

УДК 541.64:539.199

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ С НОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ¹

© 1997 г. К. В. Шатаев, А. В. Теньковцев, И. Г. Иванова, С. Н. Окунева, А. Ю. Билибин

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

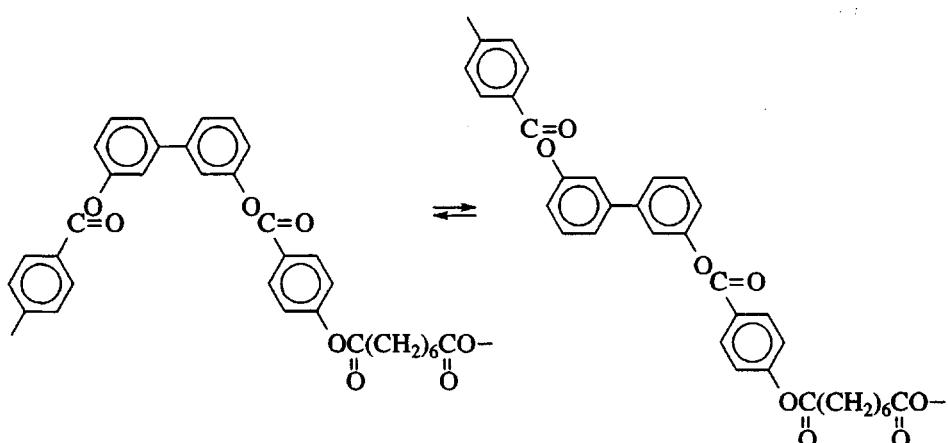
Поступила в редакцию 03.04.96 г.
Принята в печать 03.06.96 г.

Синтезированы ЖК-полимеры нового типа, отличающиеся тангенциальным по отношению к основной цепи расположением мезогенного звена, и исследована их структура. В качестве мезогенного звена использованы 4,4"-дизамещенные производные кватерфенила, включенные в цепь в положениях 2',2". Обнаружено, что исходные 2',3"-диокси-*n*-кватерфенилы проявляют ЖК-свойства в отличие от их диметоксипредшественников. Полимеры охарактеризованы и изучены методами вискозиметрии, поляризационной оптической микроскопии, ДСК, диэлектроспектроскопии. Показано, что мезогенная способность кватерфениленовой группы в данном случае ниже, чем при традиционном включении мезогена в цепь.

ВВЕДЕНИЕ

Со времени появления первых работ по синтезу ЖК-полимеров с мезогенными группами в основных [1] и боковых цепях [2] было создано большое количество новых ЖК-полимеров с латеральными [3], крестообразными [4], гребнеобразными [5] и другими типами мезогенных звеньев.

В работе [6] описан подход к созданию полимеров с мезогенными группами на основе 3,3'-диоксибифенила, способными к конформационному изомеризму. Анизометрия мезогенной группы в этом случае реализовалась в 3,5'-конформации бифениленового звена и была обусловлена наличием 4-оксибензоатных групп в этих положениях:



В настоящей работе идея конструирования ЖК-полимеров на основе 3,3'-бифениленового звена развивается с другой позиции. Увеличение анизометрии, необходимое для реализации ЖК-состояния, достигается не за счет введения *пара*-ароматических группировок в 3,3'-положения, а путем удлинения бифениленового звена присоединени-

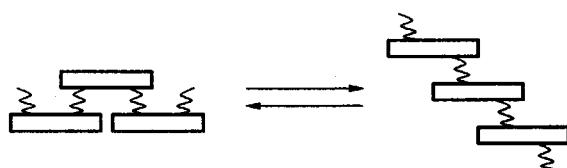
ем *пара*-ароматических групп в 4,4'-положениях. Такие группы в принципе могут быть сформированы как "наращиванием" бифениленового звена за счет введения фенильных циклов в 4,4'-положения (в таком случае получаются производные *n*-кватерфенила), так и введением групп, увеличивающих анизометрию, через мостиковые связи, обычно используемые в конструировании жидких кристаллов. Формирование полимерной цепи в этом случае достигается реакцией функциональных групп, находящихся в 3,3'-положениях

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 93-03-5872 и 94-03-08230).

исходного бифенила, с функциональными группами других мономеров.

