

Химия

Научная статья

УДК: 547.595.3

**НОВЫЕ АЗОХРОМОФОРЫ КАК ДОБАВКИ В СМЕСЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ
ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ**

Г. А. Шандрюк^{1,4}, Ю. А. Егоров¹, Я. И. Дериков¹, В. С. Безбородов²,
А. В. Финько^{1,3}, Л. А. Головань⁴, Р. В. Тальрозе^{1,4*}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

³Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

⁴Московский государственный университет, физический факультет, Москва, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 14.12.2023

Одобрена 15.01.2024

Принята 23.01.2024

Ключевые слова:

жидкий кристалл,
транс-цис-переход,
азобензолы,
смесевая композиция,
азохромофор

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новые азокхромофоры, молекулы которых содержат концевую нитрильную группу. Все новые соединения характеризуются кристаллической структурой, температуры плавления которой измерены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. CN-содержащие хромофоры, имеющие карбоксильную группу на противоположном конце молекулы, характеризуются очень высокими температурами плавления. В этой связи в качестве основных азокхромофорных добавок предпочтение отдано производным, не содержащим карбоксильные группы. Приготовлены и исследованы смесевые композиции синтезированных азокхромофоров с нематическими низкомолекулярными и полимерными жидкими кристаллами. Показано что оптимальное с точки зрения однородности содержание азокхромофоров в низкомолекулярных ЖК-матрицах соответствует 10 мас. %, в то время как в условиях полимерной матрицы их содержание не превышает 5 мас. %. Изучены термические свойства ЖК-композиций, способных к фазовому переходу в изотропный расплав в результате нарушения ЖК-порядка, индуцированного фотоизомеризацией. Продемонстрирована способность ряда смесевых композиций к УФ-фотоиндуцированному изотропному переходу при температурах ниже температуры просветления нематической матрицы. Проведены оценки необходимых времен УФ-облучения для осуществления процесса транс-цис-изомерии и процесса рекомбинации, вызываемого действием видимого света. Все указанные измерения выполнены с помощью поляризационной оптической микроскопии.

DOI:

10.18083/LCApp1.2024.1.5

Для цитирования:

Шандрюк Г. А., Егоров Ю. А., Дериков Я. И., Безбородов В. С., Финько А. В., Головань Л. А., Тальрозе Р. В. Новые азокхромофоры как добавки в смесевые композиции для управления фотоиндуцированным фазовым переходом // Жидк. крист. и их практич. использ. 2024. Т. 24, № 1. С. 5–21.

*Адрес для переписки: rtalroze@ips.ac.ru

Chemistry

Research Article

NEW AZOCHROMOPHORES AS DOPANTS TO BLEND COMPOSITIONS
FOR CONTROL OF PHOTOINDUCED PHASE TRANSITION

G. A. Shandryuk^{1,4}, Yu. A. Egorov¹, Ya. I. Derikov¹, V. S. Bezborodov², A. V. Finko^{1,3},
L. A. Golovan⁴, R. V. Talroze^{1,4*}

¹A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow, Russia

²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

³Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

⁴Moscow State University, Department of Physics, Moscow, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 14 December 2023

Approved 15 January 2024

Accepted 23 January 2024

Key words:

liquid crystal;

trans-cis transition;

azobenzenes,

mixed composition,

azochromophore

ABSTRACT

New azochromophores (ACh) with terminal nitrile group have been synthesized. All compounds are crystalline at room temperature. Their melting points were measured by differential scanning calorimetry. The ACh containing carboxyl group have very high melting points. In this respect, carboxyl-free derivatives were preferred as azochromophoric additives to liquid crystal (LC) matrices. Blend compositions of the synthesized ACh with low molecular and polymer liquid crystals have been prepared and studied. From the point of view of homogeneity, the optimal content of ACh in low-molecular LC-matrices is 10 wt. %, whereas in polymer matrices, the ACh content does not exceed 5 wt. %. The thermal properties of the LC blend compositions, which were capable to the melt into isotropic phase due to LC order disruption caused by photoisomerization, have been studied. The ability of some blend compositions to undergo a UV-photoinduced isotropic phase transition at temperatures below the melting point of nematic matrix has been demonstrated. The times of UV-irradiation required for the implementation of *trans-cis* isomerisation and the times of visible light irradiation needed for recombination process have been assessed. The irradiation times were estimated by polarized optical microscopy.

DOI:

10.18083/LCAppl.2024.1.5

For citation:

Shandryuk G. A., Egorov Yu. A., Derikov Ya. I., Bezborodov V. S., Finko A. V., Golovan L. A., Talroze R. V. New azochromophores as dopants to blend compositions for control of photoinduced phase transition. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2024, **24** (1), 5–21 (in Russ.).

*Corresponding author: rtalroze@ips.ac.ru

© Shandryuk G. A., Egorov Yu. A., Derikov Ya. I., Bezborodov V. S., Finko A. V., Golovan L. A., Talroze R. V., 2024

Введение

Хорошо известно, что системы на основе нематических жидких кристаллов (ЖК) с добавками азохромофоров чувствительны к воздействию света. Так, УФ-облучение определенной длины волны может вызывать *транс-цис*-переход в азохромофорах и, как следствие, нарушение их стержнеобразной формы, инициирующее заметное изменение межмолекулярного взаимодействия и ориентационных параметров ЖК-системы в целом [1]. Вопросы о механизме индуцированной *транс-цис*-изомеризации достаточно подробно обсуждаются в работах Х. Рау [2–4]. В работе [5] рассмотрены новые подходы и доказательства механизма *транс-цис*-фотоизомеризации азобензолов. Результаты этой работы не противоречат гипотезе Рау о двойственности механизма вращения/инверсии при фотоизомеризации азобензолов, но подвергают сомнению точное разделение двух механизмов в двух отдельных состояниях. При использовании в качестве основного жидкокристаллического материала оптические свойства очень чувствительны к относительной концентрации изомеров. Помимо азобензолов рассматриваются и другие азохромофорные системы. Так, например, соединения азоксибензола также обладают многими преимуществами фотохромных систем, таких как фотоактивных агентов в приложениях с оптической адресацией [6]. Отметим, что для всех систем, изученных в работе [7], показано, что порядок мезофазы можно изменить под действием света. При этом, если фотохимический зонд обладает ориентационным фотохромизмом, он способен адекватно воспринимать полярность, зависящую от ориентации анизотропной ЖК-среды. Авторы работы [8] описывают примеры систем, содержащих фрагменты азобензолов, их движения и геометрические изменения, вызванные внешними полями.

Интересные результаты были опубликованы Занони с сотрудниками [9]. С помощью спинового ЭПР зонда были изучены эффекты фазовой стабилизации, ориентационного порядка (P_2) и динамики, индуцированные каждым из семи немезогенных 4-R-фенилазобензолов ($R = H, F, Br, CH_3, CF_3, On-Bu, Ot-Bu$) при мольной доле 1 % и 7 %. Использование нитроксильного спинового зонда позволило связать их с формой растворенного вещества и распределением заряда. Во всех случаях присутствие азопроизводного вызывает депрессию T_{NI} , более выраженную для *цис*-изомеров. Зависимость P_2

от приведенной температуры $T^* = T/T_{NI}$ остается такой же, как у чистого 5CB во всех *транс*-легированных образцах при 1 % и 7 % и лишь незначительно снижается в *цис*-диапазоне при 1 %. Однако наблюдалось различие, а в некоторых случаях и большие вариации (до 25 %) P_2 для *цис*-группы при 7 %, демонстрируя эффекты растворенных веществ, выходящие за рамки сдвига T_{NI} . Удивительно, но даже при самой высокой концентрации динамика зонда оказывается практически независимой от природы, конфигурации и концентрации различных растворенных веществ и очень похожа на ту, что наблюдается в чистом 5CB.

