

© 1992 г. Г. А. Кац, Л. Г. Комарова, А. Л. Русанов

СИНТЕЗ НОВЫХ *n*-КАРБОРАНОВЫХ И МЕТАЛЛКАРБОРАНОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Получены термотропные жидкокристаллические сополиэфиры, содержащие в основной цепи полимера *n*-карборановые и металлкарборановые кластерные фрагменты. Установлено, что частичная замена мезогенных тере- и изофталевых фрагментов в сополиэфирах на *m*- и *n*-карборановые приводит к понижению температуры перехода в жидкокристаллическое состояние. При полной замене тере- и изофталевой кислот на *n*- и *m*-карборандикарбоновые кислоты соответственно жидкокристаллические свойства полимера сохраняются, а температура перехода понижается на 52°. Сополиэфиры, которые помимо ароматических и карборановых фрагментов содержат объемные металлкарборановые фрагменты — производные бис-(оксизтил)дикарболлилциклопентадиенилжелеза и бис-(оксизтил)дикарболлилциклопентадиенилжелеза, также проявляют жидкокристаллические свойства, причем температура перехода в анизотропное состояние у них значительно ниже, чем у ароматического аналога.

Известно, что определяющим фактором мезогенности молекулы является ее полярность, соотношение жестких и гибких фрагментов, а также степень подвижности атомов, входящих в состав жесткой группы [1, 2]. Вопрос о том, за счет каких атомов и типов связи создается структура молекулы, отвечающая требованиям, предъявляемым к мезогенным группам, является второстепенным. Такой подход позволит существенно расширить круг соединений, потенциально способных образовывать анизотропные расплавы или растворы, и придать ЖК-свойства полимерам, в которые они будут введены. Известные на сегодняшний день мезогены имеют высокую жесткость, плоское или цилиндрическое строение и осевую симметрию вдоль цепи. Представлялось интересным исследовать вопрос о том, способны ли икосаэдрические *n*-карборановые кластеры, отвечающие всем этим требованиям, но имеющие сферическую геометрию, быть мезогенными, если они включены в основную цепь сополиэфиров. Кроме того, введение в полимерную ЖК-цепь карборановых фрагментов позволило бы, по-видимому, за счет термореактивности карборанового ядра фиксировать анизотропное состояние в процессе переработки полимера в изделие.

Цель настоящей работы — получение ЖК-сополиэфиров, содержащих карборановые и металлкарборановые фрагменты в полимерной цепи.

В качестве исходных карборановых соединений мы использовали *m*- и *n*-карборандикарбоновые кислоты, а также впервые синтезированные нами металлкарборановые диолы — 1,2-бис-(оксизтил)дикарболлилциклопентадиенилжелеза и 1,2-бис-(оксизтил)дикарболлилциклопентадиенилжелеза.



где Mt=Co(I) и Fe(II).

Геометрия соединений I и II трехмерна, в отличие от двумерного бензольного кольца. В совокупности со специфическим клешнеобразным расположением функциональных групп в этих молекулах фактор трехмерно-

сти должен приводить к нарушению линейности, регулярности и жесткости цепи и, как следствие, к понижению температуры фазового перехода.

Анизотропные свойства всех образцов полимеров исследовали на поляризационном микроскопе МИН-8. Очистку и осушку используемых растворителей проводили по стандартным методикам.

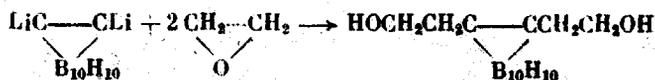
Получение 1,2-бис-(оксиэтил)дикарболлилциклопентадиенилcobальта (I). 2,32 г (0,01 моля) $C_2B_{10}H_{16}(CH_2CH_2OH)_2$, полученного по методике [3], медленно добавляли к раствору 7,9 г (0,12 моля) KOH (85%) в 8 мл CH_3OH . Реакция сопровождалась разогреванием, а также вспениванием. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре и завершали после прекращения выделения водорода. Полученную суспензию охлаждали до 253 К и при перемешивании добавляли 1,7 мл циклопентадиена (0,022 моля) и раствор $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (3,6 г, 0,015 моля) в 7 мл CH_3OH . Реакционная масса постепенно темнела и при медленном (в течение 30 мин) доведении температуры до комнатной приобретала темно-коричневый цвет. Реакционную смесь перемешивали при 298 К в течение 2 ч, затем выливали в 100 мл H_2O ; выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре разбавленной HCl (3 порции 10%-ной HCl по 25 мл), а затем искомым продукт смывали с фильтра ацетоном, упаривали и перекристаллизовывали из смеси бензол:ацетон = 5:1. Выход 4,86 г (70,6%), $T_{пл} = 471-472$ К. Найдено, %: С 37,88, Н 7,13, В 27,75, Со 16,56. $C_{11}H_{24}B_5O_2Co$. Вычислено, %: С 38,34, Н 7,02, В 28,24, Со 17,10.

