

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1999, том 41, № 2, с. 197–208

СИНТЕЗ  
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+14):539.199

### ФОТОХРОМНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ С БОКОВЫМИ ХИРАЛЬНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ НА ОСНОВЕ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ<sup>1</sup>

© 1999 г. А. Ю. Бобровский\*, Н. И. Бойко\*, В. П. Шибаев\*, К. Schaumburg\*\*

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

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

Поступила в редакцию 20.05.98 г.  
Принята в печать 03.08.98 г.

Синтезированы новые хирально-фотохромные ЖК-сополимеры с боковыми хиральными звеньями на основе коричной кислоты. Изучено влияние состава сополимеров на их фазовое поведение, оптические и фотооптические свойства. Показано, что циннамоильный фрагмент хиральных боковых звеньев способен претерпевать *E-Z*-изомеризацию при УФ-облучении; исследованы фотохимические превращения в растворах и пленках сополимеров. При УФ-облучении планарно-ориентированных пленок сополимеров наблюдается сдвиг длины волны максимума селективного отражения света в длинноволновую область, что связано с уменьшением закручивающей способности хирально-фотохромных боковых звеньев. Это позволяет варьировать величину шага спирали за счет УФ-облучения полимерных пленок, что открывает новые интересные возможности для фотооптической записи информации.

#### ВВЕДЕНИЕ

Фотохромные ЖК-полимеры привлекают в последнее время существенное внимание исследователей в связи с возможностью их использования в качестве эффективных фотооптических материалов для записи, хранения и отображения информации [1, 2]. При этом наиболее подробно исследованы гребнеобразные полимеры, содержащие химически связанные с основной цепью азобензольные фрагменты, способные под действием света претерпевать обратимую *цис-транс*-изомеризацию. Такой фотохимический процесс приводит к существенному изменению конформации боковых азосодержащих фрагментов, стимулируя их переориентацию совместно с соседними бо-

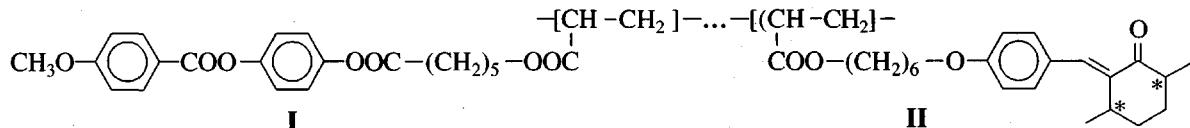
ковыми группами, что выражается в появлении фотондуцированного двойного лучепреломления и, в конечном итоге, приводит к изменению оптических свойств полимера [3–8].

Среди детально исследованных к настоящему времени фотохромных полимерных ЖК-систем наибольшее внимание уделяли рассмотрению нематических и в меньшей степени смектических полимеров, в то время как холестерические полимеры были предметом рассмотрения лишь единичных публикаций. Так, в работах [9–11] были рассмотрены ЖК-холестерики, содержащие холестериновые хиральные боковые звенья и фоточувствительные нематогенные фрагменты. Поскольку фотопревращения в таких полимерах подвержены ахиральные нематогенные звенья, в данных системах воздействие света приводит либо к генерации высших порядков селективного отражения [9, 10], либо к “вырождению” пика селективного отражения [11].

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33820), фонда INTAS (проект 96-922) и Международной соросовской программы образования в области точных наук (грант 98-2199а).

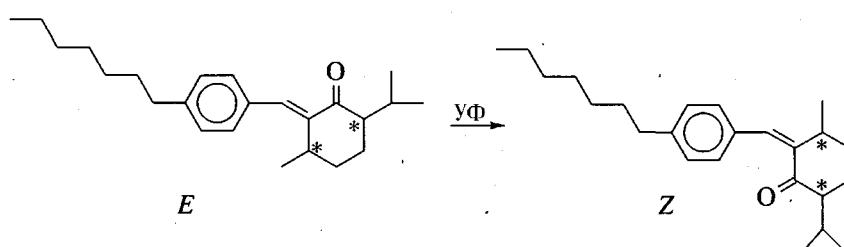
И лишь недавно нами были синтезированы и изучены сополимеры, содержащие нематогенные фенилбензоатные (I), а также бензилиденмента-

ноновые хирально-фотохромные звенья (II), сочетающие хиральные и фотохромные группировки в одном фрагменте [12, 13]



Воздействие УФ-излучения (313 нм) на такие сополимеры приводило к необратимой раскрутке холестерической спирали за счет более низкой закручивающей способности Z-изомерных

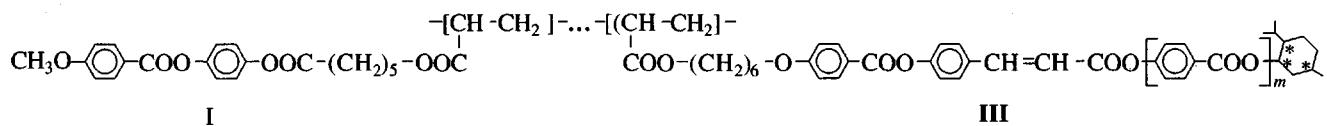
хиральных звеньев (II), образующихся в процессе облучения, по сравнению с исходным значением закручивающей способности для *E*-изомера II



Таким образом, фотостимулированная *E-Z*-изомеризация позволяла существенно изменять шаг спирали холестерических пленок, открывая интересные возможности для регулирования их оптических свойств и, в частности, для записи "цветной информации". Однако, несмотря на эти привлекательные качества, синтезированные сополимеры обладали недостатком: наряду со сдвигом пика селективного отражения света в длинноволновую область облучение пленок сопровождалось его значительным уширением, что в конечном

счете приводило к его полному “вырождению”. Этот эффект объяснен существенным изменением геометрии хирально-фотохромного фрагмента в ходе фотопроцесса.

Поэтому в настоящей работе нами была сделана попытка устранить указанный недостаток, синтезировав сополимеры с хирально-фотохромными звеньями на основе коричной кислоты следующего строения:



где  $m = 0$  и  $1$ .