Одной из актуальных задач является исследование возможности управлять излучением в лазерных системах на основе коллоидных полупроводниковых квантовых точек (КТ), которые можно рассматривать в качестве микроскопических излучателей. К особенностям таких лазеров относится низкий порог генерации и его весьма слабая зависимость от температуры, что выгодно отличает такие системы от обычных полупроводниковых лазеров. С практической точки зрения применение полупроводниковых КТ, полученных методами коллоидной химии, представляется предпочтительным ввиду относительной простоты и меньшей стоимости их получения. КТ могут быть внедрены в различные среды, модификация которых обеспечит управление лазерной генерацией, и одной из таких сред являются жидкие кристаллы (ЖК). Перераспределение КТ, внедренных в нематическую жидкокристаллическую матрицу, в условиях светоиндуцированного фазового перехода «порядок-беспорядок» рассматривается нами для решения данной проблемы. КТ хорошо растворяются в среде мезогенных молекул выше температуры фазового перехода в изотропную жидкость, однако при переходе системы в ЖК-фазу КТ должны ее покинуть, диффундируя в изотропную фазу. Введение в жидкий кристалл фотохромных молекул позволяет исключить возможность образования организованной фазы при его освещении. Неоднородное распределение интенсивности света в слое ЖК должно привести к возникновению областей с высокой концентрацией КТ на освещенных участках и областей практически без КТ в темных областях. Создаваемыми таким образом фотонными структурами можно будет управлять, меняя их размер, структуру или период, что открывает возможности для перестройки длины волны излучения и управления его направлением.

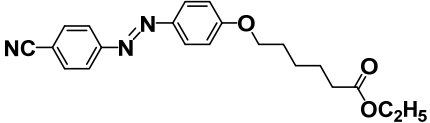
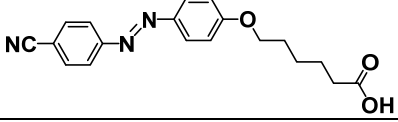
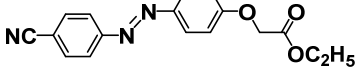
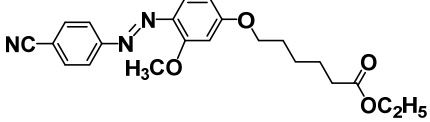
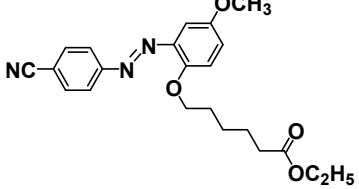
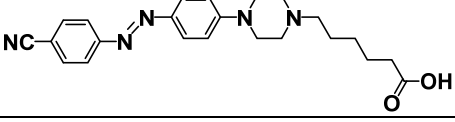
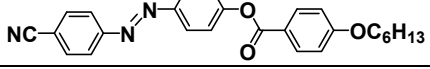
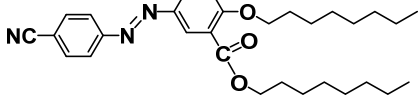
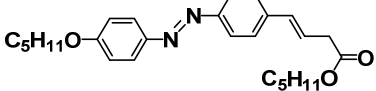
Первый этап в разработке такого подхода заключается в выборе соответствующей нематической матрицы и синтеза фотохромных добавок, способных к изменению структуры мезофазы в условиях фотооблучения.

В этой связи основная задача данной работы предполагала создание и исследование новых фото-

хромных производных азобензолов (азохромофоров АХ), способных к индуцированной фотоизомеризации, фазовых диаграмм композиций с нематическими жидкими кристаллами и их способности к воздействию на ЖК-матрицу с точки зрения индуцированного фазового перехода. Строение АХ приведены в таблице.

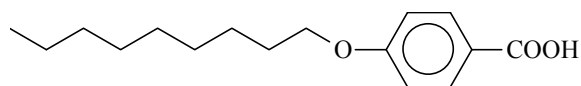
Таблица. Структура и термические свойства азокромофоров (АХ)

Table. Structure and thermal properties of azochromophores (ACh)

Структура	Обозначение	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$
	CN-AX1	131
	CN-AX2	192
	CN-AX3	150
	CN-AX4	99
	CN-AX5	49
	CN-AX6	205 (с разл.)
	CN-AX7	106
	CN-AX8	65
	ЖК-АХ	С 51 SmA 92,5 Iso

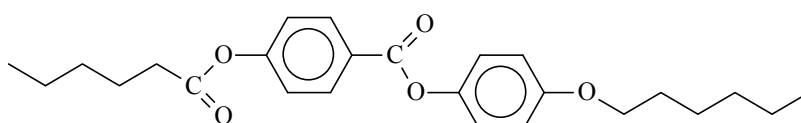
В качестве нематической ЖК-матрицы (НМ) использовали смесевую композицию следующего состава: 4'-пентил-4-цианобифенил (48,5 мас. %), 4'-пропокси-4-цианобифенил (18,2 мас. %), 4'-амилокси 4-цианобифенил (17 мас. %), 4-этоксифениловый эфир *транс*-4-бутилциклогексанкарбоновой кислоты (10 мас. %) и 4-циано-4'-дифениловый

эфир 4-*транс*-бутилциклогексан карбоновой кислоты (6,3 мас. %). Температура изотропизации нематической фазы равна 64 °С. Помимо этой матрицы полимерные и низкомолекулярные ЖК-матрицы различного строения вместе с температурами соответствующих фазовых переходов суммированы на рис. 1.



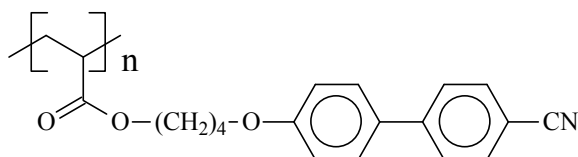
n-(нонилокси)бензойная кислота (Н-25)

C 92,8 °C SmA 117 °C H 143 °C Iso



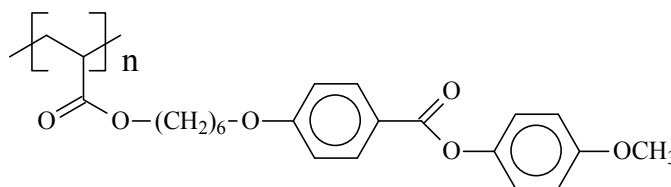
n-(гексиллокси)-фениловый эфир *n*-(капроилокси)бензойной кислоты (Н-94)

C 56 °C N 92,5 °C Iso



ЦБ-4ПА

G 49 °C N 116,4 °C Iso



МФБ-6ПА

G 20 °C LC 80,3 °C N 106,6 °C Iso

Рис. 1. ЖК-матрицы, использованные в работе

Fig. 1. Liquid crystal matrices used in this research

Экспериментальная часть

В качестве реагентов и растворителей для синтеза АХ мономеров и полимеров без дополнительной очистки использовали N,N-диметилформамид (*Acros Organics*, 99 %), акриловую кислоту (*Aldrich*, 99 %), 4-гидроксибензойную кислоту (*Aldrich*, 99 %), 2-аминобензонитрил (*Fluka*, 98 %), этиловый эфир 6-бромгексановой кислоты (*Acros Organics*, 99 %), 6-хлоргексанол-1 (*Aldrich*, 98 %), *n*-толуолсульфокислоту (*Alfa Aesar*, 98,5 %), гидрохинон (*Carl Roth*, ≥ 99 %), N,N-дициклогексилкарбодимид (*Acros Organics*, 99 %), 4-метоксифенол (*Aldrich*, 99 %), 4-пирролидинопиридин (*Fluka*, 98 %), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (*Fluka*, ≥ 98 %), фенол (Компонент-реактив, ч.д.а.), этанол (Компонент-реактив, 96 %),

метанол (Компонент-реактив, ч.д.а.), ацетат натрия (Компонент-реактив, ч.д.а.), карбонат калия (Компонент-реактив, ч.д.а.), гидроксид калия (Химмед, ч.д.а.), йодид калия (*Fluka*, 99 %), йодид натрия (Реахим, ч.д.а.), сульфат магния (*Riedel-de Haen*, 99 %), соляную кислоту (Реахим-комплект, х.ч.), уксусную кислоту (Реахим-комплект, х.ч.).

