

УДК 541.64:539.2:547.461.8

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ 2,2'-БИФЛУОRENON-6,6'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ<sup>1</sup>

© 1997 г. А. В. Теньковцев, Г. Н. Химич, Г. В. Арефьев, А. В. Пуркина,  
А. И. Григорьев, А. Ю. Билибин

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.12.95 г.  
Принята в печать 08.03.96 г.

Описан синтез новых ЖК-полиэфиров с конформационно-лабильными мезогенными звеньями – остатками 2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоновой кислоты. Исследованы ЖК- и термодинамические свойства указанных полиэфиров. На основании спектральных данных предложена модель упаковки жестких фрагментов в ЖК-фазе.

### ВВЕДЕНИЕ

До конца 80-х годов критерий выбора мезогенных фрагментов при конструировании ЖК-полимеров определялись из опыта химии низкомолекулярных жидкокристаллов, причем основным критерием являлась высокая анизометрия мезогенного блока. Однако, как было показано [1, 2], это требование не обязательно для мезоморфных полиэфиров. Было установлено, что возможно существование ЖК-упорядочения и в случае полимеров, содержащих конформационно-лабильные мезогенные блоки, в которых конформация этих звеньев критически зависит от конформации полимерной цепи в целом.

Такие фрагменты вносят дополнительную гибкость в полимерную цепь, однако способны к "замораживанию" определенных конформеров при наложении слабых внешних (например, механических) или внутренних (например, жидкокристаллического) полей. Полимеры такого типа представляют несомненный интерес как с точки зрения изучения их внутримолекулярной подвижности и других особенностей конформационного поведения макромолекул, так и с точки зрения возможности влиять на свойства отдельных фрагментов макромолекулы ("замораживание" определенных конформеров). В последнем случае особый интерес представляют полимеры с развитой системой сопряжения, поскольку именно такие системы позволяют получить ряд перспективных материалов для оптоэлектроники. Анализ литературных данных показывает, что до настоящего времени этот класс ЖК-полимеров чрезвычайно

узок, причем круг исследованных объектов ограничивается производными 3,3-бифенилилена [1], 1,2-дифенилэтана [2] и 3,3'-дизамещенными производными азобензола [3].

Настоящая работа посвящена синтезу и предварительному анализу термодинамических и ЖК-свойств полимеров нового типа с конформационно-лабильной мезогенной группой, являющимися производными 2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоновой кислоты. Такая структура мезогенного звена, по нашему мнению, имеет ряд преимуществ по сравнению со структурами, описанными ранее. Во-первых, в данном случае имеется возможность вращения вокруг только одной связи C–C, что уменьшает количество возможных конформеров и облегчает трактовку экспериментальных данных. Во-вторых, отсутствует возможность конфигурационных превращений, как, например, в случае производных азобензола. И, наконец, анизометрия 2,2'-бифлуоренонового звена, по-видимому, достаточна для получения на его основе мезоморфных полиэфиров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру фазовых переходов определяли при помощи поляризационного микроскопа со столиком Бютиуса (VEB РНМК 05). Термограммы образцов полимеров получали методом ДСК на приборе DSC-20 фирмы "Mettler Toledo". Скорость сканирования при нагревании и охлаждении 10 град/мин. Время отжига 45 мин. ИК-спектры снимали на образцах в таблетках с КBr на приборах "Perkin-Elmer" (модели 580-B, IFS-88) и фурье-спектрометре фирмы "Bruker". УФ-спектры регистрировали на приборе "Specord M-40", спектры ПМР – на спектрометре "Bruker-AC 200".

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5872).

(200 МГц). Диэлектрические свойства полимеров исследовали на диэлектроспектрометре Р-7083. Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре Уббелоде в трифтторуксусной кислоте или смеси трифтторуксусной кислоты с хлороформом (5 : 2 по объему).

### 2,2'-Бифлуоренон-6,6'-дикарбоновая кислота (I)

К полифосфорной кислоте, полученной по стандартной методике из 25 мл фосфорной кислоты и 50 г оксида фосфора  $P_2O_5$ , добавляли 4.24 г (9.1 ммоля) соединения V. Смесь перемешивали при 200°C в течение 2.5 ч. Реакционную смесь охлаждали, центрифугировали, осадок промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе. Выход 3.7 г (90%).

УФ-спектр:  $\lambda_{\max} = 290$  нм.

ИК-спектр:  $\nu = 1720, 1691, 1308, 750$  см $^{-1}$ .