Как видно из приведенных структурных формул, нами использованы те же нематогенные фенилбензоатные звенья I [12–15], а хирально-фотохромные боковые группы III содержат более длинный жесткий фрагмент, включающий два или три бензольных кольца. Наличие жесткого фрагмента придает хиральным звеньям большую анизометрию и, как следствие, большую закручивающую

способность [16–18]. Следует отметить, что в данном случае группа C=C, способная к фотоизомеризации, находится в жестком фрагменте в некотором “удалении” от хирального центра (в отличие от бензилиденмантаноновых звеньев, где она непосредственно связана с хиральным циклогексаноновым фрагментом). Поэтому можно было предположить, что в таких сополимерах при облучении не будет происходить столь значительного уменьше-

ния анизометрии хирально-фотохромных звеньев и в процессе облучения удастся избежать “вырождения” пика селективного отражения света.

Таким образом, целью настоящей работы явилось получение ряда сополимеров, содержащих нематогенные (I) и комбинированные хирально-фотохромные хиральные звенья (III) с варьируемым строением жесткого фрагмента, непосредственно связывающего хиральную и фотохромную группы. Основное внимание было сконцентрировано на изучении влияния структуры циннамо-

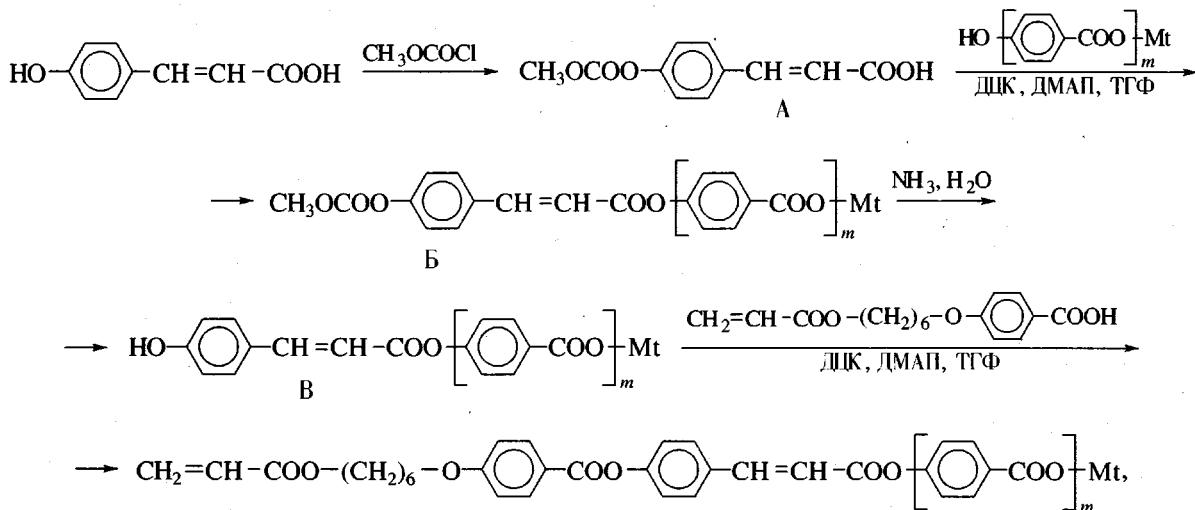
ильного фрагмента, способного к E-Z-изомеризации, на фотооптические свойства сополимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез хиральных фотохромных мономеров

Синтез нематогенного фенилбензоатного со-  
мономера I описан в работе [19].

Хиральные ментилсодержащие мономеры синтезировали по следующей схеме:



где  $Mt = \begin{array}{c} Me \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{Me} \\ | \\ i-\text{Pr} \end{array}$ ,  $m = 0$  (M-2) и  $1$  (M-3); ДЦК – ди-  
циклогексилкарбодиимид, DMAП – N,N'-димети-  
ламиноциклический имид.

Ниже приведены методики синтеза.

**4-Метоксикарбонилоксикоричная кислота (соединение А).** Синтез указанных 4-метоксикарбонилоксикислот проводили по методике [20]. В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 10 г (61.0 ммоля) 4-гидроксикоричной кислоты и приливали раствор 7.9 г (197.4 ммоля) NaOH в 200 мл воды. Прибор охлаждали водой со льдом до 1–3°C и медленно, в течение 3 ч, при капывании 8.1 мл (105.0 ммоля) метилхлорформиата. Смесь перемешивали еще 2 ч, после чего добавляли соляную кислоту до pH 5, осадок отфильтровывали, промывали водой. После высушивания в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Выход 12.5 г (92%), белое кристаллическое вещество,  $T_{пл} = 202$ –203°C.

ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3100–2600 (OH), 2964 (CH<sub>2</sub>), 1752 (CO в MeOCOOAr), 1688 (CO в ArCOOH), 1624 (C=C), 1592 (C–C в Ar).

**I-Ментил-4-метоксикарбонилоксикоричнат ( $m = 0$ ) и I-ментил-4-(4'-метоксикарбонилоксикоричнатмоил)оксибензоат ( $m = 1$ ) (соединения Б).** 19.2 ммоля кислоты А растворяли в 10 мл ТГФ, затем добавляли в одном случае 19.2 ммоля I-ментола, в другом – такое же количество I-ментил-4-гидроксибензоата, синтезированного по методике [17]. После полного растворения при перемешивании добавляли 25.0 ммоль ДЦК и 2.5 ммоля DMAП. 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После отгонки растворителя в вакууме продукт чистили при помощи колоночной хроматографии (элюент – смесь толуол–этилацетат (10 : 1),  $R_f = 0.47$ ,  $m = 0$ ;  $R_f = 0.40$ ,  $m = 1$ ).

*l*-Ментил-4-метоксикарбонилоксициннамат ( $m = 0$ ): выход 42%, бесцветное масло. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 2956, 1888, 2872 ( $\text{CH}_2$ ), 1762 (CO в MeO-COOAr), 1706 (CO в C=C-COOMt), 1638 (C=C), 1600 (C-C в Ar).  $[\alpha]_D^{22} = -43.1^\circ$ ,  $[\text{M}] = -162^\circ$ .

