

УДК 541.64 : 539.2

**СИНТЕЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ  
В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

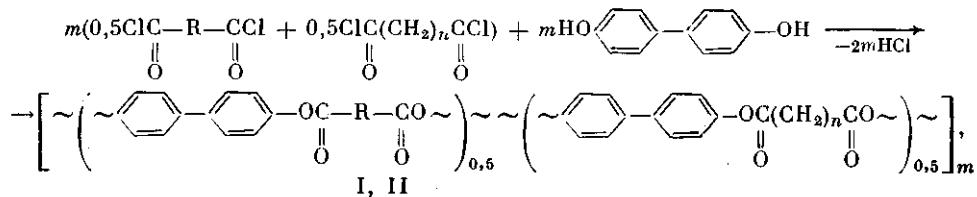
Зуев В. В., Денисов И. Г., Скороходов С. С.

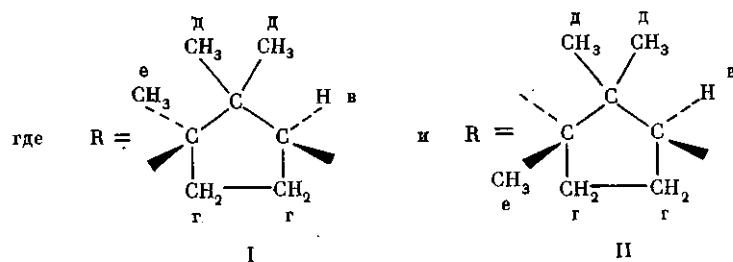
Описан синтез ряда оптически активных жидкокристаллических сополиэфиров на основе 4,4'-диоксидифенила, алифатических дикарбоновых кислот и (*L*)-камфорной или (*L*)-изокамфорной кислоты. Изучены хироптические свойства сополиэфиров в растворе. Показано, что эффект четности температур фазовых переходов тесно связан с электронной структурой макромолекул.

В последние годы проявляется особый интерес к введению в жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами в основной цепи различных алифатических циклов [1]. С одной стороны, это связано с развитием синтеза соответствующих низкомолекулярных соединений, введение алифатических циклов в которые позволяет значительно улучшить их потребительские характеристики (снижение вязкости, температуры эксплуатации и т. п.) [2]. С другой стороны, вызвано стремлением выяснить влияние различных структурных факторов на жидкокристаллическое поведение полимеров с мезогенными группами в основной цепи. Кроме того, в циклы могут быть включены хиральные центры и тогда может появиться возможность получения оптически активных полимеров, холестериков или хиральных смектиков.

Известно, как сильно влияет изомерия положения карбонильных групп в ароматическом ядре на ЯМР-свойства соответствующих полиэфиров [3]. Это связано как с чисто геометрическими факторами (нарушение линейности мезогенного фрагмента), так и с обусловленными ими изменениями термодинамической жесткости полимерной цепи [4].

С целью изучения влияния на жидкокристаллические свойства полимеров с мезогенными группами в основной цепи геометрической изомерии фрагмента, собственная жесткость которого относительно невелика, нами синтезированы сополимеры, фрагмент R в которых является остатком камфорной (I) или изокамфорной (II) кислот, отличающиеся друг от друга расположением карбонильных групп относительно алифатического цикла (*цик* – в камфорной кислоте, *транс* – в изокамфорной). В цикле камфорной и изокамфорной кислот содержится хиральный центр, что позволяет получить оптически активные полимеры.