### 2,2'-Бифлуоренон-6,6'-дикарбонилдихлорид (II)

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали 3.7 г (8.3 ммоля) соединения I, добавляли 10 мл хлористого тионила и несколько капель ДМФА. Реакционную смесь нагревали при перемешивании 1 ч. Осадок перекристаллизовывали из кипящего *o*-дихлорбензола. Выход 1.4 г (35%).

Вычислено, %: C 69.58; H 2.5; Cl 14.67.

Найдено, %: C 69.55; H 2.49; Cl 15.44.

УФ-спектр:  $\lambda_{\max} = 287, 337, 322$  нм.

ИК-спектр:  $\nu = 1745, 1715, 1175, 779$  см $^{-1}$ .

### 2,2'',5,5'''-Тетраметил-1,1',4',1'',4'',1'''-кватерфенил (III)

В раствор реагтива Гриньяра, приготовленный по стандартной методике из 7.6 г (0.3 моля) магниевой стружки и 40 мл (0.3 моля) 1-бром-2,5-диметилбензола в 350 мл абсолютного эфира, добавляли 1 г (0.85 ммоля) бис-трифенилfosфинового комплекса дихлорида никеля, затем при перемешивании прибавляли 23.4 г (75 ммоля) 4,4'-дигромбифенила, растворенного в 80 мл бензола. Реакционную смесь нагревали 30 ч на водяной бане при перемешивании, охлаждали, выливали в смесь воды: соляная кислота = 1 : 1. Эфирный слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки объединяли, промывали последовательно 200 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 200 мл 1 N соляной кислоты и водой до нейтральной реакции промывных вод, сушили сульфатом натрия и концентрировали. Осадок промывали 150 мл метанола и пере-

кристаллизовывали из изопропанола. Выход 13 г (48%).  $T_{пл} = 128^{\circ}\text{C}$ .

Вычислено, %: C 92.77; H 7.23.

Найдено, %: C 92.71; H 7.26.

УФ-спектр:  $\lambda_{\max} = 277$  нм.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.31 (с, 6H); 2.41 (с, 6H); 7.08; 7.12; 7.17; 7.21; 7.25 (м, 6H); 7.40; 7.42; 7.68; 7.71 (AB кв, 8H).

### 1,1',4',1'',4''1'''-Кватерфенил-2,2'',5,5'''-тетракарбоновая кислота (IV)

В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещали 5.1 г (14 ммоля) соединения III и 100 мл пиридина. Смесь нагревали до кипения. В отдельной колбе при нагревании растворяли 38 г (0.24 моля) перманганата калия в 350 мл воды. Раствор перманганата калия при энергичном перемешивании добавляли по каплям к кипящей реакционной смеси. Перемешивание продолжали в течение 6 ч. Затем в реакционную смесь в течение 7 ч небольшими порциями добавляли 40 г (0.25 моля) сухого перманганата калия. Перемешивание продолжали до полного обесцвечивания реакционной смеси. Осадок отфильтровывали и промывали горячей водой. Раствор, содержащий кислоту IV, упаривали, добавляли 25 мл 5%-ной соляной кислоты, центрифугировали и промывали водой. Осадок растворяли в 100 мл 5%-ного раствора NaOH при нагревании, фильтровали и осаждали продукт добавлением 15 мл соляной кислоты. Выход 6.13 г (93%).

Вычислено, %: C 69.71; H 3.76.

Найдено, %: C 69.23; H 3.81.

УФ-спектр:  $\lambda_{\max} = 260, 287$  нм.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.60; 7.65; 7.85; 7.95 (AB кв, 8H); 7.50; 7.55; 7.83 (м, 6H).

ИК-спектр:  $\nu = 1703, 1421, 1248, 825$  см $^{-1}$ .

### 4'-Бифенилил-2-флуоренон-6,3'',6'''-трикарбоновая кислота (V)

В колбу емкостью 200 мл помещали 4.9 г (0.01 моля) кислоты IV и 100 мл серной кислоты, перемешивали на магнитной мешалке при 40°C в течение 2.5 ч. Затем реакционную смесь выливали в воду, центрифугировали, осадок промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе. Выход 4.14 г (88%).

УФ-спектр:  $\lambda_{\max} = 290$  нм.

ИК-спектр:  $\nu = 1720, 1691, 1308, 750$  см $^{-1}$ .

