

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М., 1980. 303 с.
2. Сокольская И. Б., Фрейдзон Я. С., Кочервинский В. В., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 300.
3. Kim Ch., Allcock H. R. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1726.
4. Singler R. E., Willingham R. A., Lenz R. W., Furukawa A., Finkelmann H. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1727.
5. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Казарова Н. Н. А. с. 761495 СССР // Б. И. 1980. № 33. С. 126.
6. Mousa A. M., Freidzon Ya. S., Shibaev V. P., Plate N. A. // Polymer Bull. 1982. V. 6. № 8/9. P. 485.
7. Cavill V. // J. Soc. Chem. Industr., London. 1947. V. 66. P. 175.
8. Гордон А., Форд Д. Спутник химика. М., 1976. 541 с.
9. Singler R. E., Hagnauer G. L., Schneider N. S., Laliberte B. R., Sacher R. E., Matton R. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 2. P. 433.
10. Mandelkern L., Flory P. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 2. P. 212.
11. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Гогудзе Ц. А., Алиханова Н. О. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 364.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.07.89

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейнова АН СССР

УДК 541.64:539.2:547.565

© 1990 г. Н. В. Шубин, С. С. Скороходов

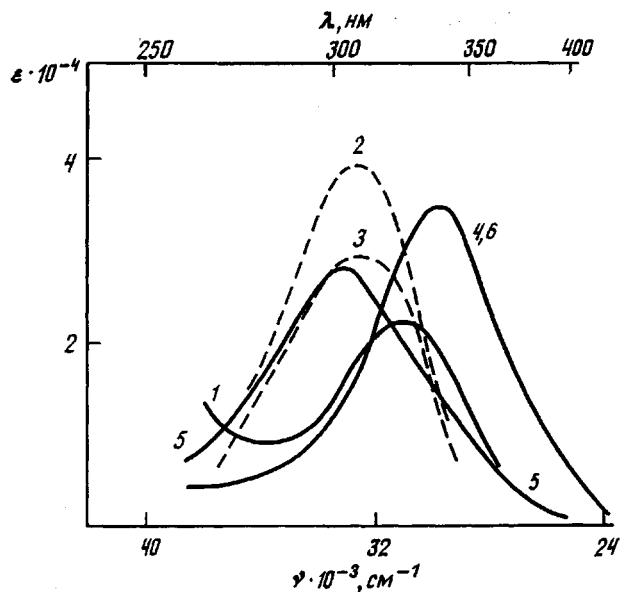
НОВЫЙ МОНОМЕР ДЛЯ СИНТЕЗА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ — 2',3'-ДИАЗА-n-ТЕРФЕНИЛ-4,4''-ДИОЛ (4,4'-(ПИРИДАЗИН-3,6-ДИИЛ)ДИФЕНОЛ)

Синтезирован новый гетероароматический мезогенный бисфенол — 2',3'-диаза-n-терфенил-4,4''-диол. Сложные полиэфиры на его основе обнаруживают жидкокристаллическое поведение при температурах >300°. Межфазной поликонденсацией по модифицированной методике получены простые полиэфиры нового бисфенола с полиэтиленгликолями, имеющие широкий (до 175°) интервал существования мезофазы при умеренных температурах.

Синтез полимеров, одновременно проявляющих жидкокристаллические и иные специальные свойства, требует использования новых мезогенных группировок. В литературе есть лишь несколько примеров синтеза термотропных жидкокристаллических полимеров, имеющих в составе мезогенного фрагмента донорные гетероциклические единицы. Между тем представляло значительный интерес синтезировать полимеры указанного типа с группами, способными к сильным донорно-акцепторным межмолекулярным взаимодействиям. Регулирование этих взаимодействий при их целесообразном выборе дает возможность соответственного варьирования оптических и электромагнитных свойств жидкокристаллических полимеров.

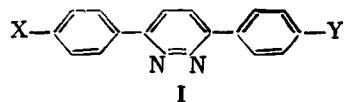
Цель настоящей работы — синтез нового мономера с донорным мезогенным фрагментом и его апробация в синтезе полимеров с чередованием гибких и жестких фрагментов.

При построении мезогенной группировки необходимая анизодиаметричность может быть достигнута двумя путями, такими, как: 1) соединение простых молекул с помощью функциональных групп, 2) использование конструктивных реакций и реакций циклизации. Второй путь особенно удобен для включения в мезогенный фрагмент гетероциклического звена [1]; одновременно достигается жесткость мезогенного фрагмента.