Сконструированные таким образом макромолекулы представляют собой новый тип потенциально ЖК-полимеров с необычной молекулярной архитектурой.

Особенность ее заключается в том, что мезогенное, в частном случае кватерфениленовое, звено может принимать различное положение по отношению к основной цепи. В случае свернутой конформации макромолекулы мезогенное звено расположено квазилатерально (тангенциально), а вытянутая конформация приводит к “секущему” расположению жесткого фрагмента по отношению к основной цепи:



У полимеров данного типа могут проявляться необычные ЖК-свойства в зависимости от конформации цепи. Кроме того, существует возможность модификации концевых групп мезогенных звеньев.

Цель настоящей работы – синтез полимеров, цепи которых включают кватерфениленовые звенья, в положении 2', 3", а также изучение возможности проявления этими полимерами мезоморфизма.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили полимеры трех типов, в которых 2',3"-кватерфениленовое звено соединено сложноэфирной связью либо с ароматическим (терефталатным) фрагментом, либо с алкиленароматическим (4,4'-(субериолдиокси)дibenзоатным) фрагментом, либо со звеном алифатической (субериновой) кислоты.

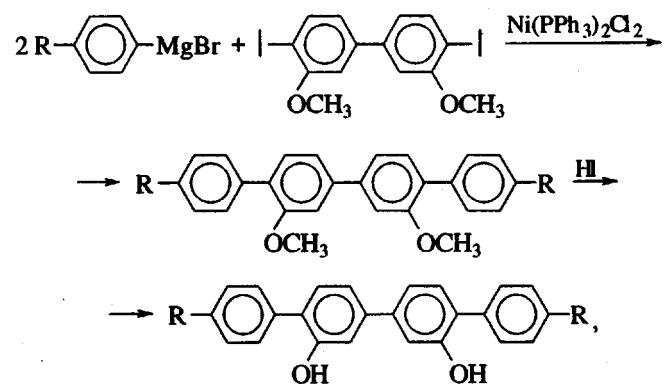
Как известно [7], незамещенный *n*-кватерфенил не проявляет мезогенных свойств (температура плавления $T_{пп} = 320^\circ\text{C}$), однако введение в него заместителей в 4,4"-положениях приводит к появлению ЖК-свойств. Например, для 4,4"-диэтил-*n*-кватерфенила $T_{пп} = 337^\circ\text{C}$, температура изотропизации $T_{из} = 370^\circ\text{C}$ [8] (по лит. данным [9] $T_{пп} = 339^\circ\text{C}$). Мезоморфизм полимеров с кватерфениленовым мезогенным звеном до настоящего времени исследован недостаточно, хотя известно [10], что при введении 4-(*R*)-(2-метилбутилокси)-4"-октилокси-*n*-кватерфенила в различных положениях в боковую цепь поли-6-гидроксигексилакрилата полимеры проявляли мезоморфные свойства.

Полимер на основе 3,3'-диоксибифенила и ароматического сомономера (терефталоилхлорида) не проявляет ЖК-свойств [11]. Введение в 4,4'-положения 3,3'-диоксибифенила фенильных ядер может двояким образом повлиять на способность этого полимера к мезоморфизму. Во-первых, трансформация бифенила в жесткое кватерфениленовое звено увеличивает анизометрию мезогенной группы и должна повышать способность полимера к реализации ЖК-состояния. С другой стороны, введенные фенильные группы можно рассматривать как боковые заместители в гибкой цепи поли-3,3'-бифенилентерефталата, которые должны снижать мезоморфогенную способность полимера. Можно предположить, что свойства реального полимера будут определяться тем, какая из этих тенденций окажется доминирующей.

Полимеры на основе 3,3'-диоксибифенила и алкиленароматических фрагментов являются жидкокристаллическими [6], причем в мезоморфном состоянии 3,3'-бифенилен находится в псевдо-*s-trans*-конформации. Это, вероятно, связано с эффектом внутреннего ЖК-поля, вынуждающего ароматический блок принимать наиболее термодинамически выгодную вытянутую форму. Очевидно, такое конформационное превращение может существовать и в полимерах с тангенциальным типом мезогенного звена. Наличие боковых фенильных заместителей в этом случае может привести к исчезновению мезоморфных свойств вследствие уменьшения анизометрии макромолекулы или к мезофазе дискотического типа.