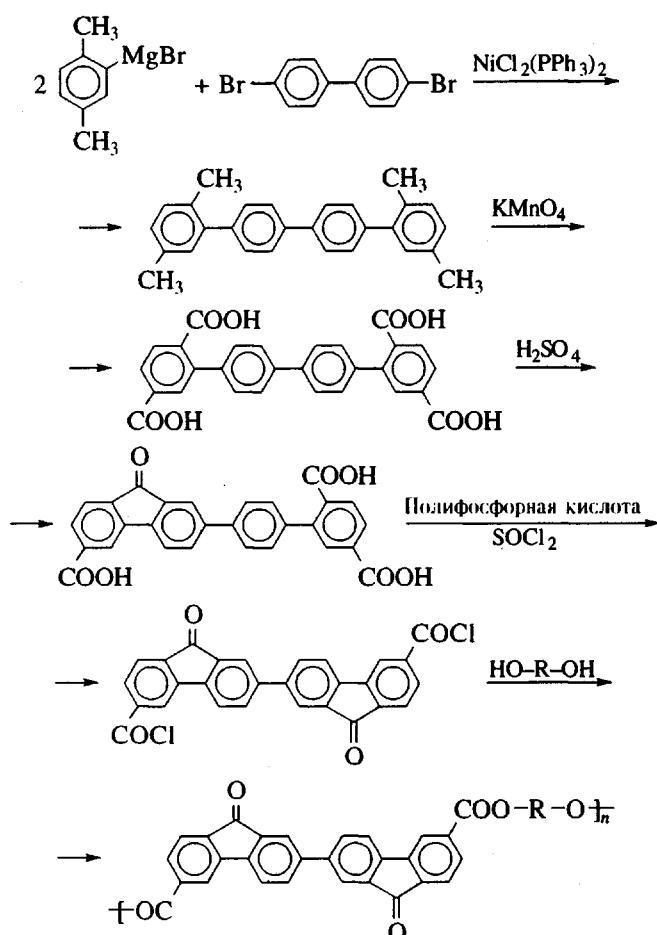
*Поли(декаметилен-2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоксилат)*

Смесь 398.8 мг (83 ммоля) 2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбонилхлорида, 143.8 мл (83 ммоля) декаметиленгликоля и 3 мл 1-хлорнафталина продували в течение 15 мин аргоном и затем, не прекращая ток аргона, помещали в нагретую до 200°C баню с теплоносителем. Смесь выдерживали при указанной температуре в течение 2 ч и выделяли полимер осаждением в 50 мл октана. Для удаления растворителя полимер промывали гексаном в аппарате Сокслета в течение 5 ч и сушили. Выход 460 мг (96%).

$[\eta] = 0.55$  дL/g ( $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ , 3 : 2);  $T_{\text{пл}} = 265^\circ\text{C}$  (твердое тело—жидкий кристалл) и  $>360^\circ\text{C}$  (жидкий кристалл—изотропный расплав). Остальные полимеры синтезировали аналогичным образом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез 2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоновой кислоты (I) и ее дихлорангидрида (II), использованного в качестве мономера, осуществляли по схеме



2,2'',5,5'''-тетраметил-*n*-кватерфенил (III) получали по модифицированной реакции Вюрца—Гриньара [4] с использованием в качестве катализатора

ра бис-трифенилфосфинового комплекса хлорида никеля. Наибольший выход целевого продукта наблюдался при увеличении количества катализатора в 1.5 раза по сравнению с предложенным в оригинальной методике и проведении реакции в системе бензол—эфир (1 : 9). Окисление 2,2'',5,5'''-тетраметил-*n*-кватерфенила щелочным раствором  $\text{KMnO}_4$  в системе растворителей вода—пиридин дает с количественным выходом соответствующую тетракарбоновую кислоту (IV). Попытки провести циклизацию данного соединения непосредственно в 2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоновую кислоту при действии различных конденсирующих агентов не были успешными. В связи с этим циклизацию проводили в две стадии. Замыкание первого флуоренонового цикла осуществляли путем нагревания в серной кислоте ( $40^\circ\text{C}$ , 1 ч), после выделенную кетотрикарбоновую кислоту (V) циклизовали нагреванием в полифосфорной кислоте ( $200^\circ\text{C}$ , 2.5 ч). Вследствие крайне низкой растворимости, полученный продукт без дополнительной очистки превращали в дихлорангидрид действием хлористого тионила в присутствии ДМФА.