Свойства полученных сополиэфиров приведены в таблице. Вопреки ожиданиям, сополиэфиры I обладают большей термостабильностью мезофазы, чем сополиэфиры II. Вероятно, это связано с тем, что фрагмент R в сополиэфирах I и II является по существу развязкой, а влияние геометрии развязки на термостабильность ЖК-состояния у полимеров с мезогенными группами в основной цепи проявляется не прямо, как, например, в случае различной геометрии центрального ядра в мезогенном фрагменте ряда алкиленароматических полиэфиров, когда переход от терефталатного ядра, обеспечивающего линейность мезогенного фрагмента, к фталатному, приводящий к потере этой линейности, имеет результатом утрату мезоморфных свойств у соответствующих полимеров. Влияние развязки на стабильность жидкокристаллического состояния обусловлено в первую очередь ее способностью принимать и удерживать благоприятную этому состоянию конформацию, причем указанная способность определяется не только свойствами самой развязки, но и ее взаимодействием с мезогенным фрагментом. Такой вывод был сделан ранее на основании изучения ряда жидкокристаллических алкиленароматических полиэфиров методом твердотельной ЯМР-спектроскопии [5].

Меньшую стабильность мезофазы сополиэфиров II по сравнению с сополиэфирами I можно, по-видимому, объяснить тем, что конформация, которую принимает изокамфорный цикл, входящий в состав подобного сополиэфира, менее благоприятствует жидкокристаллическому состоянию, чем та, которую имеет камфорный цикл.

Следует отметить, что тепловые эффекты фазовых переходов сополиэфиров I и II относительно невелики. Так, для сополиэфира I ( $n=7$ ) энталпия плавления равна 0,85 кДж, а энталпия изотропизации 0,21 кДж, что в ~10 раз меньше, чем у соответствующего сополиэфира, в котором остаток камфорной кислоты заменен на остаток ( $R$ )-3-метиладипиновой кислоты [6]. Возможно, это связано с повышенной дестабилизацией мезофазы вследствие влияния объемного и разветвленного остатка камфор-

Свойства сополимеров I и II

Сополимер	$n$	$[\eta]$ (25°, CF <sub>3</sub> COOH), дл/г	$M_n$	$T_{пл}^{\circ}$	$T_{ii}^{\circ}$
I	1 *	—	—	260	300
	2	0,44	—	215	360
	3	0,41	—	230	295
	4	0,37	—	150	290
	5	0,32	—	170	197
	6	0,41	—	160	250
	7	0,42	3850	152	205
	8	0,45	3550	154	224
II	5	0,31	3440	135	182
	6	0,32	3720	165	220
	7	0,33	3500	138	190
	8	0,31	3800	157	202

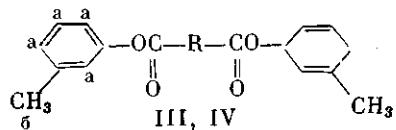
\* Сополимер не растворим в CF<sub>3</sub>COOH.  
Примечание.  $T_{ii}$  — температура изотропизации.

ной кислоты. Температура изотропизации указанных сополиэфиров различается на  $40^\circ$ .

При охлаждении из изотропного расплава сополиэфиры I и II образуют планарную текстуру, причем сополиэфиры I отражают свет в видимой области. При этом с ростом температуры цвет планарной текстуры изменяется от красного до фиолетового, т. е. наблюдается отрицательная температурная зависимость шага спирали. Планарную текстуру сополиэфиров I удается «заморозить» в пленке. Нами получены спектры кругового дихроизма подобной пленки (рис. 1).

Полагаем, однако, что следует с осторожностью связывать наблюденный спектр только с круговым дихроизмом, вызванным «закрученной» холестерической структурой пленок, так как сама планарная текстура является двулучепреломляющей и обладает свойствами двухосного кристалла. Об этом свидетельствует изменение кругового дихроизма по величине при повторном снятии спектра одной и той же пленки, в частности при ее повороте относительно оси луча дихрографа. В то же время постоянство длины волны максимума спектра свидетельствует о том, что основной вклад в явление кругового дихроизма вносит планарная холестерическая текстура.

Нами были исследованы хироптические свойства полученных сополиэфиров в растворе. На рис. 2 приведены спектры кругового дихроизма растворов сополиэфиров I и II. Для сопоставления с полимерами нами были получены модельные соединения III (R — остаток камфорной кислоты) и IV (R — остаток изокамфорной кислоты).



Выбор в качестве заместителя *m*-крезольного остатка был сделан произвольно. На основании спектров растворов соединений III и IV можно сделать вывод, что большая величина кругового дихроизма сополиэфиров II по сравнению с I обусловлена особенностями взаимодействия хромофоров, связанных с соответствующими алифатическими циклами.