Получение 1,2-бис-(оксиэтил)дикарболлилциклопентадиенилжелеза (II). 2,32 г (0,01 моля) $C_2B_{10}H_{16}(CH_2CH_2OH)_2$ медленно добавляли к раствору 7,9 г (0,12 моля) KOH (85%) в 8 мл CH_3OH . Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Полученную суспензию охлаждали до 253 К и при перемешивании добавляли 1,7 мл C_5H_8 (0,022 моля) и раствор $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (2,98 г, 0,015 моля) в 4 мл CH_3OH . Реакционную смесь перемешивали при 298 К в течение 2 ч, затем выливали в 100 мл воды и фильтровали. Из фильтрата красного цвета эфиром экстрагировали заряженный комплекс железа в степени окисления (+2). Эфирный экстракт упаривали, продукт растворяли в воде и добавляли 4 мл 30%-ной H_2O_2 . Через 1 ч выпадали кристаллы фиолетового цвета. Их фильтровали и сушили. Выход нейтрального комплекса железа в степени окисления (+3) составлял 54%. $T_{пл}$ (с разл.) = 465 К. Найдено, %: С 38,73, Н 6,97, Fe 15,58. $C_{11}H_{24}B_5O_2Fe$. Вычислено, %: С 38,69, Н 7,08, Fe 16,35.

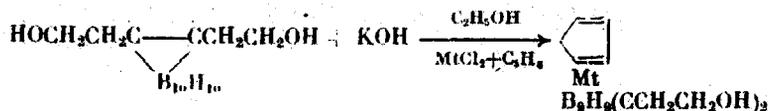
Типовая методика получения сополиэфиров. К раствору диолов в абсолютном ДХ добавляли в токе аргона расчетное количество 4-метилпиридина, а затем по каплям в растворе ДХ смесь хлорангидридов. Немедленно наблюдалось разогревание и выпадение осадка солянокислого 4-метилпиридина. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре и перемешивании в течение 1 ч, затем осаждали в метанол, фильтровали, сушили до постоянной массы в вакууме, переосаждали из ДХ в метанол, вновь сушили и проводили необходимые исследования. Выход полимера колебался от 75 до 95%.

Для понижения температуры перехода полиэфиров в анизотропное состояние использовали впервые синтезированные нами бис-(оксиэтил)дикарболлилциклопентадиенилcobальт и бис-(оксиэтил)дикарболлилциклопентадиенилжелезо. Эти соединения были получены двустадийным синтезом исходя из дилитий-*o*-карборана по следующей схеме.

Стадия 1:



Стадия 2:



Первую стадию проводили в соответствии с методикой [3], доведя выход бис-(оксиэтил)карборана до 71%. Вторую стадию — расщепление бис-(оксиэтил)-*o*-карборана и последующую координацию с ионом переходного металла осуществляли в отличие от традиционного способа получения [4] при комнатной температуре. Это позволило, не уменьшая выхода, избежать более глубокой деградации нидо-карборанового полиэдра, способной привести к образованию побочных арахио-карборанов.

Для синтеза полимеров и сополимеров использовали метод акцепторно-каталитической поликонденсации в растворе, наиболее приемлемый для синтеза карборансодержащих полимеров. Чтобы оценить вклад карборановых и металлкарборановых фрагментов в реализацию сополиэфирными ЖК-свойств, мы замещали тере- и изофталевую кислоту в известном сополиэфире [5] на *m*- и *p*-карборандикарбоновую, а метилгидрохинон — на металлкарборановый фрагмент.

Синтезированные полиэфиры и сополиэфиры, а также их некоторые свойства представлены в таблице. Как видно, полная замена мезогенного *p*-фениленового фрагмента в полимере на *p*-карборановый (опыты 1 и 2) приводит к понижению температуры перехода в ЖК-состояние на 52 К. Как и ароматический аналог, *p*-карборансодержащий сополиэфир демонстрирует нематическую текстуру расплава в поляризованном свете.

Следует отметить, что ЖК-свойства не исчезают и при полной замене остатков ароматических кислот на их карборановые аналоги. Так, полимер на основе метилгидрохинона, *m*- и *p*-карборандикарбоновых кислот и кобальткарборанового диола (опыт 3) переходит в мезоморфное состояние при 493 К. Жидкокристаллическими являются и сополиэфиры, содержащие помимо ароматических или карборановых фрагментов, ответственных за мезогенные свойства, металлокарборановые объемные фрагменты, а именно бис-(оксиэтил)дикарболлилциклопентаденилжелезо и бис-(оксиэтил)дикарболлилциклопентаденилкобальт. Эти молекулы, не будучи мезогенными, обладают сильным десимметризирующим влиянием на полимерную цепь, что резко понижает температуры плавления полимера и, соответственно, его перехода в анизотропное состояние. Полимер на основе метилгидрохинона, хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот, содержащий 5 мол. % бис-(оксиэтил)дикарболлилциклопентаденилжелеза и бис-(оксиэтил)дикарболлилциклопентаденилжелеза (опыты 3, 4), образует ЖК-расплав на 112° ниже, чем его полностью ароматический аналог. Важно, что достигается этот эффект уже при малых количествах вводимого металлокарборанового фрагмента (1,5 мол. %). При этом значительно расширяется интервал мезофазы (почти 470 К, опыт 3), вплоть до температуры разложения.