Для синтеза полимеров выбрали способ высокотемпературной безакцепторной поликонденсации в растворе, позволяющий вводить в реакцию малорастворимые в инертных растворителях мономеры и хорошо зарекомендовавший себя при синтезе алкиленароматических ЖК-полиэфиров [5]. В качестве сомономеров использовали алифатические и оксиалифатические диолы с числом атомов от 10 до 70 (таблица).

По данным поляризационно-оптической микроскопии все полимеры, кроме поли(ПЭГ 1000-2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоксилата), способны к образованию ЖК-расплавов.

Температуру фазовых переходов определяли методами поляризационно-оптической микроскопии и ДСК. При этом отмечено хорошее совпадение результатов, полученных обоими методами для всех полимеров.

Удовлетворительное совпадение результатов определения интервала существования ЖК-фазы методами поляризационно-оптической микроскопии, ДСК и диэлектроспектроскопии позволяет утверждать, что определение температур фазовых переходов полимеров проведено корректно.

Значительная величина теплоты переходов в ЖК-расплав всех исследованных полимеров по сравнению, например, с полимерами на основе 4,4-(терефталоидиокси)дibenзойной кислоты [5] указывает на выраженную тенденцию к кристаллизации у полимеров, содержащих 2,2'-бифлуореноновые фрагменты. Подтверждением факта образования кристаллической структуры является также наличие значительного числа рефлексов на дифрактограммах образцов, находящихся в

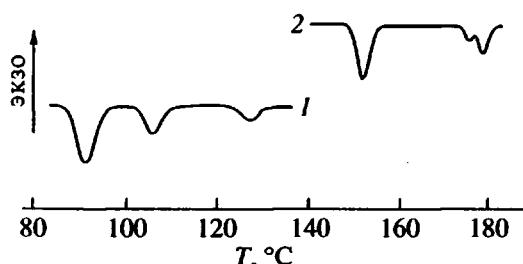


Рис. 1. Термограммы поли(ПЭГ 600-2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоксилата) (1) и поли(ПЭГ 300-2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоксилата) (2).

твердом состоянии. Так, в случае полиэфира, содержащего в качестве гибкого фрагмента полидисперсный остаток ПЭГ 400 при комнатной температуре наблюдаются рефлексы с  $d = 28.7; 9.8; 6.3; 4.9; 3.6; 3.4; 3.2 \text{ \AA}$ , значительная часть которых ( $d = 6.4; 4.6; 3.7; 3.2 \text{ \AA}$ ) сохраняется в анизотропном расплаве. Анализ текстур ЖК-расплавов синтезированных полимеров также показывает, что эти полимеры обладают выраженной склонностью к образованию смектических структур.

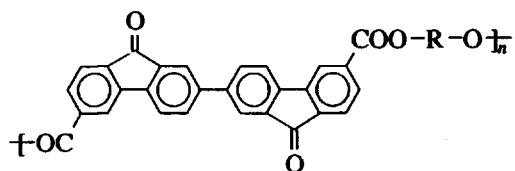
Кроме того, следует отметить наличие на термограммах неразрешенного максимума (плеча) перед пиком изотропизации у полимеров на основе олигоалкиленгликолов с  $M = 300$  и  $400$  (рис. 1). Это может быть интерпретировано либо как двухфазная область, возникающая вследствие полидисперсности образца, либо как переход внутри ЖК-фазы. В пользу последнего свидетельствует наличие трех фазовых переходов у полиэфира

на основе ПЭГ 600. Центральный пик на термограмме ПЭГ 600 (рис. 1) может быть отнесен к переходу между различными типами мезофаз.

Дополнительные исследования указанных полимеров были проведены методом диэлектроспектроскопии. Этот метод проявляет высокую чувствительность при исследовании полимеров, макромолекулы которых включают полярные группы (в частности, COO), способные переориентироваться под действием внешнего электрического поля, и, как было показано [6], позволяет легко идентифицировать фазовые переходы типа кристалл–жидкий кристалл–изотропная жидкость.

Изучение диэлектрических свойств полимеров на основе 2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоновой кислоты в области высоких температур, т.е. в условиях "размораживания" движения крупных кинетических единиц, участвующих в формировании ЖК-фазы, показывает, что в температурном интервале 140–300°C кривые  $\text{tg } \delta(T)$ , а также  $C(T)$  ( $C$  – электроемкость образца, связанная с диэлектрической проницаемостью:  $C = \epsilon' S / 4\pi h$ , где  $S$  – площадь,  $h$  – толщина образца) имеют особенности, свидетельствующие о структурных изменениях. Например, для образца поли(тетраэтиленгликоль-2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоксилата), подвергнутого отжигу при 140°C в течение 30 мин, характер зависимости электроемкости от температуры позволяет предположить, что структурные изменения происходят при 240 и 270°C, которые можно рассматривать как границы интервала мезофазы (рис. 2).