Синтез фотохромных соединений CN-АХ и ЖК-АХ проводили по общим схемам, включающим реакции диазотирования замещенных ароматических аминов, азосочетания и последующего получения функциональных производных – сложных эфиров и карбоновых кислот (рис. 1 и 2). В качестве примера ниже приведено описание методик синтезов CN-АХ1, CN-АХ2 и производных ЖК-АХ.

Синтез CN-AXn

Синтез соединений CN-AX1 и CN-AX2 проводили в соответствии с методиками, описанными в [10, 11]. Все остальные соединения были синтезированы впервые.

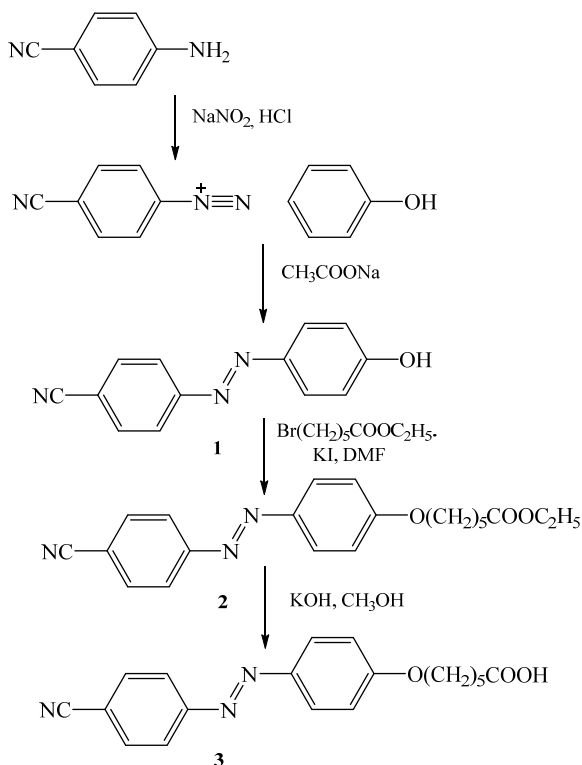


Рис. 2. Схема синтеза фотохромных соединений CN-AX

Fig. 2. The synthesis of photochromic compounds CN-AX

4-(4-Цианофенилазо)фенол получен диазотированием 2-аминобензонитрила и последующим взаимодействием диазосоединения с фенолом согласно [9]. После перекристаллизации из смеси вода-этанол получено 16,4 г (92 %) продукта. Чис-

тота подтверждена определением температуры плавления и данными ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Этил 6-(4-(4-цианофенилазо)феноксигексаноат (CN-AX1). К 10,04 г (45 ммоль) 4-(4'-цианофенилазо)фенола растворенному в 50 мл сухого ДМФА прибавлено 5 г карбоната калия и 0,5 г иодида калия. Раствор при перемешивании нагрет до 90 °С и выдержан 40 мин. Далее прибавлено 9,0 мл (50 ммоль) этилового эфира 6-бромгексановой кислоты, температура реакционной смеси повышена до 120 °С, и она оставлена при дальнейшем перемешивании на 3 ч. После охлаждения реакционная смесь разбавлена 250 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отделен на стеклянном фильтре, промыт значительным количеством дистиллированной водой и высушен в вакууме. Получено 16,29 г неочищенного продукта. Перекристаллизация из 800 мл 96 %-ного этанола дает 16,0 г (97 %) чистого продукта.

6-(4-(4-цианофенилазо)феноксигексановая кислота (CN-AX2). К 14,60 г (40 ммоль) этил 4-(4'-цианофенилазо)феноксигексаноата растворенного в 100 мл сухого метанола при перемешивании прибавлен раствор 2,65 г KOH в 25 мл метанола. Реакционная смесь выдержана при кипении в течение 20 ч. Метанол полностью отогнан при небольшом вакууме, остаток растворен в 800 мл дистиллированной воды, полученный раствор отфильтрован и нейтрализован 1,0 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании. Для более полного извлечения раствор нагрет до 50 °С и затем охлажден. Осадок отделен на фильтре и высушен в вакууме. Получено 9,05 г продукта. После перекристаллизации из 96 %-го этанола получено 7,65 г (84 % в расчете на прореагировавший эфир).

Синтез ЖК-AX

Общая схема синтеза приведена на рисунке 3.

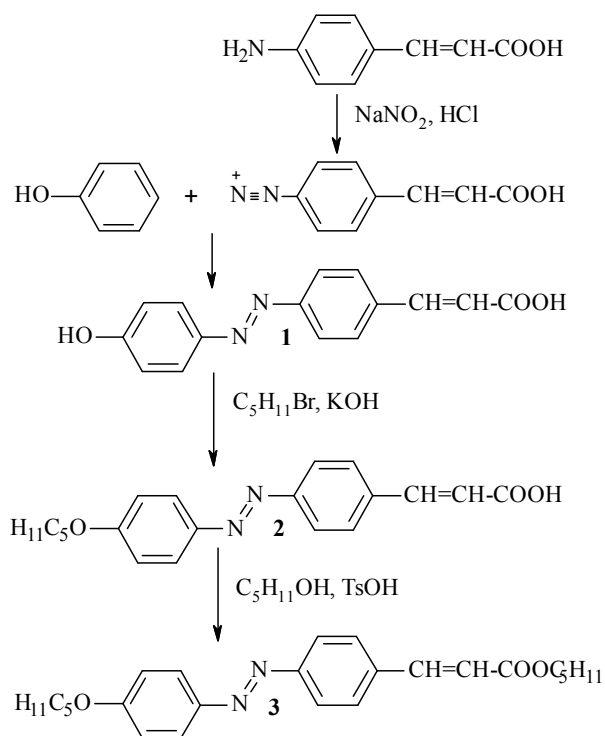


Рис. 3. Схема синтеза фотохромных соединений ЖК-АХ

Fig. 3. The synthesis of photochromic compounds LC-ACh

4-(4-Оксифенилазо)коричная кислота (1). Соль диазония, полученную из 0,1 моль 4-аминокоричной кислоты, добавляли при перемешивании к щелочному раствору 0,1 моль фенола при темпера-

туре 0–5 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой до нейтральной среды, сушили и использовали в дальнейшем синтезе. Выход 75 %.

4-(4-Пентилоксифенилазо)коричная кислота (2). Смесь 0,05 моля 4-(4-оксифенилазо)коричной кислоты (**1**), 0,12 моля пентилйодида, 0,2 моля KOH в 150 мл изопропилового спирта кипятили при перемешивании 36 ч. Реакционную смесь подкисляли соляной кислотой, выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выход 57 %.

Пентиловый эфир 4-(4-пентилоксифенилазо)коричной кислоты (3). Смесь 0,025 моля 4-(4-пентилоксифенилазо)коричной кислоты (**2**), 0,09 моля пентанола, каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты в 75 мл толуола кипятили в колбе, снабженной насадкой Дина–Старка, до прекращения выделения воды. Реакционную смесь охлаждали, промывали водой, сушили над безводным сульфатом магния, фильтровали через слой окиси алюминия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 45 %.

Результаты и обсуждение

В таблице приведены структуры и термические характеристики синтезированных азохромов. На рисунке 4 в качестве примера приведены ^1H спектры ЯМР of CN-AX1 и ЖК-АХ, подтверждающие строение синтезированных соединений.