Нами измерено удельное вращение сополиэфиров I и II. Удельное вращение  $[\alpha]_D^{22}$  в хлороформе сополиэфира II ( $n=7$ ) равно  $78^\circ$ , а гомополимер 4,4'-диоксидифенила и изокамфорной кислоты  $134^\circ$ , т. е. удельное вращение пропорционально доле оптически активного компонента. Удельное вращение соединения IV в хлороформе составляет  $10^\circ$ .

В противоположность этому удельное вращение сополиэфира I ( $n=7$ ) в хлороформе равно всего  $-2,9^\circ$ , хотя удельное вращение камфорной и изокамфорной кислот одинаково по величине (но противоположно по знаку). Удельное вращение гомополимера 4,4'-диоксидифенила и камфорной кислоты составляет  $40^\circ$ , т. е. знак вращения полимера и оптически активной компоненты противоположны. Модельное соединение III имеет удельное вращение в хлороформе  $48^\circ$ .

Обращает на себя внимание, что величина кругового дихроизма растворов сополиэфиров I (рис. 2, а, б) зависит от числа метиленовых групп в алкиленовой развязке. Подобный эффект четности, хорошо известный для температур фазовых переходов жидкокристаллических полимеров, наблюдается и для сополиэфиров I (рис. 3). Обычно эффект четности температур фазовых переходов связывают или с изменениями молекуллярной поляризуемости или с различной геометрией алкиленовой развязки, содержащей четное и нечетное число метиленовых групп, что приводит к различной упаковке полимерной цепи в кристаллической или жидкокристаллической структуре [7].

Однако в последнее время появляется все больше данных, заставляющих предположить, что причина эффекта четности температур фазовых переходов имеет более глубокую природу. Так, измерение времен спин-

