) [2–8], хиральность которых обусловлена отсутствием свободного вращения вокруг связи углерод–углерод, соединяющей два нафтиловых фрагмента



I



II

У “открытых” или “несвязанных” производных БН (структура I) так называемый диэдральный угол θ между плоскостями нафтиловых фрагментов может меняться в довольно широких пределах, определяя существование двух возможных типов конформеров 1,1'-бинафтила, показанных на рис. 1. Для наиболее термодинамически устойчивых конформаций диэдральный угол равен $\sim 90^\circ$. У “закрытых” или “связанных” производных БН (структуре II) диэдральный угол фиксирован и в случае $A = \text{CH}_2$ этот угол $\theta \approx 54^\circ$ [5, 9].

Хиральные гребнеобразные ЖК-полимеры, в которых хиральным фрагментом являются “открытые” производные БН, были впервые получены в работе [7, 8]. Однако закручивающая сила этих производных β , выражаемая соотношением

$$\beta = 1/cP \quad (1)$$

(c – концентрация хиральной добавки, P – шаг образующейся холестерической спирали), оказалась

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32847а).

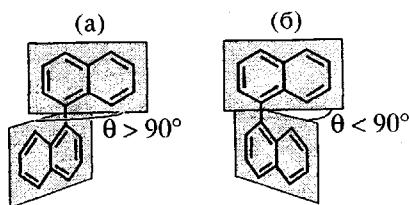


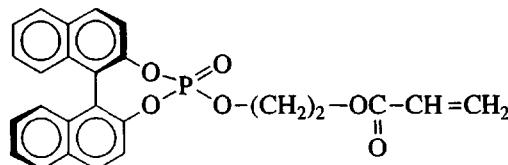
Рис. 1. Возможные конформации для “несвязанных” производных БН: а – трансойд, б – цисойд; θ – диэдриальный угол.

близкой к величине β для ранее хорошо изученных холестеринсодержащих сополимеров [1]. В то же время в работе [5] было показано, что “закрытые” производные БН являются значительно более эффективными хиральными добавками (допантами) для формирования холестерической мезофазы в низкомолекулярных смесевых композициях, чем “открытые” производные БН. В связи с этим нам представилось весьма целесообразным и перспективным использовать “закрытые” производные БН

с целью получения холестерических гребнеобразных полимеров с высокой степенью закручивания.

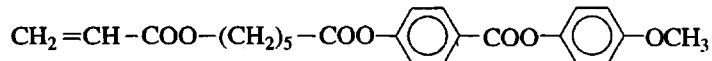
Атропэнантиомеры 1,1'-бинафтален-2,2'-диил-фосфорной кислоты (БНФК) относятся к “закрытому” типу производных БН, что давало возможность, используя их свободную кислотную гидроксильную группу, осуществить синтез соответствующих “закрытых” БН-содержащих мономеров.

В настоящей работе, исходя из энантиомерно чистых (*S*)-(+) и (*R*)(-)БНФК, получены новые акриловые мономеры формулы



АБНФК

На основе одного из синтезированных хиральных мономеров (*S*)-АБНФК получен ряд сополимеров (АБНФК – А-5) с нематогенным акриловым мономером



A-5

Близкий по химическому строению и свойствам нематогенный мономер был использован нами ранее для синтеза ряда сополимеров с “открытыми” производными БН [7, 8], что позволило со-поставить оптические свойства этих двух рядов сополимеров и оценить закручувающую силу “закрытых” и “открытых” атропэнантиомеров БН.