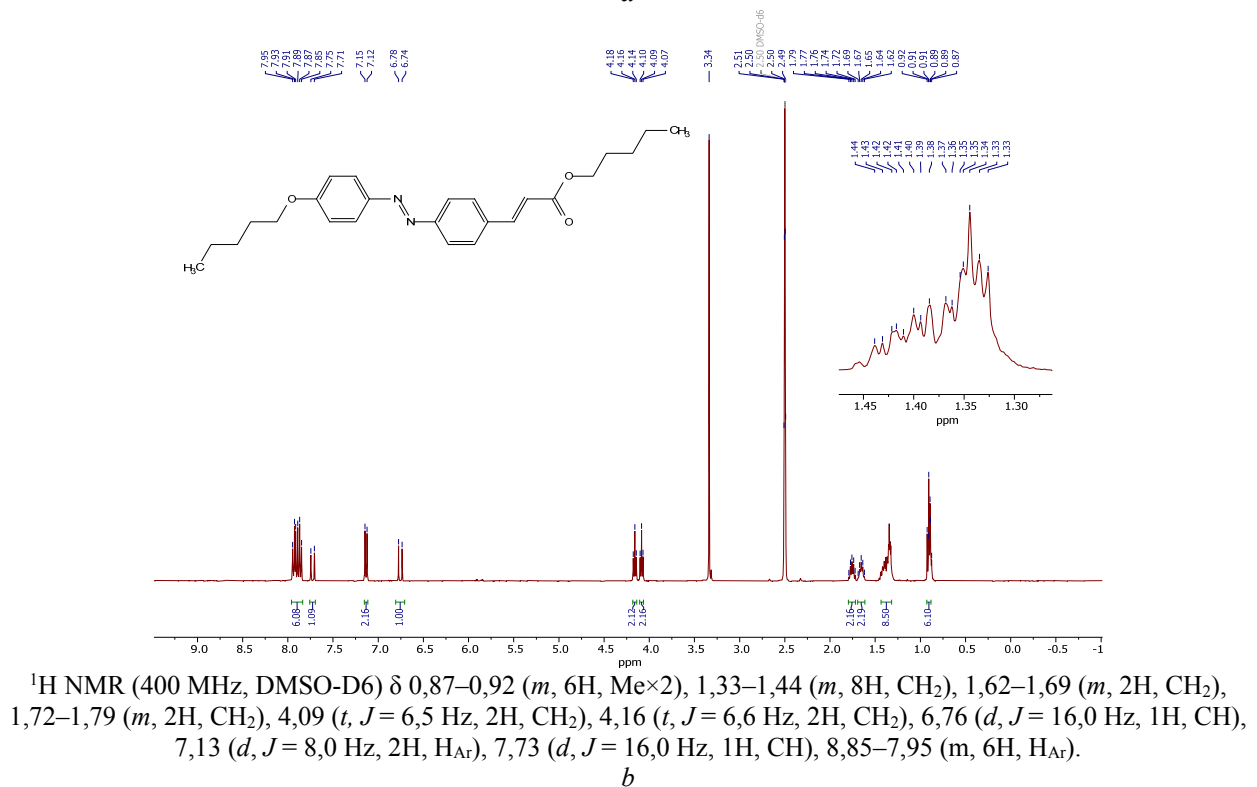
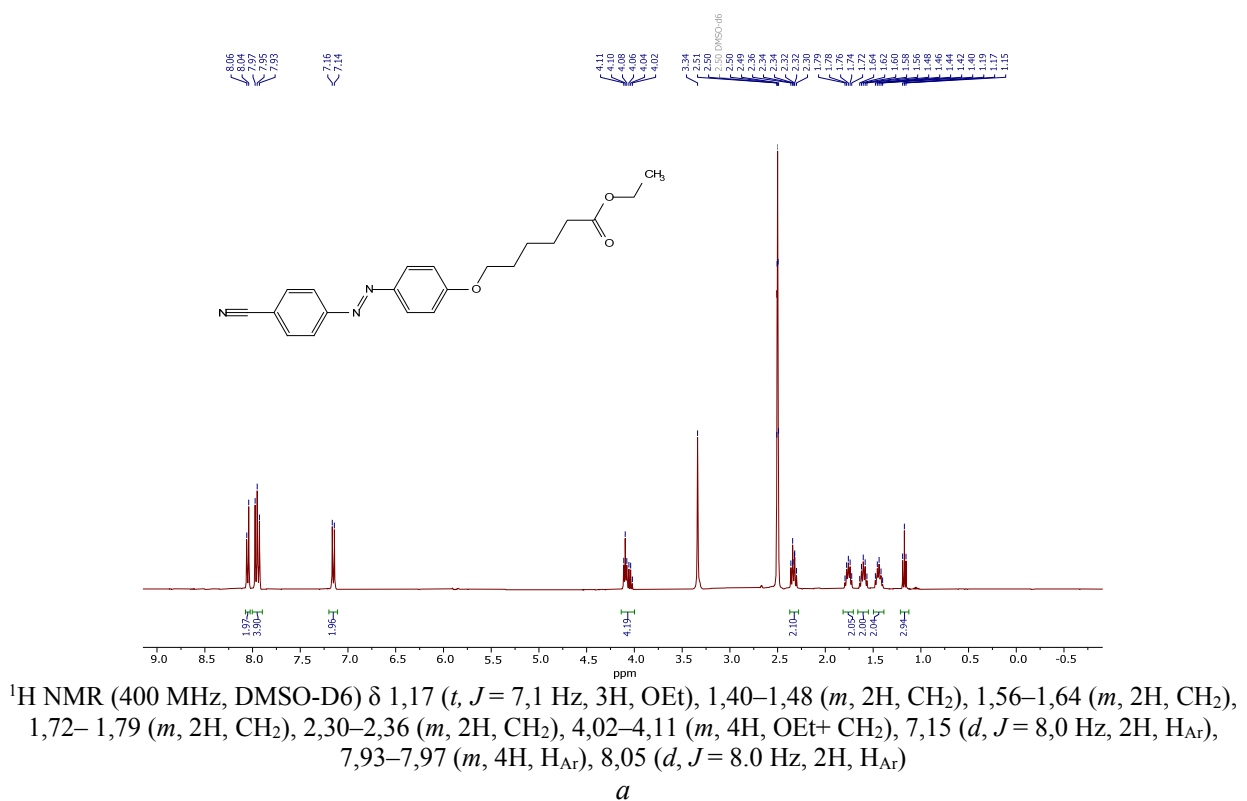
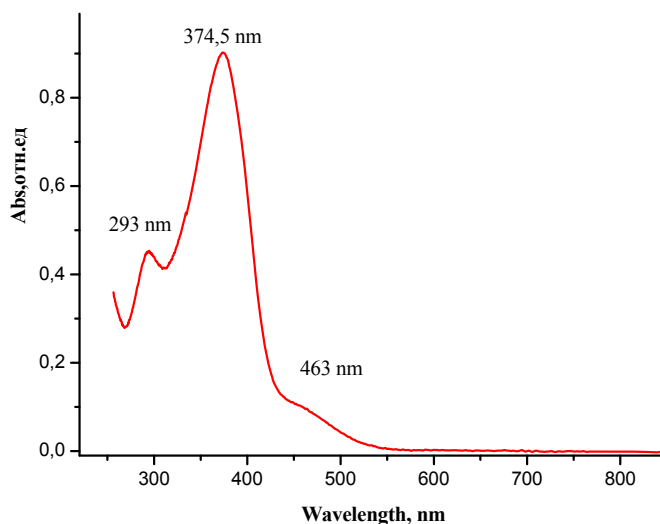


Рис. 4. ^1H ЯМР спектры CN-AX1 (*a*) и ЖК-AX (*b*)