*l*-Ментил-4-(4'-метоксикарбонилоксициннамоил)оксибензоат ( $m = 1$ ): выход 46%, бесцветное масло. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 2956, 2888, 2872 ( $\text{CH}_2$ ), 1764 (CO в MeOCOOAr), 1746–1714 (CO в Ar-COOMt и C=C-COOAr), 1632 (C=C), 1600 (C-C в Ar).  $[\alpha]_D^{22} = -40.6^\circ$ ,  $[\text{M}] = -195^\circ$ .

*l*-Ментил-4-гидроксициннамат ( $m = 0$ ) и *l*-ментил-4-(4'-гидроксициннамоил)оксибензоат ( $m = 1$ ) (соединения В) синтезировали по стандартной методике [20].

4.5 ммоля соединения Б растворяли в 50 мл этанола, охлаждали льдом с водой и приливали 25 мл 25%-ного водного раствора аммиака. За ходом реакции следили при помощи ТСХ ( $R_f = 0.13$ –0.18, толуол : этилацетат = 10 : 1). 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и растворитель отгоняли на роторном испарителе. Выход 80–90%.

*l*-Ментил-4-гидроксициннамат – бесцветное масло. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3100–2980, 2890 (OH,  $\text{CH}_2$ ), 1706 (CO в C=C-COOMt), 1638 (C=C), 1600 (C-C в Ar).  $[\alpha]_D^{22} = -39.1^\circ$ ,  $[\text{M}] = -118^\circ$ .

*l*-Ментил-4-(4'-гидроксициннамоил)оксибензоат – бесцветное масло, стекающееся при комнатной температуре. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3100–2980, 2890 (OH,  $\text{CH}_2$ ), 1746–1714 (CO в ArCOOMt и C=C-COOAr), 1632 (C=C), 1600 (C-C в Ar).  $[\alpha]_D^{22} = -39.4^\circ$ ,  $[\text{M}] = -202^\circ$ .

*l*-Ментил-4-(4'-(6-акрилоилоксигекс-1-илокси)бензоил)оксициннамат (М-2), *l*-ментил-4-(4'-(4''-(6-акрилоилоксигекс-1-илокси)бензоил)оксициннамоил)оксибензоат (М-3) получали по методике [17].

5.63 ммоля *n*-(6-акрилоилоксигекс-1-илокси)бензойной кислоты [21], 5.63 ммоля соединения В, 0.67 ммоля 4-N,N'-диметиламинопиридина растворяли в 3 мл ТГФ, затем добавляли 6.72 ммоля ДЦК и полученный раствор перемешивали в течение 3 суток. Ход реакции контролировали при

помощи ТСХ ( $R_f = 0.29$ –0.3, толуол : этилацетат = 10 : 1). Затем 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После отгонки растворителя в вакууме продукт чистили при помощи колончной хроматографии (элюент–хлороформ).

М-2: выход 42%,  $T_{\text{пл}} = 52$ –53°C. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 2952, 2888, 2868 ( $\text{CH}_2$ ), 1726 (CO в ArCOOAr), 1705 (CO в C=C-COO-R), 1634 (C=C), 1600 (C-C в Ar), 1256 (COC),  $[\alpha]_D^{22} = -21.8^\circ$ ,  $[\text{M}] = -126^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 281 \text{ нм}$ ,  $\lg \epsilon_{\text{max}} = 4.59$  (*n*-октан).

М-3: выход 30%,  $T_{\text{пл}} = 123$ –124°C. ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 2928, 2888, 2872 ( $\text{CH}_2$ ), 1728, 1705 (CO), 1634 (C=C), 1600 (C-C в Ar), 1266 (COC).  $[\alpha]_D^{22} = -23.3^\circ$ ,  $[\text{M}] = -162^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ нм}$ ,  $\lg \epsilon_{\text{max}} = 4.60$  (*n*-октан).

### Получение полимеров

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

Очистку полученных полимеров от низкомолекулярных примесей проводили многократным переосаждением метанолом из их растворов в бензоле, а также длительным промыванием кипящим метанолом.

Образцы полимеров сушили в вакууме при температуре изотропного расплава в течение 3–4 ч. Выход после очистки образцов составлял 70–80%. Состав сополимеров принимали равным составу исходной мономерной смеси.

### Физико-химические исследования

ИК-спектры записывали на приборе "Bruker WP-200" в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток с KBr; в случае маслообразных соединений вещества наносили тонким слоем на пластину из KBr.

УФ-спектры полученных соединений снимали на спектрофотометре "Hitachi U-3400". В качестве растворителей использовали *n*-октан и дихлорэтан.

Текстурные исследования выполняли с использованием поляризационного микроскопа "ЛОМО Р-112", оборудованного нагревательным столиком с микропроцессорной установкой "Mettler FP-86", регулирующей скорость изменения температуры. Наблюдения вели 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 осуществляли на приборе УРС-55 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Рентгенограммы получали на плоской пленке. Расстояние образец–пленка составляло 60.5 и 89.0 мм. В случае съемки при повышенной температуре нагревание проводили при помощи специальной приставки, позволяющей поддерживать постоянную температуру.

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

Селективное отражение света исследовали, определяя 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  $0.1^\circ\text{C}$ . Образцы полимеров готовили в виде тонких пленок между кварцевыми стеклами. Планарную текстуру сополимеров получали путем механического сдвига тонкого слоя сополимеров между кварцевыми стеклами. Перед снятием спектров образцы отжигали при соответствующих температурах выше  $T_c$ .