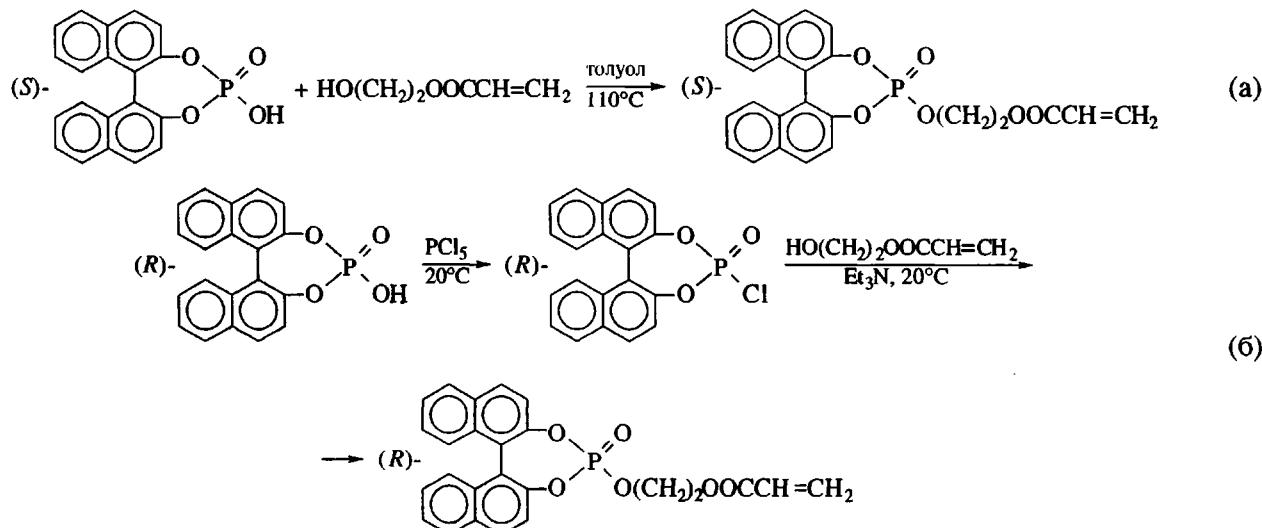
Таким образом, цель настоящей работы – развитие подхода к синтезу хиральных полимеров, основанного на использовании явления атропэнантиомерии, путем включения в полимерную цепь фрагментов, содержащих “закрытые” производные

БН-мономерных звеньев (АБНФК), а также изучение их влияния на фазовое поведение и оптические свойства синтезированных сополимеров и определение закручувающей силы хиральных звеньев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономера

2-Гидроксиэтилакрилат (ГЭА) – использовали продажный препарат фирмы “Aldrich”. Энантиомерно чистые (*S*)-(+) и (*R*)(-)БНФК синтезировали по методике [10]. На их основе получили оптически активные мономеры по реакциям (а) и (б):



*Синтез (2-акрилоилокси)этилового эфира
(S)-БНФК*

Смесь 0.52 г (1.49 ммоля) (S)-БНФК, 0.17 г (1.47 ммоля) ГЭА и 25 мл толуола кипятили с обратным холодильником в течение 20 ч. Реакционную смесь отфильтровывали от непрореагировавшей БНФК, упаривали досуха и, растворив в хлороформе, подвергали колоночной хроматографии на силикагеле (элюент хлороформ). Получено 0.250 г (38%) бесцветного, закристаллизовавшегося при высушивании в вакууме масла.

| | | | |
|------------------------|----------|---------|---------|
| Найдено, % | C 66.42; | H 4.32; | P 6.69. |
| Для $C_{25}H_{19}O_6P$ | | | |
| вычислено, % | C 67.26; | H 4.26; | P 6.94. |

ИК-спектр (KBr, ν, cm^{-1}): 1722 (C=O), 1632 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1616 (C=C_{Ar}), 1300 (P=O)

ЯМР ¹H (CCl₄ + C₆D₆) δ (400 МГц): 7.8–7.0 (м, Ar-H, 12H), 6.3 (дд, 19 Гц, 2 Гц, 1H), 5.95 (дд, 19 Гц, 10 Гц, 1H), 5.6 (дд, 10 Гц, 2 Гц, 1H) (сигналы группы CH=CH₂), 4.4–4.1 (м, O—CH₂—CH₂—O, 4H).

[α]_D²¹ + 451° (толуол, c = 0.01 г/мл).