#### Свойства полиэфиров на основе 2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоновой кислоты



R	$[\eta]$ , дл/г	$T_{\text{пп.}}$ , °C	$\Delta H_{\text{пп.}}$ , Дж/г	$T_{\text{из.}}$ , °C	$\Delta H_{\text{из.}}$ , Дж/г
$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2$	0.21	270*	5.8	289	1.0
$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2$	0.26	240*	6.5	268	1.3
$(\text{CH}_2)_{10}$	0.55	266	18	>360	
ПЭГ 300	0.21	152	4.4	179	2.1
ПЭГ 400	0.26	153	7.3	175	0.8
ПЭГ 600	0.34	90 108	5.4 4.5	127	1.4
ПЭГ 1000	0.54	76	10.6		

\* Температура текучести, определенная методом поляризационно-оптической микроскопии.

\*\* Определена методом диэлектроспектроскопии.

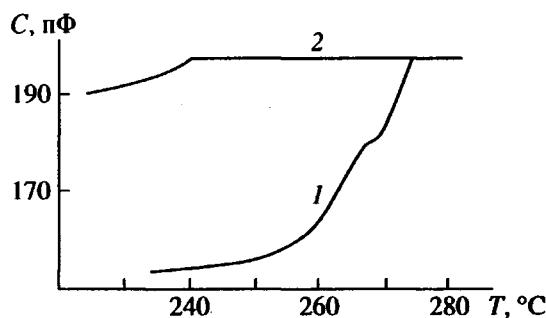


Рис. 2. Зависимость электроемкости от температуры поли(тетраэтиленгликоль-2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоксилата). 1 – нагревание, 2 – охлаждение.

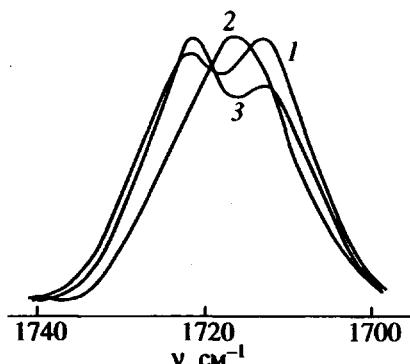


Рис. 3. ИК-спектры поли(ПЭГ 300-2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоксилата).  $T = 20$  (1),  $165$  (2) и  $240^{\circ}\text{C}$  (3).

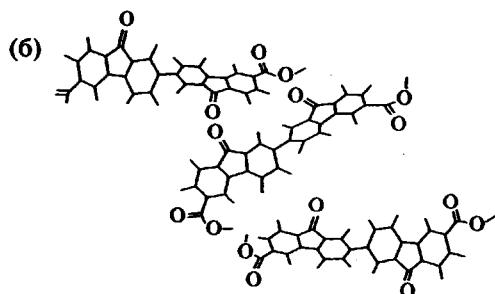
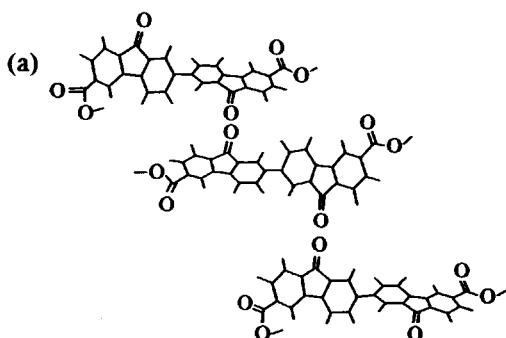


Рис. 4. Вероятное взаимное расположение ароматических звеньев в ЖК- (а) и в изотропной фазе (б).

Возможные конформационные переходы в мезогенном фрагменте, сопровождающие фазовые переходы кристалл–жидкий кристалл–изотропная жидкость, исследовали методом ИК-спектроскопии. Изучали изменения спектра в поли(ПЭГ 300-2,2'-бифлуоренон-6,6'-дикарбоксилате) в интервале  $20$ – $250^{\circ}\text{C}$ , охватывающем, согласно данным ДСК и поляризационной микроскопии, переходы из кристаллической в ЖК-фазу и изотропную жидкость.