#### *Исследование фотохимического поведения растворов хиральных мономеров и пленок сополимеров*

Фотохимические исследования проводили при помощи специально оборудованной установки с использованием ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-250. С помощью фильтра выделяли полосу 313 нм линейчатого спектра излучения лампы. С целью предотвращения нагревания образцов за счет ИК-излучения лампы применяли водяной фильтр. Для получения плоскопараллельного пуч-

ка света использовали кварцевую линзу. Во время облучения постоянную температуру образцов поддерживали при помощи нагревательной ячейки "Mettler FP-80". Мощность УФ-излучения была определена актинометрически [22] и составляла  $2.03 \times 10^{-9}$  Эйнштейн/(с см<sup>2</sup>) или 0.77 мВт/см<sup>2</sup>.

При исследовании кинетики фотоизомеризации растворов хиральных мономеров в качестве растворителей использовали n-октан и дихлорэтан. Использовали разбавленные растворы ( $(1-5) \times 10^{-5}$  моль/л). Облучение проводили в кварцевой кювете толщиной 2 см. Во время облучения раствор перемешивали при помощи магнитной мешалки. Контроль за процессом изомеризации осуществляли, снимая спектры поглощения облучаемых растворов.

Фотохимию образцов сополимеров в конденсированном состоянии исследовали облучая пленки толщиной 20 мкм при разных температурах. После определенного времени облучения образцы отжигали при температуре на  $30^\circ\text{C}$  выше температуры стеклования. Во время отжига записывали спектры селективного отражения сополимеров. Отжиг осуществляли до тех пор, пока длина волны максимума селективного отражения света не перестанет изменяться (обычно около 40 мин).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Фазовое поведение и оптические свойства хирально-фотохромных сополимеров

В табл. 1 представлены результаты анализа фазового поведения и оптических свойств полученных хиральных сополимеров.

Согласно данным поляризационно-оптической микроскопии, ДСК и рентгенографии, все полученные сополимеры образуют хиральную нематическую фазу N\*, причем при увеличении концентрации хиральных ментильных звеньев наблюдается падение температур просветления (табл. 1).

Для сополимеров обеих серий при содержании хиральных звеньев 5 мол. % реализуется упорядоченная TDK\*-фаза, характерная для нематогенного фенилбензоатного гомополимера [15]. Дальнейшее увеличение содержания хирального компонента приводит к "вырождению" этой мезофазы. Подобное поведение связано с сильным "разрушающим влиянием" объемной ментильной группы, которое ранее уже наблюдалось нами для

**Таблица 1.** Фазовое поведение и оптические свойства хирально-фотохромных сополимеров

X, мол. %	Фазовые переходы, °C	$\lambda_{\max}$ , нм
Серия ПМ-2Х		
5	g 36 TDK* 73.6 (1.0) N* 119 (1.1) I	2000
10	g 35 N* 106 (0.7) I	1030
15	g 40 N* 91 (0.7) I	650
20	g 43 N* 75 (0.3) I	— <sup>1</sup>
30	Аморфный, $T_c = 49^\circ\text{C}$	—
Серия ПМ-3Х		
5	g 36 TDK* 73 (2.2) N* 118 (1.0) I	1770
10	g 40 N* 110 (0.6) I	870
15	g 43 N* 94 (0.5) I	650
20	g 45 N* 92 (0.5) I	490

Примечание. X – содержание ментильных звеньев в сополимере. В скобках указана теплота фазовых переходов в Дж/г. TDK\* – хиральная двумерная “К”-фаза [15].  $\lambda_{\max}$  – длина волны максимума селективного отражения света пленками сополимеров при температуре, равной 0.9 температуре изотропизации.

<sup>1</sup> Селективное отражение не удалось зафиксировать из-за дефектности планарной текстуры.

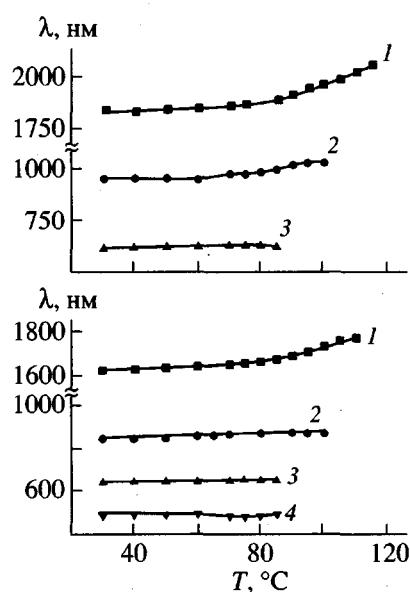
ментилсодержащих сополимеров, не содержащих фотохромных групп [17, 18].

К сожалению, исследовать сополимеры с содержанием хиральных звеньев более 20 мол. % и

хиральные гомополимеры не удалось вследствие их сшивания во время отжига при температурах<sup>2</sup> выше 100°C.

В то же время планарная текстура пленок сополимеров с содержанием хиральных звеньев менее 20 мол. % характеризуется селективным отражением света  $\lambda_{\max}$  в видимой и ИК-областях. Как видно из рис. 1, при малом содержании (5–10 мол. %) хиральных звеньев наблюдается незначительная раскрутка спирали при повышении температуры. При дальнейшем увеличении содержания хирального компонента шаг спирали практически не зависит от температуры. Это обусловлено наличием элементов слоевого порядка в сополимерах [17, 18, 24].

Для расчета значений закручивающей силы нами были построены зависимости обратной длины волны максимума селективного отражения от температуры (рис. 2). Закручивающую силу A



**Рис. 1.** Температурные зависимости длины волны максимума селективного отражения света для сополимеров серии ПМ-2Х (а) и ПМ-3Х (б) с содержанием хиральных звеньев 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 мол. % (4).

<sup>2</sup> Сшивание сополимеров связано, по-видимому, с протеканием процесса полимеризации не только по акриловым связям C=C, но и по двойным связям цинамоильного фрагмента. Поэтому в сополимерах с большим содержанием хиральных групп возможно присутствие свободных реакционных акриловых двойных связей, способных к сшиванию [23].