*Синтез (2-акрилоилокси)этилового эфира
(R)-БНФК*

Суспензию 0.535 г (1.54 ммоля) (R)-БНФК, 0.330 г (1.59 ммоля) PCl₅ в 5 мл сухого 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) перемешивали при комнатной температуре 5 ч. Полученный гомогенный раствор упаривали досуха. Затем в колбу добавляли 0.24 г (2.3 ммоля) ГЭА, 5 мл сухого ДХЭ и 0.5 мл сухого триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 20 ч, затем, упарив досуха и растворив в хлороформе, подвергали колоночной хроматографии на силикагеле (элюент хлороформ). Получено 0.62 г (90%) бесцветного, закристаллизовавшегося после высушивания в вакууме масла. ИК-спектр полученного продукта полностью совпал с ИК-спектром продукта, полученного прямой этерификацией (S)-БНФК, в области от 400 до 3500 cm^{-1} . [α]_D^{21,5} –384° (хлороформ c = 0.01 г/мл).

*Идентификация мономеров
и промежуточных соединений*

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

ИК-спектры снимали на приборе "Bruker WP-200" в области 4000–400 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Спектры ЯМР ¹H записывали на спектрометре VXR-400 фирмы "Varian" в растворе CCl₄, содер-

жащего 20% C₆D₆ с использованием тетраметилсилина в качестве внутреннего стандарта.

Оптические вращения хиральных соединений измеряли на приборе "Поляриметр А-1 ЕПО".

Получение полимеров

Гомополимер (S)-мономера (АБНФК) и его сополимеры с нематогенным мономером (А-5) получали радикальной полимеризацией в его растворе в бензоле при использовании 1 мас. % ДАК в качестве инициатора при 60°C. Остатки мономеров удаляли двукратным переосаждением образцов сополимеров из бензола метанолом.

Физико-химические методы исследования

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

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

Селективное отражение света исследовали, измеряя светопропускание на спектрофотометре "Hitachi U-3400". Для изучения температурной зависимости селективного отражения света использовали специально сконструированную кювету, совмещенную с терmostатированной 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 полимеров получали путем механического сдвига стекол. Перед снятием спектров образцы подвергали отжигу при фиксированных температурах выше температуры стеклования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Особенности синтеза мономеров
и их идентификация*

Хиральный (S)-мономер (БНФК) получали согласно схеме (а), приведенной в экспериментальной части работы, реакцией прямой этерификации энантиомерно чистой (S)-БНФК с ГЭА без использования добавок сильной кислоты в качестве катализатора. Полученный продукт был охарактеризован элементным анализом, показавшим хорошее соответствие с расчетными данными, а также спектрами ИК- и ЯМР ¹H.