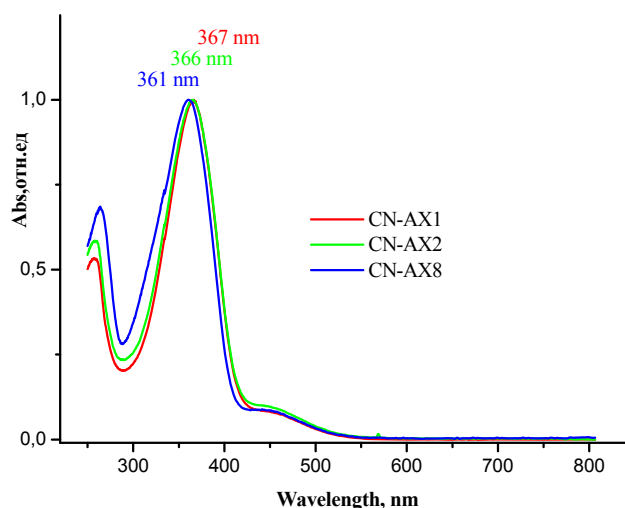
Fig. 4. ^1H NMR spectra of CN-ACh1(*a*) and LC-ACh (*b*)

Помимо указанных характеристик, были получены спектры поглощения, приведенные на рис. 5. Полоса, отвечающая $\pi\text{-}\pi^*$ в бензольном кольце, имеет тонкую колебательную структуру с максимум полосы поглощения при 290 (рис. 5, *a*) и 250 нм (рис. 5, *b*). Выбор производных азобензола в качестве фотохромных соединений определяется целым рядом причин. Во-первых, структурный

фрагмент азобензола химически стабилен при умеренных температурах и воздействии ультрафиолетового излучения. Во-вторых, при E-Z (*транс-цис*) переходе значительно меняется спектр поглощения. В результате этого перехода молекула меняет свои геометрические характеристики и дипольный момент с нулевого значения до 2–3 D (для незамещенного бензола).



a



b

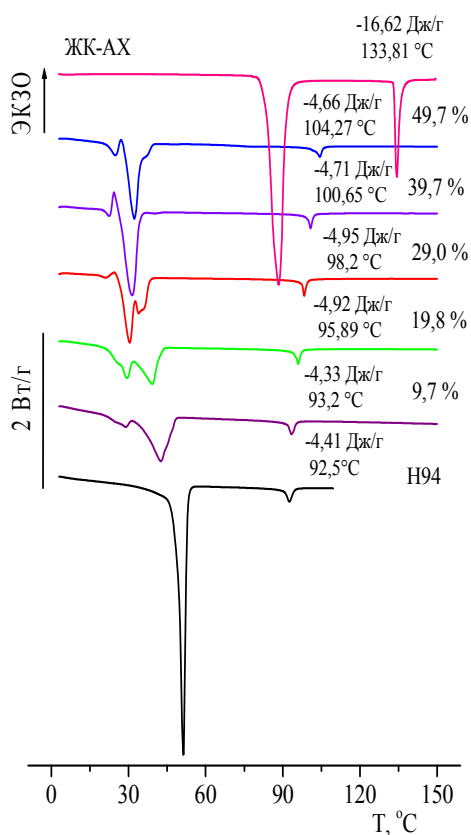
Рис. 5. УФ-видимые спектры ЖК-АХ (*a*) и ряда CN-АХ хромофоров (*b*)

Fig. 5. UV-VIS spectra of LC-Ach (*a*) and CN-Ach chromophores (*b*)

Как следует из спектров, приведенных на рис. 5, основная полоса с максимумом 374,5 нм (а) и 361–367 нм (b) соответствует исходным *транс* (E) изомерам соединений. Обращает на себя внимание и малоинтенсивный пик при 463 нм, который соответствует π - π^* переходу.

Все синтезированные АХ соединения кристаллизуются, а ЖК-АХ выше $T_{пл}$ (51 °С) образует смектическую ЖК-фазу, которая переходит в изотропную при температуре 92,5 °С. Естественно, что первым требованием к АХ является их совместимость с ЖК-матрицей. Наш выбор сделан в пользу АХ соединений, характеризующихся сравнительно низкой температурой плавления, а именно CN-АХ1, CN-АХ4, CN-АХ5, CN-АХ7, CN-АХ8 и ЖК-АХ (табл.). На рисунке 6 приведены кривые ДСК смесей различного состава: Н-94/ЖК-АХ (а), НМ/CN-АХ7 (b) и НМ/CN-АХ8 (c). На них хорошо видно, что на кривых ДСК смесей Н-94/ЖК-АХ (а) различного состава помимо пика плавления кри-

сталлов при 43 °С имеется широкая область нематического состояния с энтальпией перехода в изотропную жидкость около 4 Дж/г и температурой перехода, увеличивающейся по сравнению с температурой соответствующего перехода матрицы по мере увеличения содержания ЖК-АХ. По мере введения CN-АХ7 в НМ матрицу вплоть до концентрации 20 мас. % АХ смесь однородна, и в ней имеется только один фазовый переход первого рода, отвечающий переходу ЖК в изотропную жидкость. При увеличении содержания АХ температура так же, как и в случае Н-94/ЖК-АХ перехода, растет, а при концентрации 30 мас. % и выше видно плавление выкристаллизовавшегося СТ-АХ7, а ЖК-область практически исчезает. Тот же характер термического поведения демонстрирует НМ матрица в смеси с CN-АХ8 с ростом концентрации добавки, то есть существование одного фазового перехода на кривой ДСК сохраняется вплоть до 20–30 мас. %, хотя есть уже признаки выделения кристаллической фазы.