рассчитывали по формуле, ранее использованной в работах [17, 18]

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

где  $B$  – 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. Для сополимеров с двухкольчачтыми хиральными звеньями (ПМ-2Х) были получены значения  $A = 9.30 \pm 0.40 \text{ мкм}^{-1}$ ;  $B = -0.65 \pm 0.29$ , для ПМ-3Х –  $A = 12.17 \pm 0.72 \text{ мкм}^{-1}$ ;  $B = 1.01 \pm 0.42$ . Как видно, закручивающая сила несколько больше у сополимеров с трехкольчачтыми хиральными звеньями. Это согласуется с данными ряда работ [17, 18, 25, 26], посвященных низкомолекулярным и полимерным холестерическим системам, в которых было показано, что удлинение жесткого ароматического фрагмента способствует увеличению закручивающей способности хирального компонента. Более высокие значения параметра  $B$  для сополимеров серии ПМ-3Х связаны, по-видимому, с наличием элементов слоевого порядка в этих образцах [17, 18].

#### Фотохимическое поведение растворов хирально-фотохромных мономеров

Исследование фотооптического поведения полученных нами хирально-фотохромных соединений было начато с изучения фотохимии разбавленных растворов мономеров. Анализ спектров поглощения растворов во время облучения дает информацию о возможных фотоиндуцированных процессах в хирально-фотохромных фрагментах.

Исследуемые вещества в виде растворов в *n*-октане помещали в кварцевую кювету и облучали УФ-светом (313 нм) в течение строго фиксированных промежутков времени, каждый раз снимая спектр поглощения. Длинноволновые пики

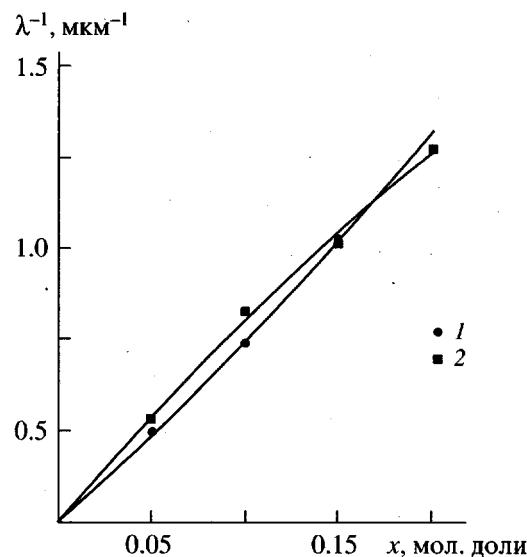
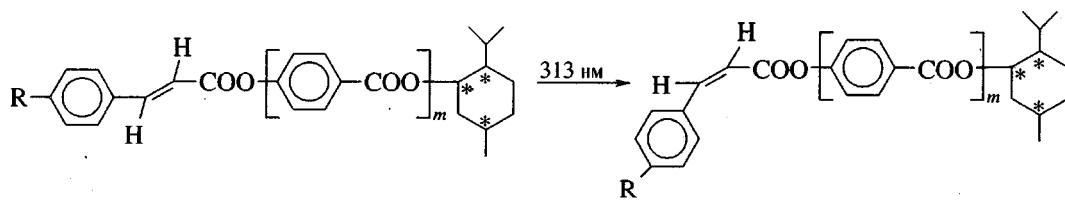


Рис. 2. Зависимость обратной длины волны максимума селективного отражения света от концентрации хиральных фрагментов для сополимеров серии ПМ-2Х (1) и ПМ-3Х (2).

поглощения мономеров обусловлены электронными  $\pi-\pi^*$ - и  $n-\pi^*$ -переходами сопряженного циннамильного фрагмента.

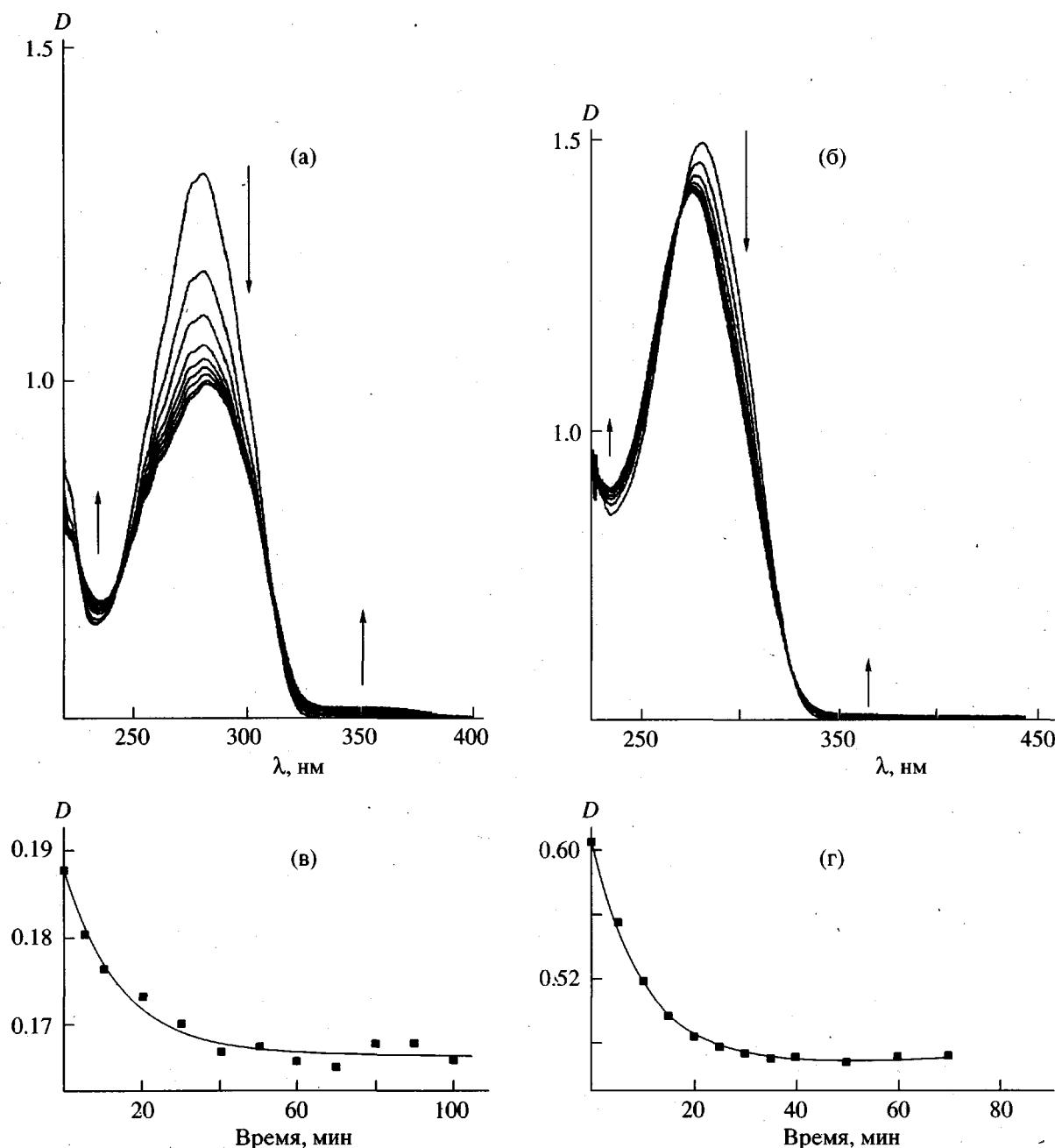
На рис. 3 представлены спектры поглощения мономеров во время облучения. Как видно, для обоих мономеров характерно уменьшение оптической плотности во время облучения. Это связано с меньшими коэффициентами экстинкции образующихся в фотопроцессе Z-изомеров [27]. Важно подчеркнуть, что изменения оптической плотности раствора в случае двухкольчачтого мономера (рис. 3а) более значительны, чем в случае трехкольчачтого (рис. 3б). Чтобы объяснить данное явление, необходимо подробнее рассмотреть различие в структуре E- и Z-форм мономеров.