В полимерах на основе гибких алифатических звеньев 2',3"-кватерфениленовый фрагмент будет, по-видимому, играть роль мезогенного звена по аналогии с полиэфиром на основе 4,4"-кватерфенилена.

Общая схема синтеза мономеров представлена ниже



где $R = H, CH_3, C_2H_5$.

Для получения 4,4"-диалкилзамещенных 2',3"-диметил- и 2',3"-диметокси-*n*-кватерфенилов использовалась модифицированная реакция Вюрца-Гриньяра, применявшаяся ранее для синтеза несимметричных биарилов [12]. Известно, что эта

Таблица 1. Влияние некоторых параметров на выход *n*-кватерфенила

Галоген в 4,4'-дигалогенбифениле	Количество катализатора, ммоль/моль	Состав растворителя (диэтиловый эфир : бензол)	Выход, %
Cl	0.025	9 : 1	5
Br	0.025	9 : 1	40
I	0.025	9 : 1	58
I	0.100	9 : 1	88
I	0.200	9 : 1	90
I	0.025	8 : 2	78
I	0.025	10 : 0	5

Таблица 2. Температуры фазовых переходов производных *n*-кватерфенила

Производные <i>n</i> -кватерфенила	$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{из.}}, ^{\circ}\text{C}$
2',3"-Диметокси- <i>n</i> -кватерфенил	182	—
4,4"-Диметил-2',3"-диметокси- <i>n</i> -кватерфенил	174	—
4,4"-Диэтил-2',3"-диметокси- <i>n</i> -кватерфенил	142	—
2',3"-Диокси- <i>n</i> -кватерфенил	236	—
4,4"-Диметил-2',3"-диокси- <i>n</i> -кватерфенил	200	313
4,4"-Диэтил-2',3"-диокси- <i>n</i> -кватерфенил	161	281

реакция катализируется трифенилfosфинными комплексами Ni(II) и позволяет достигать достаточно высоких выходов желаемых продуктов. Использование 4,4'-дигалогенбифенилов как исходных соединений имеет некоторые особенности, в связи с чем синтетическая процедура была исследована на примере модельного соединения — *n*-кватерфенила.

Влияние некоторых факторов на выход *n*-кватерфенила показано в табл. 1.

Интересно отметить, что выход конечных продуктов зависит от количества бензола, применяемого как сорасторитель для диэтилового эфира. Эта особенность связана, по-видимому, с улучшением координации промежуточного никелевого комплекса с реагентом Гриньяра при уменьшении полярности растворителя.

При синтезе 4,4"-дизамещенных 2',3"-диметил и 2',3"-диметокси-*n*-кватерфенилов вследствие затрудненного подхода реагента Гриньяра к 4,4'-диод-3,3'-диметил и 3,3'-диметоксибифенилу, выход продуктов был ниже и составлял около 40%.

Попытки получить дихлорангидрид 2',3"-*n*-кватерфенил дикарбоновой кислоты оказались безу-

спешными, поскольку данное соединение имело выраженную склонность к циклизации с образованием производных флуоренона. С другой стороны, как было показано, производные 2',3"-диокси-*n*-кватерфенила могут быть легко получены в соответствии со стандартными синтетическими методами, что позволяет ввести ряд заместителей в 4,4"-положения ароматической системы.

Их характеристики, а также свойства исходных 4,4"-дизамещенных 2',3"-диметокси-*n*-кватерфенилов представлены в табл. 2.

Интересно отметить, что 4,4"-диметил и 4,4"-диэтил-2',3"-диокси-*n*-кватерфенилы при плавлении образуют мезофазу нематического типа в отличие от 4,4"-дизамещенных 2',3"-диметокси-*n*-кватерфенилов, которые не способны к мезоморфизму. Такое поведение связано, по-видимому, с возникновением межмолекулярных водородных связей, способствующих упорядочению кватерфениленовых звеньев. При этом температуры фазовых переходов 4,4"-диэтил-2',3"-диокси-*n*-кватерфенила оказались ниже, а интервал существования мезофазы шире, чем у 4,4"-диэтил-*n*-кватерфенила.

Полиэфиры синтезировали методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации. В качестве ароматического, алифатического и алкиленароматического сомономеров использовали соответственно терефталоилхлорид, субероилхлорид и 4,4'-(субероилдиокси)дibenзоилхлорид. Это позволило синтезировать полиэфиры, различающиеся между собой конструкцией макромолекул и жесткостью их цепей.