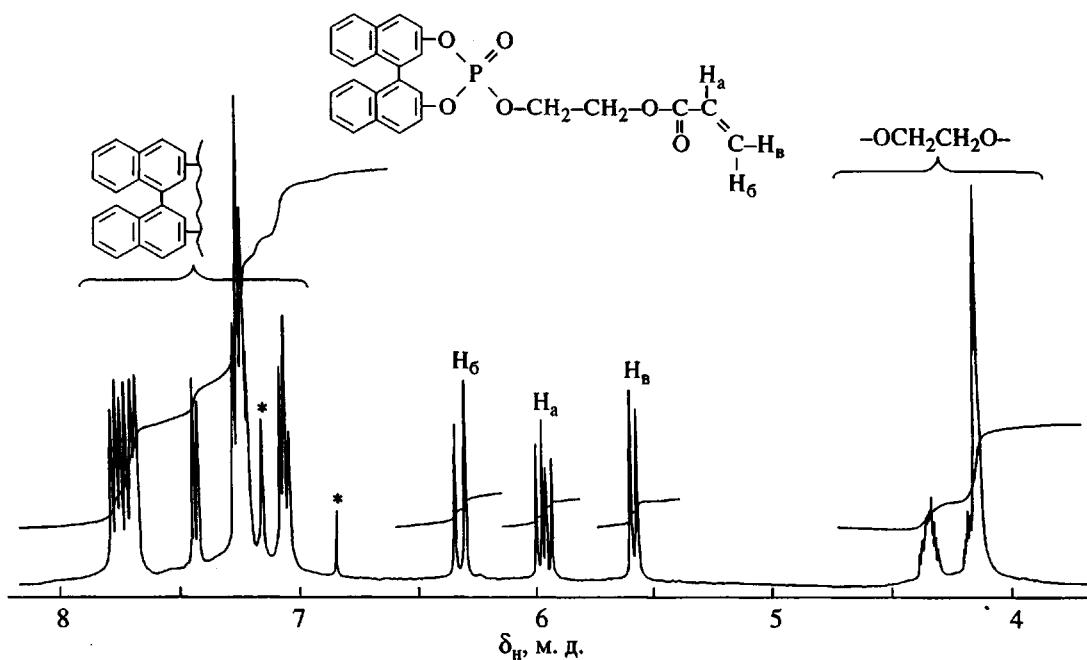


Рис. 2. Спектр ЯМР энантиомерочистого (*S*)-акрилового мономера. Спектр снят в растворе CCl_4 , содержащего 20% дейтерированного бензола с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Звездочкой отмечены сигналы от растворителя.

В ИК-спектре имеются полосы, отвечающие колебаниям карбонильной группы, алифатической и ароматической двойным связями углерод-углерод, фосфорильной группы.

Наиболее характерной в спектре ЯМР ¹H (рис. 2) является система из трех сигналов, представляющих собой дублеты дублетов с соответствующими геминальной и вицинальными (*цис* и *транс*) константами спин-спинового взаимодействия протонов виниловой группы. Кроме того, в спектре ЯМР имеются сигналы метиленовых групп, связанных с атомами кислорода и сигналы ароматических протонов БН-фрагмента. Отношение интегральных площадей всех названных сигналов находится в хорошем соответствии с числом отвечающих им протонов.

Следует отметить, что в реакции рацемата БНФК с ГЭА, проведенной в тех же условиях, выход рацемического мономера составил 70%, что связано, по-видимому, с лучшей растворимостью рацемата в органических растворителях [10]. Прямая этерификация в отсутствие кислотного катализатора оказалась здесь возможной благодаря значительной поляризованности гидроксильной группы ГЭА вследствие сильного отрицательного индукционного эффекта акрилоилоксильной группы, связанной с соседним атомом углерода. В соответствии со сказанным данный метод синтеза мономеров на основе БНФК применим только для получения мономеров с корот-

кими связями. Это подтверждается тем, что в тех же условиях с БНФК не реагируют ни *n*-бутиanol, ни 4-iodfenol. Использование для ускорения этерификации добавок сильной кислоты не желательно из-за возможной рацемизации производных БН.

В то же время известно, что в отсутствие кислот, основания и соли меди БН не рацемизуется с заметной скоростью при 100°C в течение 24 ч [11], что является хорошим доводом в пользу отсутствия рацемизации в условиях синтеза (*S*)-мономера АБНФК.

Для доказательства последнего, а также для разработки альтернативного и более общего метода синтеза мономеров на основе БНФК, соответствующий (*R*)-мономер АБНФК был получен путем конденсации хлорангидрида (*R*)-БНФК с ГЭА в присутствии триэтиламина при комнатной температуре в течение 20 ч, когда рацемизация невозможна ввиду очень мягких условий проведения реакции. Идентичность (кроме направления вращения плоскости плоскополяризованного света) (*S*)- и (*R*)-мономеров установлены методами ТСХ на силуфоле и ИК-спектроскопии. Значения $[\alpha]_D$ (*S*)- и (*R*)-мономеров оказались близкими по абсолютной величине, что свидетельствует об отсутствии рацемизации в условиях получения (*S*)-мономера (АБНФК).

Термические и оптические свойства хиральных сополимеров

Гомополимер, полученный полимеризацией (*S*)-мономера АБНФК, представляет собой аморфное вещество с температурой стеклования 95°C, а гомополимер (*R*)-мономера АБНФК имел $[\alpha]_D^{21.5} -428^\circ$ (хлороформ, $c = 0.01$ г/мл). В то же время гомополимер мономера А-5 характеризуется достаточно широким интервалом нематической мезофазы ($T_c = 15^\circ\text{C}$ и $T_{\text{пр}} = 120^\circ\text{C}$) [12].