Уравнение реакции фотоизомеризации можно схематически представить в следующем виде:



где  $R: CH_2=CH-COO-(CH_2)_6-O-Ph-COO-$  и  $m = 0$  для двухкольчачтого и  $m = 1$  для трехкольчачтого мономеров.

В случае трехкольчачтого мономера (когда  $m = 1$ ) переход в Z-форму, по-видимому, не сопровождается сильным нарушением копланарности цинна-



**Рис. 3.** Изменение спектров поглощения растворов мономеров М-2 (а) и М-3 (б) во время УФ-облучения (растворитель *n*-октан, спектры записывали с интервалом 5 мин, стрелки указывают изменение оптической плотности), а также изменение оптической плотности растворов М-2 (в) и М-3 (г) на длине волны 313 нм при УФ-облучении ( $\lambda = 313$  нм) (концентрация раствора  $2.6 \times 10^{-5}$  (в) и  $1.9 \times 10^{-5}$  моль/л (г), растворитель *n*-октан).

моильного фрагмента, поэтому коэффициент экстинкции *Z*-изомера не намного меньше, чем *E*-изомера. Иная ситуация реализуется в случае двухкольччатого мономера ( $m = 0$ ). В данном случае циннамоильная группировка непосредственно связана с ментильным фрагментом, имеющим

в своем составе объемный изопропильный заместитель. Стерические затруднения делают циннамоильный фрагмент в *Z*-форме акопланарным, цепь сопряжения нарушается, что приводит в свою очередь к заметному понижению коэффициента экстинкции [27].

Следует обратить внимание на появление в ходе облучения у растворов обоих мономеров длинноволнового "плеча" (325–350 нм). Согласно литературным данным [23, 28–34], это, вероятно, связано с побочным процессом – фотоперегруппировкой Фриса, которая также протекает в таких системах. Следует, однако, отметить, что подобный процесс наблюдается, вероятно, только в растворах, в то время как, согласно работам [34, 35], такая перегруппировка в ЖК-состоянии маловероятна.

Тем не менее, наличие изосбестических точек для обоих мономеров, наблюдавшихся на рис. 3 свидетельствует в пользу преимущественного протекания одного фотопроцесса – E-Z-изомеризации [35].

Квантовые выходы фотоизомеризации обоих мономеров в растворе были определены, используя формулу (2), полученную в нашей предыдущей работе [13]

$$\Phi_E = -\left(\frac{dD}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} \frac{V}{I_0(1 - 10^{-D})\epsilon_E^{313} l} \quad (2)$$

Здесь  $I_0$  – интенсивность падающего света (Эйнштейн/(с см<sup>2</sup>)),  $V$  – объем системы (л),  $D$  – оптическая плотность раствора на длине волны 313 нм в начальный момент времени (т.е. обусловленная наличием только E-изомера),  $\epsilon_E^{313}$  – коэффициент экстинкции E-изомера на длине волны 313 нм (л моль/см),  $l$  – толщина кюветы (см).

Для двухкольчатого и трехкольчатого мономеров получены достаточно близкие значения  $\Phi_E = 0.12 \pm 0.01$  и  $0.10 \pm 0.01$  соответственно.

Прежде чем переходить к рассмотрению результатов исследований фотохимических превращений в пленках сополимеров необходимо отметить, что при облучении растворов мономеров мы не наблюдали образования циклических продуктов фотодимеризации, что свидетельствует в пользу протекания преимущественно E-Z-изомеризации. Вклад [2 + 2] фотоприсоединения в разбавленном растворе исследованных мономеров пренебрежимо мал, так как этот процесс контролируется топохимически [36, 37].