В спектре образца (рис. 3), полученного из ЖК-расплава, при комнатной температуре наблюдается одна полоса в области валентных колебаний групп  $\text{C}=\text{O}$  при  $1717\text{ cm}^{-1}$ . В то же время, в спектре таблетки с КВг, приготовленной из исходного образца, имеются две полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  с частотами, одна из которых обусловлена колебаниями  $\text{C}=\text{O}$  бифенильных фрагментов, а вторая – колебаниями групп  $\text{C}=\text{O}$ , примыкающих к ПЭГ-развязке. При прогревании образца, полученного из ЖК-расплава, значительно падает интенсивность полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $180^{\circ}\text{C}$ , соответствующей, по данным ДСК и поляризационной микроскопии, переходу в изотропную жидкость; она заметно уширяется и появляется асимметрия контура, что продолжается при дальнейшем повышении температуры. Использование методики деконволюции, позволяющей увеличить спектральное раз-

решение, дало возможность выделить вторую компоненту в поглощении  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $180^{\circ}\text{C}$ , интенсивность которой растет по мере повышения температуры, и спектр расплава при  $240^{\circ}\text{C}$  становится практически подобным спектру этого полимера в таблетке при комнатной температуре. Охлаждение расплава до комнатной температуры способствует восстановлению спектральной картины: одна симметричная узкая полоса  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . Следует отметить, что быстрое охлаждение образца из расплава при  $290^{\circ}\text{C}$  (практически изотропного) приводит к появлению в спектре при комнатной температуре двух полос в области валентных колебаний групп  $\text{C}=\text{O}$ . Это может свидетельствовать об отличии конформации в случае ЖК- и изотропного расплавов.

Наблюдаемые спектральные температурно-фазовые изменения, вероятно, можно объяснить конформационными изменениями при плавлении жидкого кристалла, когда преимущественное *транс*-расположение групп  $\text{C}=\text{O}$  в бифенильном фрагменте нарушается (рис. 4).

Согласно модели, можно предположить, что в изотропной фазе присутствуют две конформации с *транс*- и *цис*-расположением групп  $\text{C}=\text{O}$ . Такое объяснение основано на том, что колебание  $\text{C}=\text{O}$  при *транс*-расположении групп  $\text{C}=\text{O}$  не активно в ИК-спектре из-за компенсационных взаимодей-

ствий при антипараллельной укладке мезогенных фрагментов цепей в кристаллическом и ЖК-состояниях. Нарушение такой укладки в изотропной фазе приводит к отсутствию компенсаций момента перехода рассматриваемого колебания и активизации его в ИК-спектре.

Таким образом, в результате работы синтезированы ЖК-полимеры с мезогенным звеном нетрадиционной структуры – 2,2'-бифлуореноновой группировкой, включенной в цепь в положениях 6,6'. Такой способ включения ее в цепь обеспечивает зависимость взаимного расположения флуореноновых звеньев от общей конформации полимерной цепи. Полученные результаты свидетельствуют о том, что существование полимера в анизотропной фазе сильно влияет на структуру, в частности на конформацию отдельных фрагментов, приводя к необычному изменению спект-

ральных характеристик бихромофорной группы при изменении фазового состояния полиэфиров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bilibin A.Yu., Tenkovtsev A.V., Piraner O.N. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 11. S. 3013.
2. Percec V., Yourd R. // Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 1. P. 229.
3. Tenkovtsev A.V., Piraner O.N., Bilibin A.Yu. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 6. S. 1275.
4. Tomao K., Kohei Y.K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. V. 49. P. 1958.
5. Bilibin A.Yu., Tenkovtsev A.V., Piraner O.N., Pashkovsky E.E., Skhorohodov S.S. // Makromol. Chem. 1985. B. 186. № 8. S. 1575.
6. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1506.

## Liquid Crystalline Polyesters Based on 2,2'-Bifluorenone-6,6'-Dicarboxylic Acid

A. V. Ten'kovtsev, G. N. Khimich, G. V. Aref'eva,  
A. V. Purkina, A. I. Grigor'ev, and A. Yu. Bilibin

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—The synthesis of new LC polyesters with conformationally labile mesogenic units, viz., residues of 2,2'-bifluorenone-6,6'-dicarboxylic acid, was described. LC and thermodynamic properties of the synthesized polyesters were studied. A model describing the arrangement of rigid fragments in the LC phase was suggested.