Структурно-оптические исследования показали, что все синтезированные сополимеры, содержащие не более 12 мол. % БН-звеньев, образуют хиральную мезофазу, селективно отражающую свет в ИК- и видимой областях спектра, что дает основание по аналогии с работами [7, 8] предположить образование закрученной нематической фазы N^* .

На рис. 3 представлена диаграмма фазового состояния полученных сополимеров. Как видно, увеличение концентрации фрагментов БНФК приводит к незначительному росту температуры стеклования и сильному уменьшению температуры просветления $T_{\text{пр}}$. Отметим, что при содержании хиральных звеньев более 12 мол. % наблюдается образование двухфазной системы. Аналогичные зависимости наблюдали и в случае "открытых" производных БН [7].

Оптические свойства хиральных сополимеров изучали именно для указанного узкого интервала содержания БН фрагментов, соответствующего формированию спиральной структуры хиральных нематиков. Согласно уравнению (1) и выражению, связывающему шаг спиральной структуры сополимеров с длиной волны максимума селективного отражения света

$$\lambda_{\max} = \bar{n}P \quad (2)$$

(\bar{n} – средний показатель преломления среды), можно записать выражение для закручивающей силы хиральной добавки

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

В этом случае величина β определяется тангенсом угла наклона линейного участка зависимости λ_{\max}^{-1} от мольной доли хиральной добавки c .

Зависимость λ_{\max}^{-1} от концентрации хиральных фрагментов для синтезированных в настоящей работе сополимеров в сравнении с аналогичными данными для холестеринсодержащих полимеров представлена на рис. 4.

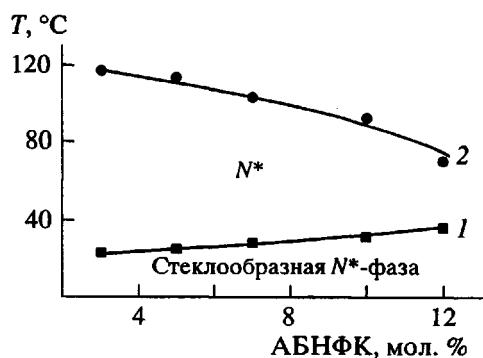


Рис. 3. Фазовая диаграмма сополимеров АБНФК – А-5 (N^* – хиральная нематическая фаза). 1 – температура стеклования; 2 – температура просветления, соответствующая фазовому переходу хиральный нематик–изотропный расплав.

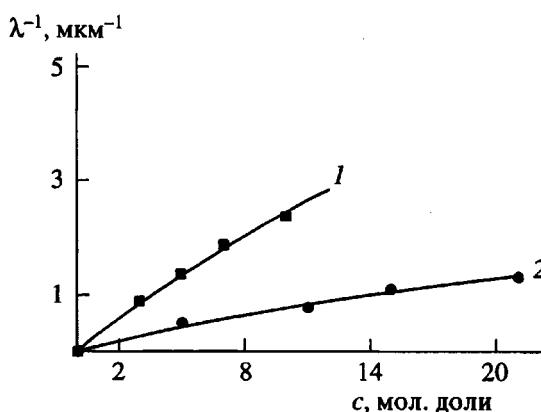


Рис. 4. Зависимость обратной длины волны максимума селективного отражения света λ_{\max}^{-1} от концентрации хиральных звеньев в ряду БНФК-содержащих (1) и холестеринсодержащих (2) сополимеров. $\beta = 33$ (1) и 10 мкм $^{-1}$ (2).

Важно подчеркнуть два момента. Во-первых, для построения указанной зависимости использованы значения длины волн селективного отражения света, взятые при приведенной температуре, близкой к температуре просветления $T = 0.9T_{\text{пр}}$, поскольку при этой температуре параметр порядка для всех сополимеров должен иметь примерно одинаковое значение [1]. Во-вторых, закручивающую силу рассматривали в обоих случаях для одной и той же нематической полимерной матрицы, в которой индуцируется холестерическая спираль.