#### *Фотохимическое поведение пленок хирально-фотохромных сополимеров*

Перейдем теперь к рассмотрению фотохимических превращений в конденсированной фазе синтезированных сополимеров, которые гото-

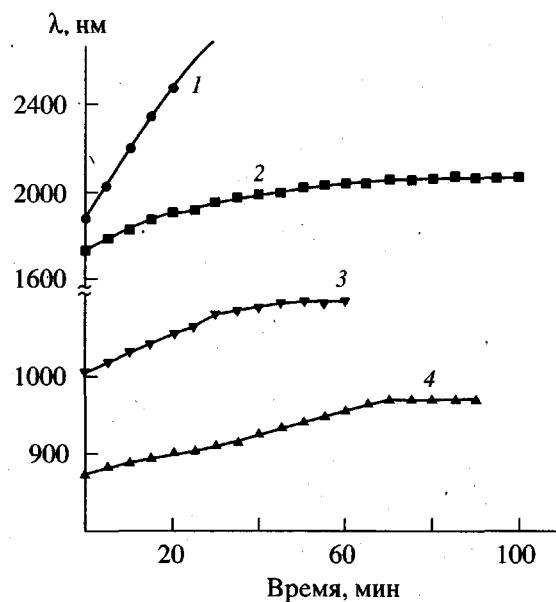


Рис. 4. Изменение длины волны максимума селективного отражения света для сополимеров серии ПМ-2Х с 5 (1) и 10 мол. % (3) хиральных звеньев и для сополимеров серии ПМ-3Х с 5 (2) и 10 мол. % (4) хиральных звеньев.  $T_{об} = T_{пр} - 20^{\circ}\text{C}$ .

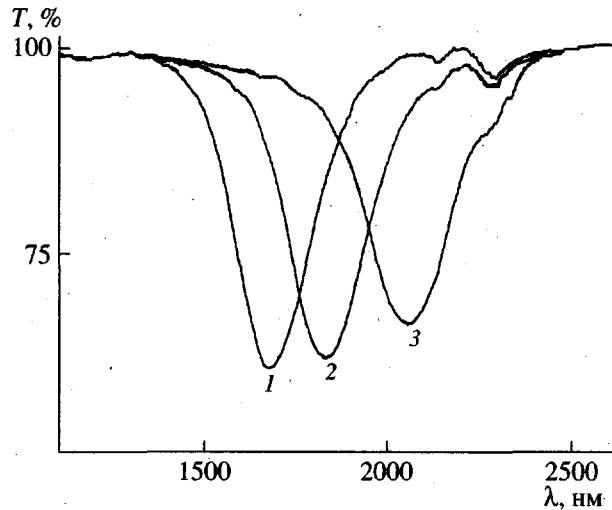


Рис. 5. Изменение спектров пропускания сополимера серии ПМ-3Х, содержащего 5 мол. % хиральных звеньев во время УФ-облучения. Исходный образец до облучения (1), после 10 (2) и 90 мин облучения (3). Температура облучения и температура отжига 100°C.

вили в виде тонких планарно-ориентированных пленок.

Следует отметить, что в отличие от изученных нами ранее ментилсодержащих сополимеров, ко-

**Таблица 2.** Значения начальной скорости изменения обратной длины волны максимума селективного отражения света при УФ-облучении сополимеров (температура облучаемых образцов  $T_{\text{пр}} = -20^{\circ}\text{C}$ )

Серия сополимеров	Содержание хиральных звеньев, мол. %	$\left(\frac{d\lambda^{-1}}{dt}\right)_{t=0}$ , $\mu\text{мкм}^{-1}/\text{мин}$
ПМ-2Х	5	-0.0092
	10	-0.0036
ПМ-3Х	5	-0.0035
	10	-0.0016

торые легко и быстро образовывали планарную текстуру [17, 18], для получения однородной планарной текстуры в фотохромных сополимерах (с содержанием хирально-фотохромных звеньев более 10 мол. %) требуется длительный (более суток) отжиг при температуре на  $5-10^{\circ}\text{C}$  ниже  $T_{\text{пр}}$ . Поэтому в основном было исследовано фотохимическое поведение пленок сополимеров с относительно низким содержанием хирального компонента (5–10 мол. %).

Зависимости длины волны максимума селективного отражения света от времени УФ-облучения представлены на рис. 4. Хорошо видно, что при облучении наблюдается раскрутка спирали, причем через  $\sim 50$  мин для сополимера с 10 мол. % двухкольчатых хиральных звеньев (ПМ-2Х) и 80 мин для сополимеров с трехкольчатыми боковыми звеньями (ПМ-3Х) достигается фотостационарное состояние. Важно отметить, что при раскрутке спирали для синтезированных в настоящей работе сополимеров практически не наблюдается уширения пика селективного отражения света (рис. 5) (в отличие от описанных нами ранее [12, 13] сополимеров с бензилиденментановыми хирально-фотохромными звеньями).

Очень важно, что воздействие УФ-света на данные сополимеры не приводит к сшиванию системы. (Отсутствие фотосшивания сополимеров проверяли, растворяя облученные пленки в хлорформе. Во всех случаях наблюдалось полное растворение.) По-видимому, процесс сшивания затруднен за счет крайне малой вероятности “сближения” двух хирально-фотохромных звеньев в сополимерах с низким содержанием (5–10 мол. %) хирального компонента (согласно работе [37], расстояние между двумя связями  $\text{C}=\text{C}$  для протекания фотоциклизации не должно превышать 3.6 Å). Не исключено также, что процесс сшивания невоз-

можен и по стерическим причинам за счет наличия объемных ментильных групп, препятствующих взаимодействию двойных связей соседних молекул.

Для оценки эффективности фотоизомеризации в пленках сополимеров были рассчитаны начальные скорости процесса. Эти данные были получены из изучения временной зависимости обратной длины волны максимума селективного отражения  $(d\lambda_{\text{max}}^{-1}/dt)_{t=0}$  в процессе облучения. Так как закручивающая сила  $A$  однозначно связана с концентрацией хиральных звеньев

$$A = (d\lambda_{\text{max}}^{-1}/dX_E)_{X=0}, \quad (3)$$

концентрацию хиральных звеньев в  $E$ -форме можно упрощенно записать в виде (если зависимость  $\lambda_{\text{max}}^{-1}$  от  $X$  практически линейна)

$$X_E = \lambda_{\text{max}}^{-1}/A \quad (4)$$

Поэтому величина  $(d\lambda_{\text{max}}^{-1}/dt)_{t=0}$  пропорциональна  $(dX_E/dt)_{t=0}$  ( $X_E$  – мольная доля хирального компонента в  $E$ -форме), т.е. начальной скорости фотопроцесса.