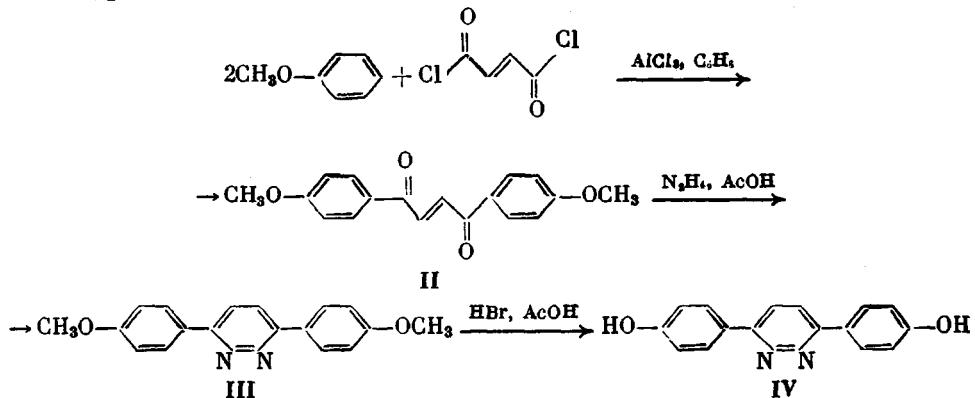
Электронные спектры поглощения соединений II в диоксане (1), III в метаноле (2), IV в метаноле (3), III в HCOOH (4), полизэфира 1 в HCOOH (5), полизэфира 3 в HCOOH (6). ϵ – коэффициент экстинкции, λ – длина волн поглощения

Такой подход позволяет получить различные ди-*p*-ара-производные 3,6-дифенилпиридинина



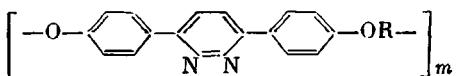
Жидкокристаллические свойства у соединений ряда I ($\text{X}=\text{Y}=n$ -алкил) были обнаружены ранее [2].

Была поставлена задача синтеза мономера структуры I. Удобный метод синтеза симметричного бисфенола из доступных веществ предлагается в данной работе.



Полученные бисфенол IV и его диметиловый эфир обнаруживают высокие температуры плавления и сами по себе мезофазы не образуют. На рисунке представлены электронные спектры поглощения соединений II, III, IV. Необходимая для синтеза полимеров высокая степень очистки бисфенола IV достигается сублимацией в градиенте температуры в сочетании с перекристаллизацией из раствора.

Характеристики полученных полизфиров

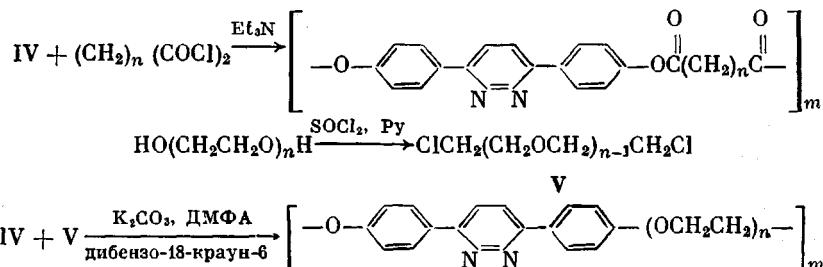


Поли- эфир, №	R	[η] _{HCOOH} дл/г	T _{пл} °	T _и °	Элементный со- став *, %		
					C	H	N
1	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ & \\ -\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{C}- \end{array}$	0,36	305	Разл.	68,53 72,12 70,94 72,56	6,46 5,77 6,70 6,05	6,74 6,73 6,43 6,51
2	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ & \\ -\text{C}(\text{CH}_2)_6-\text{C}- \end{array}$	0,25	330	Разл.			
	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{n-1}\text{CH}_2-$						
3	n=4	0,30	130	305	65,60 68,25	6,55 6,16	6,62 6,64
4	n=5,75	0,37	90	250	65,07 66,13	7,27 6,61	6,15 5,61
5	n=7,61	0,45	50	175	61,18 64,50	7,30 6,92	4,97 4,82

Примечание. *T_и* — температура изотропизации.

* В числителе найдено, в знаменателе — вычислено.

На основе соединения IV был получен ряд простых и сложных полизифиров.



Характеристики полимеров приведены в таблице. Строение полимеров подтверждается данными УФ- (рисунок) и ПМР-спектров. Муравьиная кислота оказалась удобным общим растворителем для этих полимеров. Соединение III моделирует электронное строение мезогенного фрагмента в простых полизифирах. Переход к растворителю с высокой кислотностью приводит к значительным изменениям в спектрах III: к батохромному сдвигу на 29 нм полосы поглощения в УФ-спектре и к смещению сигнала пиридиновых протонов на 0,8 м.д. в слабое поле. Эти изменения отражают специфическую сольватацию мезогенного фрагмента в муравьиной кислоте, поскольку спектральные характеристики III и простых полизифиров в HCOOH идентичны.