Как видно из рис. 4, закручивающая сила фрагмента БНФК оказалась в 3 раза большей, чем в случае холестеринсодержащих звеньев, а

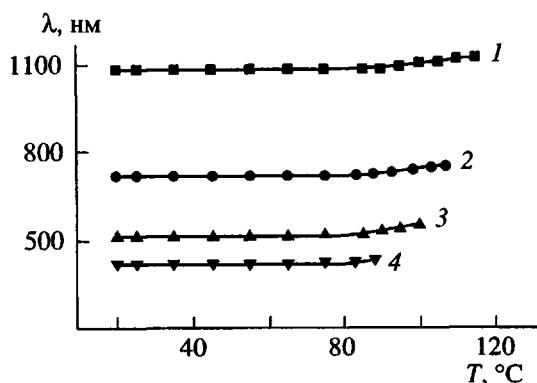


Рис. 5. Температурная зависимость длины волны максимума селективного отражения света λ_{\max} для сополимеров АБНФК – А-5, содержащих 3 (1), 5 (2), 7 (3) и 10 (4) мол. % звеньев БНФК.

также “открытых” бинафтилсодержащих сополимеров [7], имеющих похожую нематическую матрицу. Это, по-видимому, связано с гораздо большей “степенью хиральности” [13] звеньев на основе БНФК. Разрушение мезофазы при концентрации последних более 12 мол. %, возможно, вызвано в первую очередь большим объемом боковой группы БНФК несмотря на фиксацию в этом фрагменте меньшего диэдрального угла в отличие от “открытых” производных БН, использованных в работе [7]. Следует отметить также, что короткая связь делает остатки БНФК слишком “зависимыми” от полимерной цепи, препятствуя им ориентироваться наиболее удобным образом для реализации мезофазы. Кроме того, этому, возможно, мешает и четное число атомов углерода алкильной связки [14].

Температурная зависимость λ_{\max} для хиральных сополимеров при разной концентрации БНФК звеньев представлена на рис. 5. В широком диапазоне температура для всех изученных сополимеров λ_{\max} практически не меняется и лишь при температурах выше 90°C наблюдается раскрутка спирали с небольшим значением температурного коэффициента, как и в случае холестеринсодержащих полимерных нематиков [1]. В этом проявляется еще одно отличие “закрытых” и “открытых” производных БН, поскольку для последних наблюдалась раскрутка спирали, начиная с 60°C с необычно большим температурным коэффициентом [7]. Авторы связывали этот эффект с конформационными изменениями “открытых” бинафтильных фрагментов хиральных сополимеров, происходящими при повышении температуры.

Следует отметить, что значительные изменения длины волны максимума селективно отра-

женного света от температуры в случае “открытых” производных БН могут быть объяснены и более значительным изменением параметра порядка полимерной матрицы, содержащей “открытые” молекулы БН по сравнению с параметром порядка сополимера, полученного с использованием “закрытого” производного БН.

Компьютерное моделирование конформаций бинафтильного фрагмента ЖК-сополимеров

С целью сопоставления поведения “связанных” и “несвязанных” БН-фрагментов, представляющих собой активные хиральные допанты для макромолекулярных соединений, нами было проведено компьютерное моделирование свойств ЖК-фазы сополимера с целью оценки конформационного состояния БН-фрагментов и его влияния на их закручивающую силу. Моделирование проводили методом молекулярной динамики, описанным в работе [15] для низкомолекулярных нематических жидкких кристаллов, содержащих бинафтильные допанты различного строения.

Рассматривали два разных случая, соответствующих сополимерам, содержащим две БН-группы “закрытого” или “открытого” типа. Моделирование выполняли для ЖК-ячейки, состоящей из ансамбля молекул нематически упорядоченного сополимера с двумя “закрытыми” или “открытыми” бинафтильными группами.