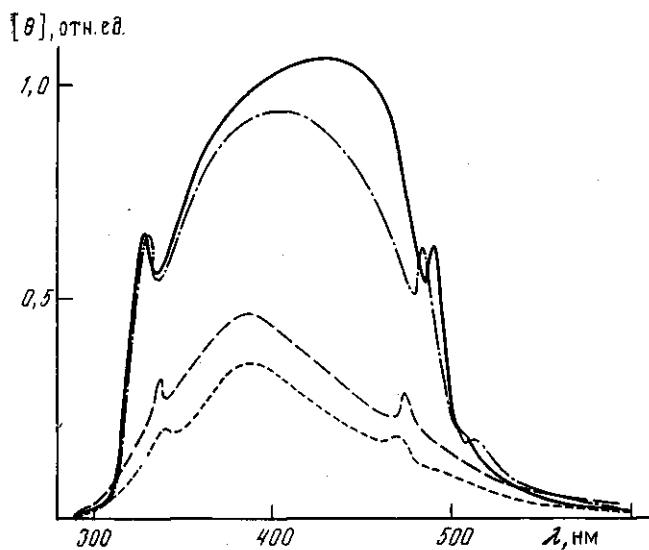


Рис. 1

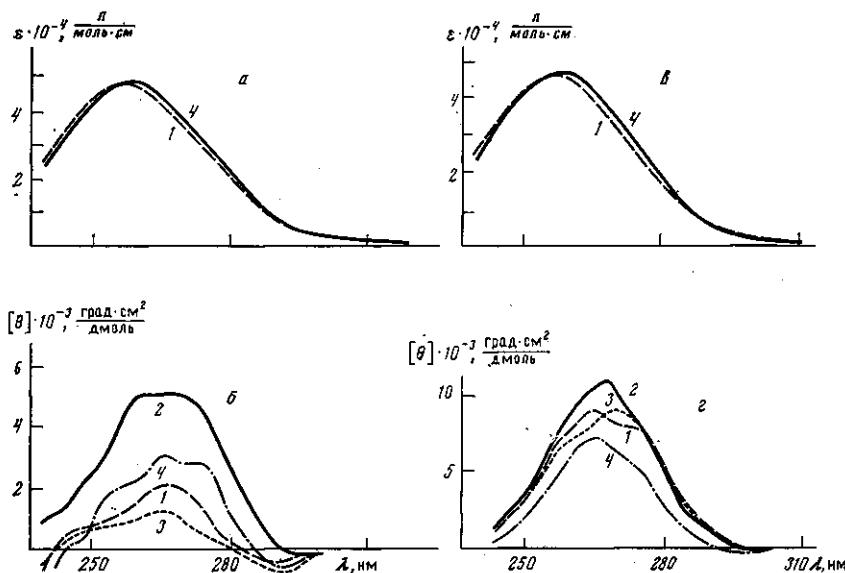


Рис. 2

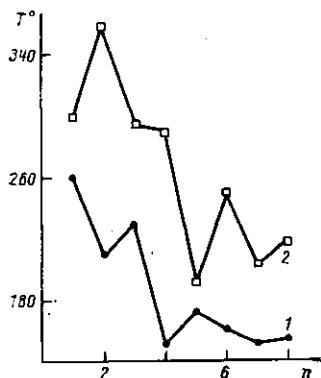


Рис. 3

Рис. 1. Спектры кругового дихроизма пленки сополиэфира I,  $n=8$

Рис. 2. УФ-спектры (а, в) и спектры кругового дихроизма (б, г) растворов сополиэфиров I (а, б) и II (в, г) в хлороформе.  $n=5$  (1), 6 (2), 7 (3) и 8 (4)

Рис. 3. Зависимость  $T_{\text{пп}}$  (1) и  $T_n$  (2) сополиэфиров I от числа метиленовых групп в алкиленовой развязке

решеточной релаксации ядер  $^{13}\text{C}$ , входящих в состав бифениленового фрагмента ряда 4-циано-4'-алкил-бифенилов, показало, что и эти характеристики испытывают эффект четности в зависимости от числа метиленовых групп в алкильном заместителе [8]. Ранее было показано, что подобный эффект отмечается для распределения частичных зарядов на углеродных атомах алкиленовой связки в ряду полиалкиленфумароил-бис-4-оксибензоатов [9]. Поэтому, вероятно, можно сделать вывод о том, что с изменением числа метиленовых групп в алкиленовой связке происходит изменение электронной структуры жидкокристаллического полимера, что и является причиной четности фазовых переходов. Подобные изменения электронной структуры, безусловно, тесно связаны с конформационными изменениями и алкиленовой связки и макромолекулы в целом.

Вязкость полученных сополимеров измеряли на вискозиметре типа Уббелоде. Среднечисленную ММ находили методом ИГЭК на приборе «Hitachi — Perkin — Elmer» модели 115 в хлороформе. Температуры фазовых переходов определяли на столике для измерения температур плавления «Боэтиус» с поляризационным микроскопом. Спектры ПМР снимали на приборе «JEOL C60L» (60 МГц). Оптическое вращение измеряли с помощью спектрополяриметра «Репол-60» для растворов концентраций 5–30 мг/мл в хлороформе. УФ-спектры и спектры кругового дихроизма записывали на приборах «Specord UV-VIS» и «Mark III» для растворов с концентрацией 0,01–0,05 мг/мл в хлороформе.

Теплоты фазовых переходов измеряли на стандартном термографе. Ампулы с образцами откачивали под аргоном до остаточного давления 30 мм рт. ст. Калибровочный график строили, используя теплоты плавления натриевых солей жирных кислот.

(*L*)-Изокамфорную кислоту получали изомеризацией (*L*)-камфорной кислоты по методике [10]. Хлорангидриды этих кислот — по методу [11].

Поликонденсацию осуществляли следующим образом. В пробирку помещали эквивалентные количества 4,4'-диоксидифенила (0,004 моля) и дихлорангидридов (по 0,002 моля) в 4 мл дифенилоксида, в течение 15 мин продували аргоном, затем помещали в масляную баню, нагретую до 160° и в токе аргона нагревали 2,5 ч. Затем полимер высаждали в толуол, отфильтровали и дважды переосаждали из хлороформа или смеси  $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CHCl}_3$  (1 : 1 по объему) в метанол. Выход полимеров 95–98%.