Поликонденсация IV с хлорангидридами дикарбоновых кислот в отсутствие сильного основания (триэтиламин) не протекает, наблюдаемое желтое окрашивание свидетельствует о протонировании бисфенола IV. Получаемые сложные полизифиры плохо растворимы в аprotонных растворителях, из них лучше всего — в нитробензоле при нагревании. Для достижения приемлемой молекулярной массы поликонденсацию проводили при высоких температурах, нитробензол добавлялся на заключительных этапах процесса. Жидкокристаллическое поведение полизифиры 1 и 2 (таблица)

ца) проявляют при температурах, близких к температурам термодеструкции. Смектическая текстура образуется при отжиге полиэфира 1 при температуре несколько выше точки плавления. При повышении температуры она необратимо разрушается с образованием подвижной нематической жидкости, которая претерпевает дальнейшую деструкцию. Полиэфир 2 с четной полиметиленовой связью обнаруживает более высокую температуру плавления, смектическую текстуру зафиксировать не удается.

Для снижения температур существования мезофазы в сложных полиэфирах применялись полиэтиленгликолевые развязки [3]. В данной работе тот же подход продемонстрирован на примере простых полиэфиров полиэтиленгликолей с бисфенолом IV. Необходимый этап — синтез дихлорида V, однако сама методика межфазной поликонденсации чрезвычайно проста и не требует предварительного получения бисфенолята щелочного металла. Полученные полиэфиры (таблица, полиэфиры 3–5) имеют низкие температуры размягчения и широкий (до 175°) интервал существования мезофазы. В отличие от сложных полиэфиров эти полимеры растворимы в хлорсодержащих растворителях и являются удобными объектами исследования.

Спектры ПМР снимали на приборе «Jeol» (Япония, 60 МГц); для определения хим. сдвигов (м.д.) относительно ТМС использовали сигнал остаточных протонов растворителя. Электронные спектры поглощения получали на спектрометре «Specord UV-VIS».

Для определения температур фазовых переходов и типов мезофазы использовали поляризационный микроскоп с нагревательным столиком «Boetius».

Значения характеристической вязкости полимеров в муравьиной кислоте определяли с помощью капиллярного вискозиметра.

4,4'-Фумароилдианизол (II). Это соединение получали с выходом 20% по известной методике [4] (оранжевые кристаллы, после перекристаллизации из МЭК т. пл. 164–166° (по лит. данным [4] 168°)). ПМР (ДМФА-d₇, 100°): s(6Н) δ=3,85; s(2Н) δ=7,76; AB(J=9 Гц): A(4Н) δ=7,95; B(4Н) δ=7,0. УФ (диоксан): λ_{макс}=324 нм (lg ε=4,34). Найдено, %: C 71,67; H 5,40. C₁₈H₁₆O₄. Вычислено, %: C 72,97; H 5,41.

4'-*(Пиридазин-3,6-диил)*дианизол (III). Синтез проводили по аналогии с работой [5]. 6 г соединения II при нагревании растворяли в 20 мл уксусной кислоты и прибавляли смесь 2 мл гидразингидрата и 10 мл уксусной кислоты. Красно-коричневый раствор кипятили в течение 5 мин, при этом выпал обильный осадок. После охлаждения смеси осадок отделяли, промывали метанолом и высушивали. Получили 2,5 г (40% от теории) довольно чистого соединения III, т. пл. 235°. Перекристаллизация из МЭК дала бесцветные иглы, т. пл. 239–240°. ПМР (ДМСО-d₆, 125°): s(6Н) δ=3,90; s(2Н) δ=7,95; AB(J=9 Гц): A(4Н) δ=8,05; B(4Н) δ=7,10. ПМР (DCOOD): s(6Н) δ=3,90; s(2Н) δ=8,75; AB(J=9 Гц): A(4Н) δ=8,05 B(4Н) δ=7,15. УФ (CH₃OH): λ_{макс}=307 нм (lg ε=4,59). УФ (HCOOH): λ_{макс}=336 нм (lg ε=4,56). Найдено, %: C 73,03; H 5,52; N 9,82. C₁₈H₁₆N₂O₂. Вычислено, %: C 73,97; H 5,48; N 9,59.