Как видно из табл. 2, для сополимеров с двухкольчатыми хиральными звеньями величина  $(d\lambda_{\text{max}}^{-1}/dt)_{t=0}$  в  $\sim 2.5$  раза выше, чем в случае сополимеров серии ПМ-3Х. Вероятная причина такого эффекта – меньшая подвижность трехкольчатых хиральных боковых звеньев. Интересно отметить, что для сополимеров обеих серий увеличение содержания хирально-фотохромных звеньев приводит к практически симметричному уменьшению начальной скорости фотоизомеризации. Объяснить это очень просто, если вспомнить, что фотореакция протекает в очень тонком (порядка 1 мкм) слое по сравнению с полной толщиной пленки (20 мкм). Чем больше содержание фотохромного компонента, тем тоньше “реакционный” слой и тем меньшая доля хирально-фотохромных звеньев (от общего количества) вступает в фотоизомеризацию.

Таким образом, анализируя полученные экспериментальные данные, можно заключить, что сочетание таких свойств, как селективное отражение в ИК-области спектра с возможностью сдвига его максимума под действием УФ-света,

делает полученные сополимеры перспективными для фотооптической записи и хранения информации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by Shibaev V.P. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
2. Applied Photochromic Polymer Systems / Ed. by McArdle C.B. New York: Blackie, 1992.
3. Шибаев В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 43.
4. Natansohn A., Rochon P., Meng X., Barret C., Buffeteau T., Bonenfant S., Pezolet M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1155.
5. Wu Y., Demachi Y., Tsutsumi O., Kanazawa A., Shiono T., Ikeda T. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1104.
6. Berg R.H., Hvilsted S., Ramanujan P.A. // Nature. 1996. V. 383. № 6600. P. 505.
7. Ichimura K., Suzuki Y., Takahiro S., Kawanishi Y., Ao-ki K. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989. V. 10. P. 5.
8. Tian Yanqing, Ren Yanzhi, Ruipen Sun, Yingying Zhao, Xinyi Tang, Ximin Huang, Shiquan Xi // Liq. Cryst. 1997. V. 22. № 2. P. 177.
9. Kreuzer F.H. // Polymers as Electrooptical and Photo-optical Active Media / Ed. by Shibaev V.P. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. P. 111.
10. Petry A., Brauchle Ch., Leigeber H., Miller A., Weitzel H.-P., Kreuzer F.-H. // Liq. Cryst. 1993. V. 15. № 1. P. 113.
11. Gangadhara, Kishore K. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 806.
12. Бобровский А.Ю., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 410.
13. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 3. P. 393.
14. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 464.
15. Ostrovskii B.I., Sulianov S.N., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 26. № 2. P. 153.
16. Chilaya G.S. // Rev. Phys. Appl. 1981. V. 16. P. 193.
17. Бобровский А.Ю., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 798.
18. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 24. № 4. P. 489.
19. Бойко Н.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
20. Chin E., Goodby J.W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 141. P. 311.
21. Portugall M., Ringsdorf H., Zentel R. // Makromol. Chem. 1982. V. 183. № 12. S. 2311.
22. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
23. Kawatsuki N., Sakashita S., Takatani K., Yamamoto T., Sangen O. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 1919.
24. Shibaev V.P., Freidzon Ya.S. // Side Chain Liquid Crystalline Polymers / Ed. by McArdle C.B. New York: Blackie, 1989.
25. Кутуля Л.А., Немчинок И.Б., Хандричайлович Т.В. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 5. С. 1234.
26. Лисецкий Л.Н., Тиман Б.Н., Тищенко В.Г. // Физика твердого тела. 1977. Т. 19. № 11. С. 3461.
27. Einführung in die Photochemie / Edited by Bekker H.O. Berlin: VEV Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1976.
28. Chien L.-C., Cada L.G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3721.
29. Kawatsuki N., Takatsuka H., Yamamoto T., Sangen O. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1996. V. 17. P. 703.
30. Whitecombe W.J., Gilbert A., Hirai A., Mitchell G.R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 2. P. 251.
31. Whitcombe W.J., Gilbert A., Mitchell G.R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 30. № 10. P. 1681.
32. Kawatsuki N., Ono H., Takatsuka H., Yamamoto T., Sangen O. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6680.
33. Ichimura K., Akita Y., Akiyama H., Kudo K., Hayashi Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 903.
34. Stumpe J., Ziegler A., Bergahn M., Kricheldorf H.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 15. P. 5306.
35. Stumpe J., Selbmann C., Kreysig D. // J. Photochem. Photobiol. 1991. V. 58. P. 15.
36. Schmidt G.M. // Reactivity of the Photoexcited Molecule. London: Interscience, 1967. P. 227.
37. Cohen M.P., Schmidt G.M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 5. P. 1996.

## Photochromic Liquid-Crystalline Copolymers Bearing Cinnamic Acid-Based Chiral Side Groups

A. Yu. Bobrovskii\*, N. I. Boiko\*, V. P. Shibaev\*, and K. Schaumburg\*\*

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

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

**Abstract**—New chiral photochromic LC copolymers with cinnamic acid-based chiral side units were synthesized. The correlations between the copolymer composition and their phase behavior and optical and photooptical properties were determined. It was shown that the cinnamoyl groups of the chiral side units can undergo E-Z isomerization under the action of UV irradiation; the photochemical transformations in the copolymer solutions and films were investigated. It was demonstrated that UV irradiation of the copolymer films with planar orientation causes a shift of the maximum selective light reflection wavelength to the long-wave region. This effect is explained by a reduced twisting ability of the chiral photochromic side units. This makes it possible to vary the helical pitch under the action of UV irradiation on the copolymer films and opens new possibilities for photooptical data recording.