a

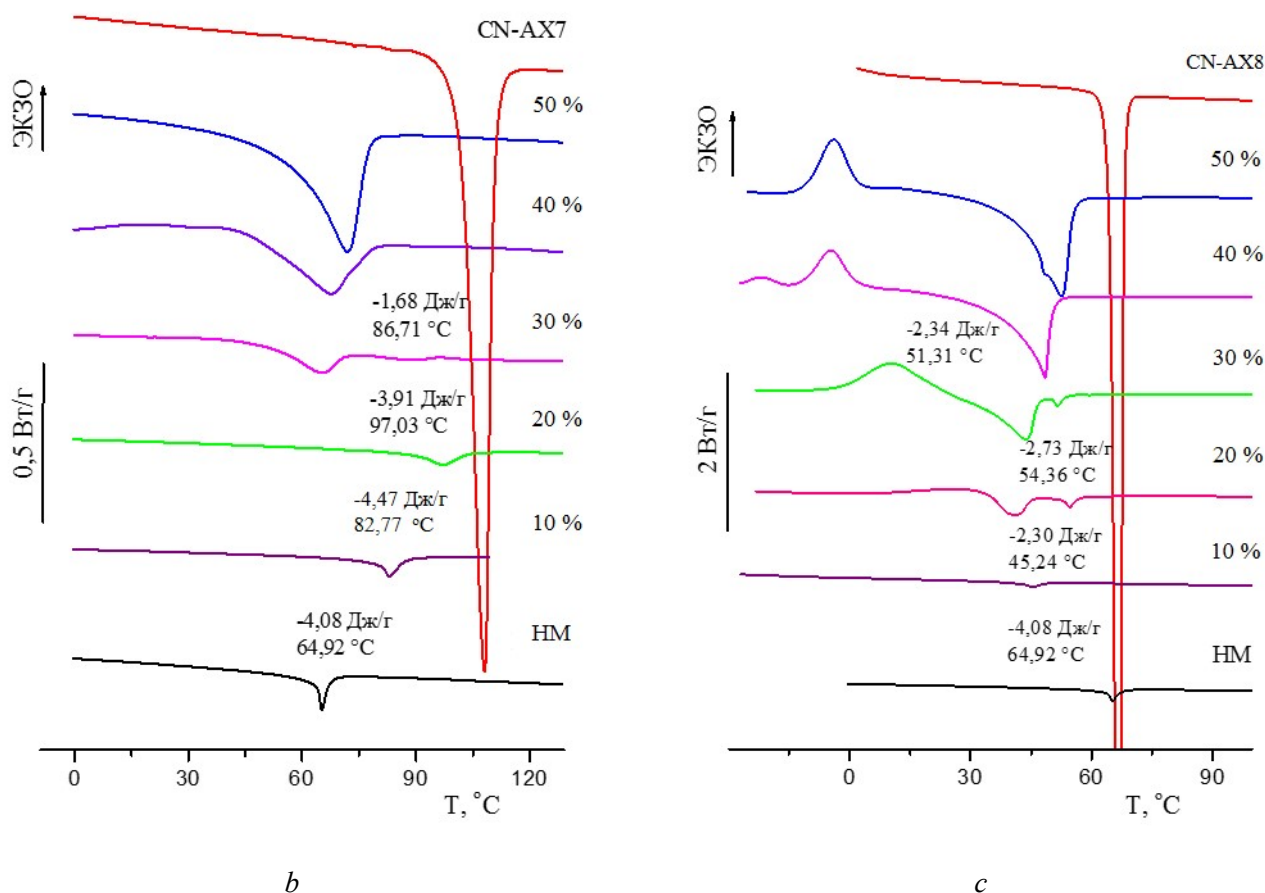


Рис. 6. Кривые ДСК смесей разных составов: Н-94/ЖК-АХ (а), НМ/СН-АХ7 (b) и НМ/СН-АХ8 (с)

Fig. 6. DSC curves of blend-compositions: N-94/LC-ACh (a), NM/CN-ACh7 (b) and NM/CN-Ach8 (c)

При этом хорошо видно, что при концентрации 10 мас. % АХ на кривых ДСК смесей НМ с различными азохромофорами (рис. 7) четко прослеживается фазовый переход из нематической в изотропную фазу с энтальпией перехода от 4 до 2,4 Дж/г.

Возможности ЖК-полимеров оказались ограниченными с точки зрения совмещения с АХ. На рис. 8 и 9 приведены кривые ДСК ЦБ-4ПА и их 5 мас. % смесей с ЖК-АХ, СН-АХ1 и СН-АХ2, а также кривые ДСК смесей МФБ-6ПА при содержании 5 мас. % ЖК-АХ и СН-АХ1. Переход нематик-изотропная фаза в ЦБ-4ПА при температуре 116 °С снижается при введении 5 мас. % ЖК-АХ и СН-

АХ1 и значительно уширяется, хотя интервал совместной нематической фазы достаточно широк. Что касается СН-АХ2 добавки, имеющей высокую температуру плавления, она выделяется в кристаллическую фазу, что говорит о плохой совместимости этой кислоты с ЦБ-4ПА. Вместе с тем МФБ-6ПА, характеризующийся двумя фазовыми переходами, а именно SmC – N – изотропная фаза, демонстрирует полное смешение с ЖК-АХ и СН-АХ1, при котором наблюдаются оба фазовых перехода при более низкой температуре, но область нематической фазы все-таки достигает 20 °С.

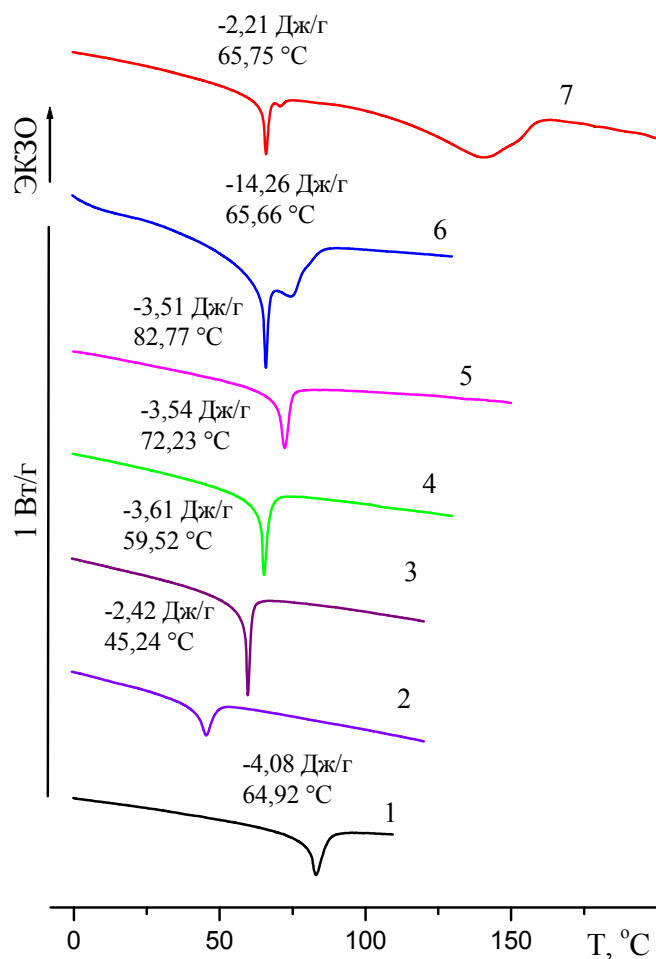


Рис. 7. Кривые ДСК смесей NM (1) с различными азохромофорами при 10 мас. %: содержания CN-AX8 (2), CN-AX5 (3), ЖК-AX (4), CN-AX5 (5), CN-AX1 (6), CN-AX2 (7)

Fig. 7. DSC curves of NM (1) and its compositions with 10 wt. % of CN-ACh8 (2), CN-ACh5 (3), LC-ACh (4), CN-ACh5 (5), CN-ACh1 (6), CN-ACh2 (7)

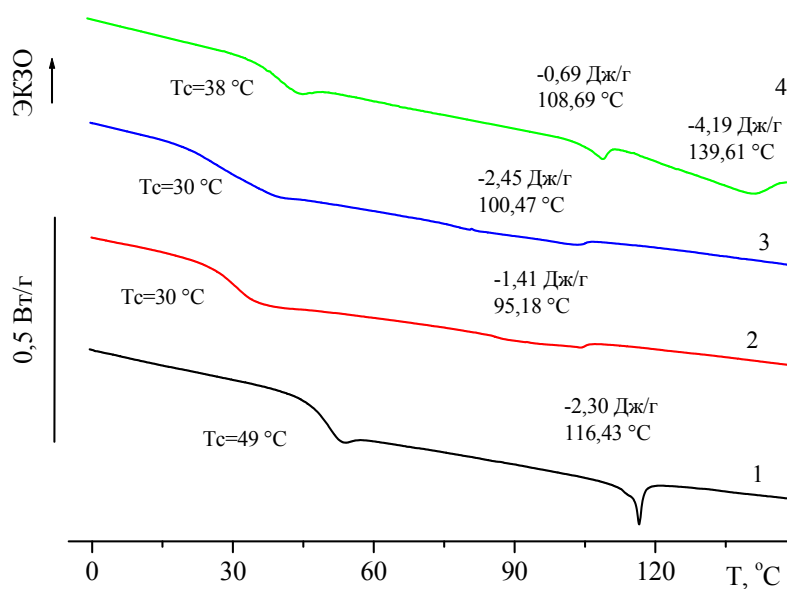


Рис. 8. Кривые ДСК смесей ЦБ-4ПА (1) с различными азохромофорами при содержании 5 мас. % ЖК-АХ (2), CN-АХ1 (3), CN-АХ2 (4)

Fig. 8. DSC curves of CN-4PA (1) and its compositions with 5 wt. % of LC-ACh (2), CN-ACh1 (3), CN-ACh2 (4)