4,4'-*(Пиридазин-3,6-диил)*дифенол (IV). При охлаждении смешивали 90 мл 47% бромистоводородной кислоты и 60 мл уксусного ангидрида. В полученной смеси при нагревании растворяли 4,65 г соединения III и кипятили с обратным холодильником при перемешивании до выпадения осадка и еще дополнительно 3 ч. После охлаждения смеси фильтрованием отделяли 4,5 г соединения IV в виде желтого порошка. Продукт очищали двукратной сублимацией в вакууме 0,05 мм рт. ст. при 330° (температура нагревателя). Пары конденсировались в стеклянной трубке в температурном поле с градиентом 5 К/см вдоль оси трубы [6]. Последующей перекристаллизацией из метанола (100 мл на 1 г IV) получали соединения IV в виде бесцветных игл, т. пл. 327–330°. ПМР (ДМСО-d₆): s(2Н) δ=8,50; AB(J=9 Гц): A(4Н) δ=8,10, B(4Н) δ=7,05. УФ (CH₃OH):

$\lambda_{\text{макс}}=307$ нм ($\lg \epsilon=4,48$). Найдено, %: С 72,82; Н 5,05; N 10,85. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 72,73; Н 4,46; N 10,61.

Кипячением раствора III в 47%-ной бромистоводородной кислоте получали монометиловый эфир бисфенола IV, после перекристаллизации из смеси диоксан — спирт т. пл. (с разложением) 330°.

Растворители для поликонденсации. Диметилформамид и N-метил-2-пирролидон перегоняли над гидридом кальция. Нитробензол перегоняли над P_2O_5 , и обрабатывали основной окисью алюминия.

Поликонденсация бисфенола IV с хлорангидридами алифатических дикарбоновых кислот. В реакционную пробирку помещали по 1 ммоль бисфенола IV и соответствующего дихлорангидрида, смешивали с 5 мл N-метил-2-пирролидона до полного растворения соединения IV и добавляли 0,5 мл сухого триэтиламина. Смесь перемешивали током сухого аргона 1 ч при 80°, затем приливали 10 мл нитробензола и выдерживали 2 ч при 170°, продолжая пропускать аргон. Горячую смесь выливали в 100 мл бензола, осадок полимера отделяли и дважды переосаждали из муравьиной кислоты в эфир. Полимер сушили в вакууме при 80° или лиофильно из муравьиной кислоты. ПМР (область ароматических протонов, DCOOD): $s(2\text{H}) \delta=8,93$; $AB(J=9 \text{ Гц})$: $A(4\text{H}) \delta=8,2$, $B(4\text{H}) \delta=7,47$. УФ (HCOOH): $\lambda_{\text{макс}}=302$ нм ($\lg \epsilon=4,45$).

Дихлориды V получали из полиэтиленгликолей (тетраэтиленгликоль, ПЭГ-300) действием хлористого тионила в присутствии пиридина по стандартной методике, очищали перегонкой в вакууме. Дихлориды V: $n=4$, т. кип. 115°/1,5 мм рт. с. (по лит. данным 108°/1 мм рт. ст.); из ПЭГ-300 получали фракции от $n=5,75$ (23,07% Cl) до $n=7,61$ (18,21% Cl, т. кип. 165–80°/0,05 мм рт. ст.).

Межфазная поликонденсация, бисфенола IV с дихлоридами V. В реакционную пробирку помещали по 0,6 ммоль бисфенола IV и дихлорида V, 50 мг дibenzo-18-крауна-6, 0,5 г прокаленного порошкообразного поташа и 10 мл ДМФА. Смесь интенсивно перемешивали 9–10 ч при 120°. В случае 3 (таблица) начинали реакцию в 5 мл ДМФА и через 2 ч добавляли 7,5 мл нитробензола. Смесь выливали в 100 мл метанола, осадок полимера отделяли, переосаждали дважды из муравьиной кислоты в эфир и сушили в вакууме. Полимеры 3–5 растворимы в симм-тетрахлорэтане, муравьиной кислоте, при нагревании — также в ДМФА, нитробензоле и *o*-дихлорбензole. Кроме того, полимеры 4 и 5 растворимы в хлороформе и хлористом метилене. Спектры ПМР (DCOOD) полученных полимеров в области ароматических протонов идентичны спектру соединения III. УФ (HCOOH): $\lambda_{\text{макс}}=336$ нм ($\lg \epsilon=4,51$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михалева М. А., Колесниченко Г. А., Кизнер Т. А., Мамаев В. П. // Химия гетероциклическ. соед. 1988. № 12. С. 1636.
2. Weygand C., Lanzendorf W. // J. Prakt. Chem. 1938. B. 155. S. 221.
3. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2750.
4. Crowell T. I., Hershey G. C., Lutz R. E., Scott W. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 4. P. 443.
5. Campbell N., Khanna N. M. // J. Chem. Soc. 1949. Suppl. 1. P. 33.
6. Александров С. В. // Успехи химии комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей. Черноголовка, 1986. С. 153.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.07.89