Длина одной молекулы соответствовала 30 мономерным звеньям. Большой объем ячейки ($40 \times 40 \times 40 \text{ \AA}^3$) позволял избежать эффекта взаимодействия фрагментов молекулы со своим образом. В процессе расчетов были использованы периодические граничные условия. Был выбран радиус обрезания потенциала межмолекулярного взаимодействия порядка 6.5 Å, суммирование методом мультиполей проводили при больших межмолекулярных расстояниях. Уравнения движения решали с помощью алгоритма Верлете. Временной шаг интегрирования составлял 1.5 пс, использовали алгоритм, позволяющий фиксировать длины связей. Вычисления проводили для двух температур 70 и 120°C. Моделирование осуществляли с помощью программы BIOSYM (MSI) и рабочей станции SILICON GRAPHICS-Indigo 2.

Вычисления проводили по следующей схеме: в течение первых 150 пс осуществляли “отжиг” ЖК-системы, т.е. система приводилась к состоянию термодинамического равновесия. Затем в течение последующих 250 пс собирали информацию о конформационном состоянии молекул БН через каждые 100 фермосекунд.

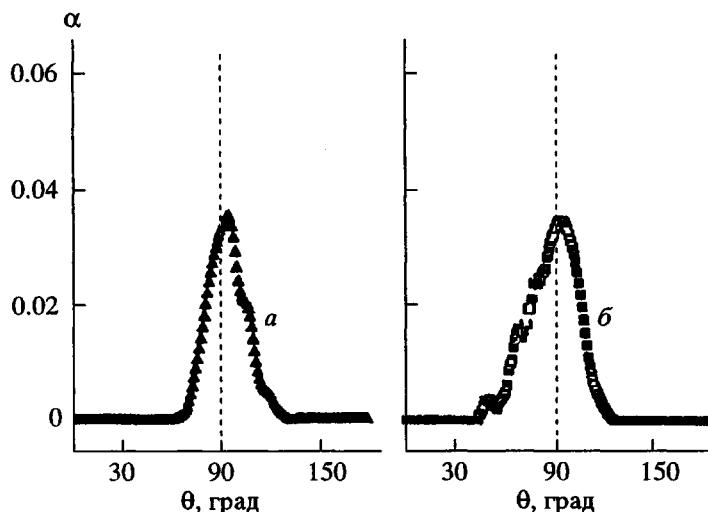


Рис. 6. Функции распределения конформеров для “открытых” БН-фрагментов в ЖК-ячейке при 70 (а) и 120°C (б), рассчитанные методом молекулярной динамики. α – вероятность нахождения БН-фрагментов в определенной конформации, θ – диэдриальный угол.

На рис. 6 показаны функции распределения конформеров “открытых” бинафтильных фрагментов в ЖК-ячейке, рассчитанные методом молекулярной динамики при 70 и 120°C. Видно, что кривые а и б асимметричны относительно прямой, параллельной оси ординат и проходящей через точку $\theta = 90^\circ$. Число преимущественных конформаций определяется площадью, ограниченной кривой и указанной прямой, соответствующей $\theta = 90^\circ$.

Как видно из сравнения кривых а и б на рис. 6 при нагревании ЖК-ячейки от 70 до 120°C происходит заметное изменение в соотношении указанных площадей под приведенными кривыми для углов θ больших и меньших 90° . Поскольку в соответствии с рис. 1 конформации фрагментов бинафтильпроизводных с диэдриальными углами $\theta > 90^\circ$ принято называть трансоидными, а конформации с углами $\theta < 90^\circ$ – цисоидными, легко оценить соотношение между этими конформациями в нашем случае. Наглядно видно, что в ЖК-матрице при низкой температуре (70°C) преимущественно реализуются трансоидные конформации, а при более высокой температуре (120°C) преимущественно реализуются цисоидные конформации с диэдриальным углом менее 90° .

Такие тенденции в изменении заселенности трансоидных и цисоидных состояний в соответствии с теоретической работой [16] должны приводить к значительному изменению закручивающей силы, поскольку последняя непосредственно связана с величиной угла между плоскостями нафтиловых колец и, как было показано в ра-

боте [16], существенно изменяется при изменении заселенности трансоидных и цисоидных конформаций.