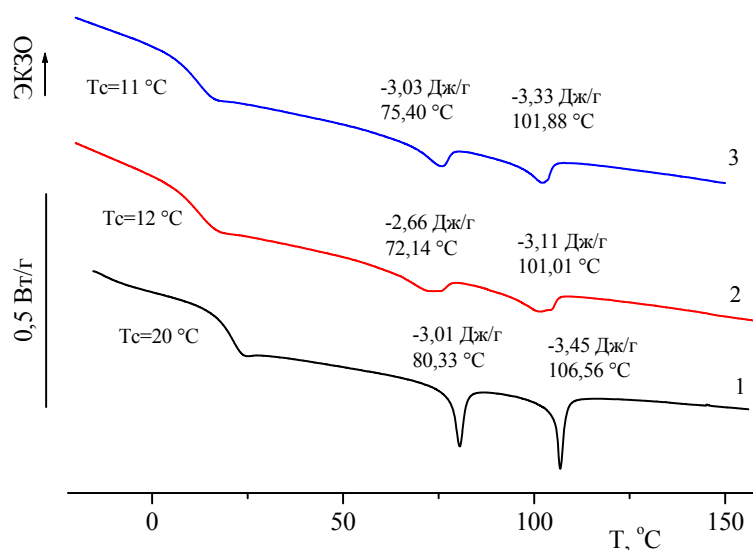


Рис. 9. Кривые ДСК смесей МФБ-6ПА (1) с различными азохромофорами при содержании 5 мас. % ЖК-АХ (2) и CN-АХ1 (3)

Fig. 9. DSC curves of MPhB-6PA (1) and its compositions with 5 wt. % of LC-ACh (2) и CN-ACh1 (3)

Все исследованные композиции АХ с ЖК-матрицами, содержащими 10 мас. % АХ, были подвержены воздействию облучения длиной волны 370 нм. На рисунке 10 приведены примеры изменения текстуры смесевых композиций на основе матрицы Н-94, содержащей 10 мас. % CN-AX1. Температура перехода в изотропное состояние равна 93 °С. При облучении этой смеси, разогретой до

85 °С, оказалось достаточно одной секунды, чтобы шпирен-текстура (рис. 10, а) сменилась на темное (отсутствие двулучепреломления) изображение изотропного расплава (рис. 10, б). Далее облучение светом видимого диапазона вызывает появление исходной текстуры, проходящее через стадию нуклеации (рис. 10, в, г).

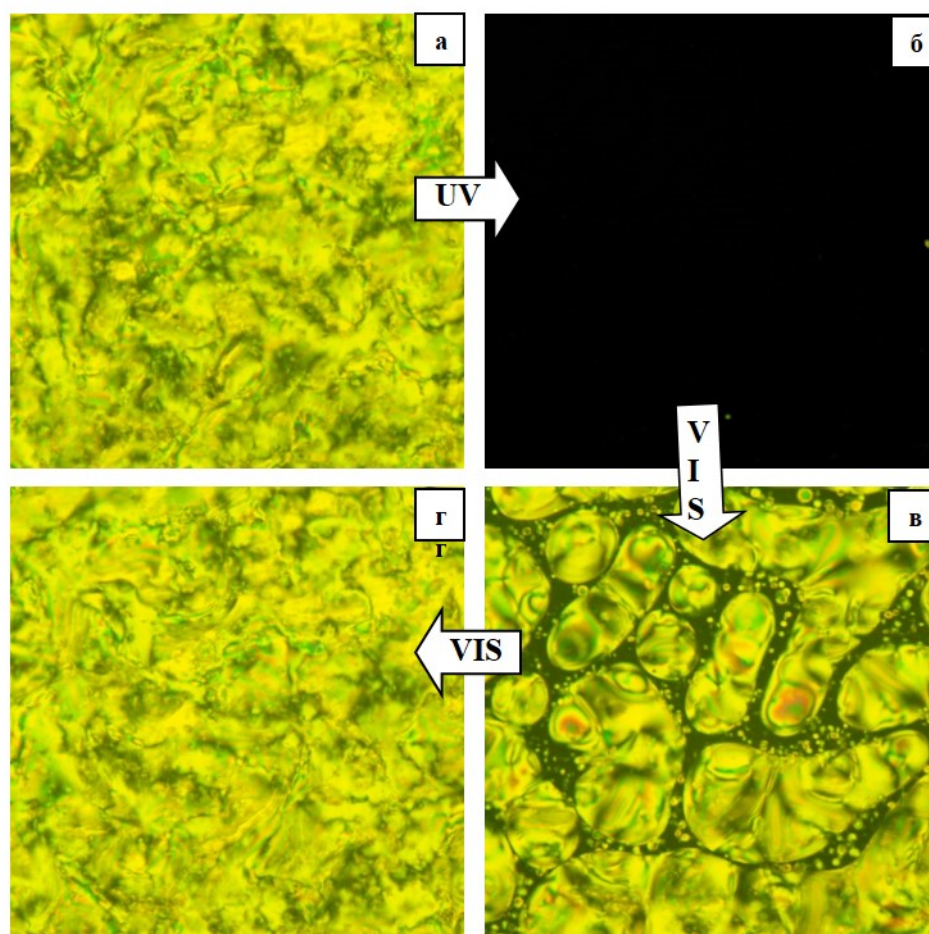


Рис. 10. Микрофотографии ПОМ (500 x 500 мкм) смеси Н94/10 % CN-AX1 при 85 °С до облучения (а), после 1 с облучения УФ-светом (б) с последующим облучением светом видимого диапазона в течение 15 (в) и 60 с (г)

Fig. 10. POM images (500 x 500 μm) of the N94/10 wt. % CN-ACh1 blend at 85 °C before irradiation (a), after 1 sec. irradiation with UV-light (b) and further irradiation with visible light during 15 (c) and 60 sec. (d)

Облучение ультрафиолетом при 70 °С и более низких температурах к изотропизации не приводит, а ЖК-текстура претерпевает незначительные обратимые изменения.

В случае смеси с полимером ЦБ-4ПА/5 % CN-AX1, нагретой до 100 °С, уже нескольких секунд облучения достаточно для ее изотропизации. Исходно наблюдаемая шликрен-текстура (рис. 11, а)

переходит в изотропное состояние после 5 с воздействия ультрафиолетовым облучением (рис. 11, б). Двухлучепреломляющая текстура начинает возвращаться через 15 с облучения светом видимого диапазона (рис. 11, в) и возвращается к шликрен-текстуре через 190 с (рис. 11, г). Аналогичное поведение наблюдается при воздействии ультрафиолетовым светом на данную смесь при температуре 90 °С.