(*L*)-Камфороил-бис-*m*-крезолата синтезировали следующим образом. В пробирку помещали 1,182 г (0,005 моля) (*L*)-камфороил хлорида и 2,162 г (0,02 моля) *m*-крезола в 10 мл толуола. В токе аргона содержимое пробирки кипятили в течение 1 ч. Затем упаривали толуол, а остаток растворяли в минимальном количестве хлороформа. Для отделения целевого продукта от исходных веществ и продуктов осмолования использовали препаративную колонку из 50 мл селикагеля LS40/100 и смесь диэтиловый эфир — петролейный эфир 2 : 7 по объему в качестве элюнта.  $R_f$  продукта составлял 0,60; выход 1,10 г (57%). После перекристаллизации из этилового спирта продукт представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 32°. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (м.д.):  $a - 6,25\text{--}7,12m$  (8Н);  $b - 2,28s$  (6Н);  $c - 3,05t$  (1Н);  $d - 2,3\text{--}1,0m$  (4Н);  $e - 1,35; 1,47 2s$  (6Н);  $f - 1,13s$  (3Н).

Вычислено, %: С 75,76; Н 7,42.  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$ . Найдено, %: С 75,52, Н 7,37.

(*L*)-Изокамфороил-бис-*m*-крезолат получали по аналогичной методике,  $R_f = 0,67$  (диэтиловый эфир — петролейный эфир 2 : 5 по объему). Выход 1,15 г (60%). Соединение IV представляет собой желтоватую жидкость. Спектр ПМР (в  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (м.д.):  $a - 6,45\text{--}7,3m$  (8Н);  $b - 2,30s$  (6Н);  $c - 3,30t$  (1Н);  $d - 2,3\text{--}1,0m$  (4Н);  $e - 1,35s$  (6Н);  $f - 1,10s$  (3Н).

Вычислено, %: С 75,76; Н 8,42.  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$ . Найдено, %: С 75,13; Н 7,51.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Braun D., Schulke U. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. № 5. S. 1145.
2. Gray G. W. // Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciffiri A., Krigbaum W. R., Meyer R. B. N. Y., 1982. P. 1.
3. Bilibin A. Yu., Tenkovtev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 8. S. 1575.
4. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Lavrenko P. N., Okatova O. V., Beliaeva E. V., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 11. P. 833.
5. Skorokhodov S. S., Zuev V. V., Elkin A. Yu., Gribanov A. V. // Intern. Conf. Liquid Crystals Polymers. Bordeaux. 1987. P. 22P2.
6. Watanabe J., Krigbaum W. R. // Molec. Cryst. Liquid. Cryst. 1986. V. 135. № 1/2. P. 1.
7. Ober Ch. K., Jin J.-I., Lenz R. W. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 103.
8. Lewis J. S., Peeling J., Tomchuk E., Danchura W., Bozek J., Hutton H. M., Bock E. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 144. P. 57.

9. Зуев В. В., Елкин А. Ю., Грибанов А. В., Скорокходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 780.  
10. Littleton N. // J. Amer. Chem. Soc. 1913. V. 35. № 1. P. 77.  
11. Bredt J. // Ber. 1906. № 1. S. 1419.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25.XI.1987

SYNTHESIS OF LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTERS CONTAINING  
ALICYCLIC FRAGMENTS IN THE MAIN CHAIN

Zuev V. V., Denisov I. G., Skorokhodov S. S.

S u m m a r y

Synthesis of some optically active LC copolyesters on the basis of 4,4'-dioxydiphenyl, aliphatic dicarboxylic acids and (*L*)-camphoric or (*L*)-isocamphoric acid is described. Chirooptical properties of copolyesters in solution have been studied. The evenness effect of phase transitions temperatures is shown to be tightly related with the electronic structure of macromolecules.