Именно поэтому в случае хиральных ЖК-сополимеров, содержащих “открытые” бинафтильные фрагменты, с ростом температуры наблюдается значительное уменьшение закручивающей силы, что было наглядно продемонстрировано нами в работах [7, 8].

В настоящей работе для сополимеров ряда АБНФК – А-5, содержащих “закрытые” бинафтильные фрагменты при изменениях температуры не наблюдается изменения закручивающей силы, что хорошо коррелирует с полученными нами экспериментальными данными, свидетельствующими о постоянстве величины λ_{\max} для сополимеров АБНФК – А-5 в широком интервале температур (рис. 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shibaev V., Freidzon Ya. // Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle. Glasgow; London: Blackie, 1989. P. 260.
2. Gottarelli G., Spada G.P. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 5. P. 589.
3. Heppke G., Kitzrow H.-S., Lotzsch D., Papenfuß Ch. // Liq. Cryst. 1990. V. 8. № 3. P. 407.
4. Bhatt J.C., Keast S.S., Neubert M.E., Petschek R.G. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. № 3. P. 367.
5. Deussen H.-J., Shibaev P.V., Vinokur R.A., Bjornholm T., Schaumburg K., Bechgaard K., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 3. P. 327.
6. Goulding J.M., Coates D. Pat. 2298202 UK // Chem. Abstrs. 1996. V. 125. 329774.

7. Шибаев В.П., Deussen H.-J., Бобровский А.Ю., Шибаев П.В., Schaumburg K., Bjornholm T., Винокур Р.А., Бойко Н.И., Bechgaard K. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 69.
8. Shibaev V.P., Deussen H.-J., Bobrovsky A.Yu., Shibaev P.V., Boiko N.I., Bjornholm T., Schaumburg K., Bechgaard K. // Polym. Eng. And Sci. 1997. V. 39. № 6. P. 945.
9. Deussen H.-J., Hebrickx E., Boutton C., Krog D., Clays K., Bechgaard K., Persoon A., Bjornholm T. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 29. P. 6841.
10. Jacques J., Fouquey C. // Org. Synth. 1989. V. 67. P. 1.
11. Brusse J., Groenendijk J.L.G., te Koppele J.M., Jansen A.C.A. // Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 3313.
12. Бойко Н.И. Дис. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
13. Osipov M.A., Pichup B.T., Dunmur D.A. // Mol. Phys. 1995. V. 84. № 6. P. 1193.
14. Kalinovskii I.O., Maschenko V.I., Vinokur R.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. Abstrs Int. Eur. Conf. ECLC-97. Zakopane, Poland, 1997. P. B-14.
15. Шибаев П.В., Дойсен Х.И., Винокур Р.А., Шамбург К., Бечгаард К., Шибаев В.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 4. С. 50.
16. Ferrarini A., Hero G., Nordio P.L. // Mol. Phys. 1996. V. 87. № 2. P. 485.

New Cholesteric Comb-Shaped Polymers Based on (S)-(+)-1,1'-Binaphthalene-2,2'-Diylyphosphoric Acid

I. O. Kalinovskii*, N. I. Boiko*, P. V. Shibaev, and V. P. Shibaev***

Moscow State University.

Department of Chemistry and Department of Physics**
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—A series of liquid-crystal copolymers was synthesized for the first time on the basis of a nematogenic phenylbenzoate acrylic monomer and a new chiral acrylic monomer obtained from an enantiomerically pure (S)-(+)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diylphosphoric acid. It was found that copolymers containing less than 12 mol % of the above atropenantiomer form a cholesteric phase with a helical twisting power of the chiral fragment more three times that for the similar cholesterol-based copolymers. A weak temperature dependence of the helical twisting power for the chiral fragments of synthesized copolymers (in contrast to the strong temperature dependence observed for the open 1,1'-binaphthyl derivatives) was explained on the basis of molecular dynamics modeling of the conformational states for the open and closed forms of binaphthyl fragment in a liquid-crystal matrix.