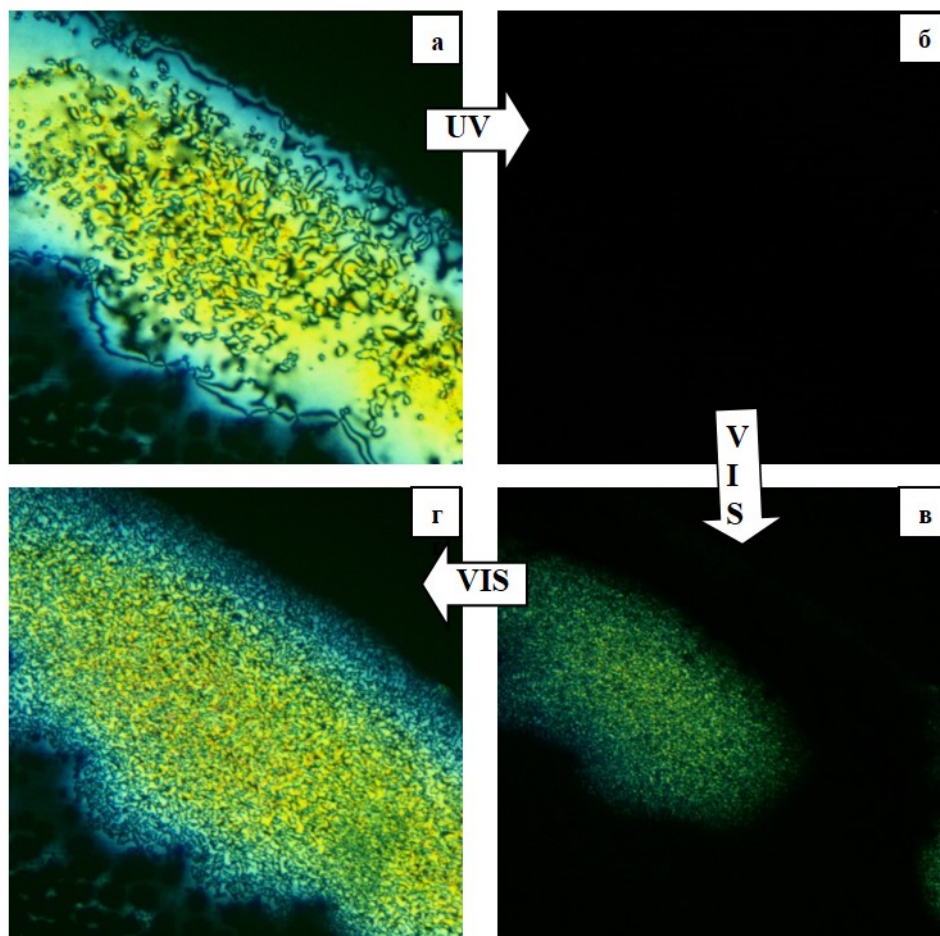


Рис. 11. Микрофотографии ПОМ (500 × 500 мкм) смеси ЦБ-4ПА/ 5 % CN-AX1 при 100 °С до облучения (а), после 1 с облучения UV-светом (б) с последующим облучением светом видимого диапазона в течение 10 с (в) и 30 с (г)

Fig. 11. POM images (500 × 500 мкм) of the CB-4PA with 5 wt. % CN-AX1 blend at 100 °С before irradiation (а), after 1 sec. irradiation with UV-light (б) and further irradiation with visible light during 10 (с) and 30 sec. (д)

Заключение

Осуществлен синтез группы азохромофоров, исследованы их структура и термические свойства. Значительное число смесевых систем азохромофоров с нематическими жидкими кристаллами способно к УФ-фотоиндуцированному изотропному переходу при температурах ниже температуры просветления ($T_{пр}$) соответствующей ЖК-матрицы, а именно Н-94/СN-АХ1 (10 %), Н-94/ ЖК-АХ (10 %), МФБ-6ПА/ЖК-АХ (5 %), ЦБ-4ПА/СN-АХ1 (5 %), ЦБ-4ПА/СN-АХ2 (5 %), ЦБ-4ПА/ЖК-АХ (5%). Анализ ДСК кривых и микрофотографий в поляризованном свете позволяет выбрать 10 % концентрацию азохромофоров в различных матрицах. Дальнейшее развитие данной работы предполагает получение квантовых точек, способных к совмещению с исследованными композициями в изотропной фазе, и анализ временных характеристик смесевых композиций.

Благодарность: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00246).

Исследования методом ДСК выполнены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ИИХС РАН «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии».

Acknowledgments: the work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation (project No 23-19-00246).

DSC measurements were carried out using the scientific equipment of the Center for Collective Use of the Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences "Analytical Center for Problems of Advanced Oil Refining and Petrochemistry".

Список источников / References

- Tomilin M.G., Nevskaya G.E. Liquid crystal photonics. Saint Petersburg, Polytechnical University Press, 2011, 741 p.
- Rau H. Photoisomerization of azobenzene. *Photoreactive Organic Thin Films* / Ed. Z. Sekkat, W. Knoll. Academic Press; 2002, 1st edition, 3–27.
- Rau H. Photoisomerization of azobenzenes. *Photochemistry and Photophysics* / Ed. J.F. Rabek. CRC Press : Boca Raton, FL, USA, 1990, 2, 119–142.
- Rau H. Azo compounds. *Photochromism, Molecules and Systems* / Eds. H. Dürr, H. Bouas-Laurent. Elsevier : Amsterdam, 2003, 1, 165–192.

- Lu Y.-C., Diau E.W.-G. Femtosecond fluorescence dynamics of rotation-restricted azobenzenophanes: New evidence on the mechanism of *trans-cis* photoisomerization of azobenzene. *Phys. Chem. A.*, 2005, **109** (10), 2090–2099. DOI: 10.1021/jp044934b.
- Bossi M.L., Murgida D.H., Aramendia P.F. Photoisomerization of azobenzenes and spirocompounds in nematic and in twisted nematic liquid crystals. *Phys. Chem. B*, 2006, **110** (28), 13804–13811. DOI:10.1021/jp061107x.
- Merino E., Ribagorda M. Control over molecular motion using the *cis-trans* photoisomerization of the azo group. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2012, **8**, 1071–1090. DOI:10.3762/bjoc.8.119.
- Vecchi I., Arcioni A., Bacchiocchi C., Tiberio G., Zanirato P., Zannoni C. Expected and unexpected behavior of the orientational order and dynamics induced by azobenzene solutes in a nematic. *Phys. Chem. B*, 2007, **111** (13), 3355–3362. DOI:10.1021/jp0651788.
- Aronzon D., Levy E.P., Collings P.J., Chanishvili A., Chilaya G., Petriashvili G. *Trans-cis* isomerization of an azoxybenzene liquid crystal. *Liq. Cryst.*, 2007, **34** (6), 707–718. DOI:10.1080/02678290701267480.
- Weygand K., Hilgetag G. Preparative organic chemistry. Moscow: Chemistry, 1968, 944 p. (in Russ.).

Вклад авторов:

- ¹Шандрюк Г. А. – дифференциально термический анализ азохромофоров и смесевых композиций.
- ²Егоров Ю. А. – синтез азохромофоров с CN-группами, анализ структуры и обсуждение результатов исследования, редактирование текста статьи.
- ³Дериков Я. И. – анализ мезоморфных свойств композиций, поляризационная микроскопия и синтез.
- ⁴Безбородов В. С. – синтез азохромофоров, имеющих ЖК структуру, обсуждение результатов и написание статьи.
- ⁵Финько А. В. – ЯМР спектроскопия продуктов реакции, обсуждение и редактирование текста статьи.
- ⁶Головань Л. А. – разработка нового оборудования, исследование оптических свойств в различных температурах, методология, обсуждение.
- ⁷Тальрозе Р. В. – руководитель работы, методология работы, анализ и обсуждение результатов, написание и редактирование статьи.

Contributions of the authors:

- ¹Shandryuk G. A. – differential thermal analysis of azochromophores and compositions.
- ²Egorov Yu. A. – synthesis of azochromophores with CN groups, analysis of structure and discussion of research results, editing the text of the article.

³**Derikov Ya. I.** – analysis of mesomorphic properties of composites, POM and fluorescent microscopy, images preparation.

⁴**Bezborodov V. S.** – synthesis of azochromophores with an LC structure, discussion of the results and writing the article.

⁵**Finko A. V.** – NMR spectroscopy of reaction products, discussion and editing of the article.

⁶**Golovan L. A.** – development of new equipment, study of optical properties at different temperatures, methodology, discussion.

⁷**Talrose R. V.** – supervision, methodology, analysis and discussion of results, writing and editing the article.

¹Orcid: 0000-0003-4349-5296

²Orcid: 0000-0003-2299-773X

³Orcid: 0000-0001-6944-5700

⁴Orcid: 0000-0003-1903-7957

⁵Orcid: 0000-0002-1334-9485

⁶Orcid: 0000-0002-6838-5395

⁷Orcid: 0000-0002-9151-5493

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

Поступила 14.12.2023, одобрена 15.01.2024, принята 23.01.2024

Received 14.12.2023, approved 15.01.2024, accepted 23.01.2024