При введении бис-(оксиэтил)дикарболлилциклопентаденилжелеза (опыт 4) нематическая текстура появляется также при довольно низкой температуре, но и интервал мезофазы в этом случае относительно невелик, что связано с низкой температурой начала термодеструкции самого бис-(оксиэтил)дикарболлилциклопентаденилжелеза (~458 К). Понижение температуры перехода в анизотропное состояние наблюдалось и в случае введения в основную цепь ЖК-полиарилата остатков ферроцендикарбоновой кислоты [5], однако величина этого эффекта в нашем случае значительно больше, а количество вводимого металлоорганического фрагмента существенно меньше. При увеличении содержания металлкарборанов в

Состав и свойства карборановых и металлокарборановых полиэфиров

Опыт, №	Содержание кластерных и ароматических фрагментов в полимере, мол. %							Интервал мезофаз, К	η _{пр} , дЛ/г	Данные рентгеноструктурного анализа
	п-карборандикарбоновая кислота	м-карборандикарбоновая кислота	I	II	терефталевая кислота	изофталевая кислота	метилгидрохинон			
1	-	-	-	-	35	15	50	523-583		Кристаллический
2	35	-	-	-	-	15	50	471-513	0,25	»
3	35	15	5	-	-	-	45	493-553	0,13	»
4	-	-	5	-	40	10	45	411-609	0,09	»
5	-	-	-	15	50	-	35	Нет	0,11	Аморфный
6	-	-	-	5	35	15	45	411-458	-	Кристаллический
7	25	25	50	-	-	-	-	Нет	0,09	Аморфный
8	-	-	50	-	50	-	-	Нет	-	»

полиарилате (опыты 5 и 8) вплоть до полной замены ими метилгидроксиона ЖК-свойства исчезают, несмотря на то что температуры размягчения сополиэфиров понижаются.

Приведенные выше примеры подтверждают наше предположение о том, что *n*-карборандикарбоновая кислота, вводимая в полиэфиры, вносит свой вклад в ЖК-свойства этих полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 120.
2. Giroud-Godquin A., Maitlis P. M. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1991. V. 30. № 4. P. 375.
3. Heying T. L., Ager J. W., Jr., Clark S. L., Alexander R. P. // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. № 6, P. 1097.
4. Plešek J., Stibr B., Hermanek S. // *Synth. Inorg. and Metallorg. Chem.* 1973. V. 3. № 3. P. 291.
5. Singh P., Rauseh M. D., Lenz R. W. // *Polym. Bull.* 1989. V. 22. № 2. P. 247.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук

Поступила в редакцию
05.12.91

УДК 541.64 : 547.458.82

© 1992 г. А. А. Кузьмин, В. А. Адаева, А. В. Косточко,
В. И. Коваленко, Л. Н. Маклакова

О ЛОКАЛИЗАЦИИ ОН-ГРУПП В АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЛАСТЯХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Методом ИК-спектроскопии в сочетании с дейтерированием и обработкой водными растворами ПЭО исследована кинетика изотопного замещения ОН-групп на OD-группы в нитратах целлюлозы разной степени замещения. Установлено, что соотношение гидроксильных групп в кристаллических и аморфных областях обоих типов НЦ неодинаково. Гидроксилы в НЦ с меньшей степенью замещения распределены более однородно по сравнению с НЦ высокой степени замещения, в структуре которых содержатся локальные образования ОН-групп, расположенные в аморфных областях. Обработка НЦ водными растворами ПЭО приводит к уменьшению однородности распределения ОН-групп.

Такие физико-химические процессы, как пластификация, сорбция, гидратация нитратов целлюлозы и другие, сопровождаются изменением системы водородных связей незамещенных ОН-групп. Характер распределения ОН-групп в аморфных и кристаллических областях НЦ во многом влияет на протекание этих процессов. Существуют различные точки зрения о распределении реакционноспособных ОН-групп в аморфно-кристаллических областях НЦ. Наиболее распространенным является мнение о локальном и статистическом распределении [1, 2]. Предположение о статистическом распределении основано на том, что при нитрации целлюлозы сначала замещаются ОН-группы у шестого углеродного атома глюкозидного цикла, как наиболее подвижного, затем остальные. Локальный характер распределения этих групп может иметь место, если учесть, что нитрация целлю-