Некоторые свойства синтезированных полимеров приведены в табл. 3.

Влияние ММ на температуру фазовых переходов было исследовано на примере поли-4,4"-диметил-2',3"-*n*-кватерфенилен-4,4'-(субероилдиокси)дibenзоата. Как видно из рис. 1, температура плавления полимера зависит от его характеристической вязкости только до $[\eta] = 0.20 \text{ дл/г}$.

Все синтезированные полимеры были исследованы методами поляризационной оптической микроскопии, ДСК, дипольспектроскопии и РСА.

Полиэфиры на основе 4,4"-алкилзамещенных 2',3"-диокси-*n*-кватерфенилов и алифатических дикарбоновых кислот, по данным поляризационной оптической микроскопии, образуют мезофазу с шириной интервала 10–15°C (табл. 3). При этом в нативных образцах существуют жидкокристаллическая и изотропная фазы во всем интервале существования анизотропного расплава. Узкий интервал ЖК-состояния у полимеров этого типа подтверждается данными ДСК. Например, как видно из рис. 2, на термограмме нативного образца (кривая 1) поли-4,4"-диметил-2',3"-*n*-кватерфениленсуберата имеется неразрешенный пик при температуре около 130°C. Отжиг образца

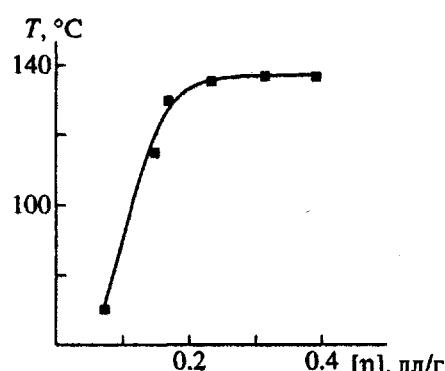


Рис. 1. Зависимость температуры текучести T образцов поли-4,4"-диметил-2',3"-*n*-кватерфенилен-4,4'-(субероилдиокси)дibenзоата от их характеристической вязкости.

при 115 $^{\circ}\text{C}$ приводит к появлению характерного пика с максимумом при 130 $^{\circ}\text{C}$ и плечом при 140 $^{\circ}\text{C}$ (кривая 2). Отжиг при 130 $^{\circ}\text{C}$ позволяет выделить плечо в виде самостоятельного пика, соответствующего переходу между ЖК- и изотропной фазами (кривая 3).

В данных диэлектроспектроскопии для этого же полимера проявляется четкий релаксационный дипольный процесс (рис. 3). Высокое значение активационной энергии (380 кДж/моль) поз-

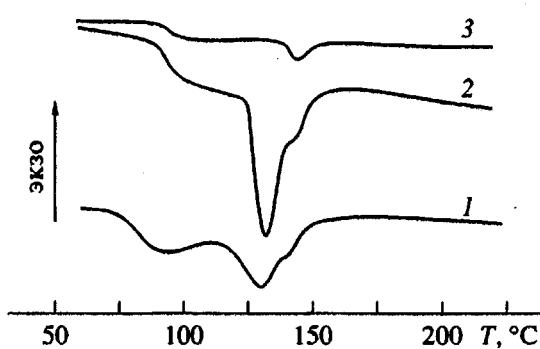


Рис. 2. Термограммы образцов поли-4,4"-диметил-2',3"-*n*-кватерфениленсубероата: 1 – нативный образец, 2, 3 – образец, отожженный в течение 45 мин при 115 и 130 $^{\circ}\text{C}$.

воляет предположить, что этот релаксационный процесс связан с переходом через температуру стеклования, т.е. является α -переходом. Температура стеклования $T_c \approx 85$ $^{\circ}\text{C}$. Помимо релаксационного α -перехода в образце при первом нагревании зарегистрирован структурный переход при 130 $^{\circ}\text{C}$. Кроме этого, вблизи 145 $^{\circ}\text{C}$ имеется перегиб зависимости $\text{tg} \delta(T)$, который указывает на структурный переход, связанный с изменением упорядоченности. Подобное явление наблюдалось

Таблица 3. Свойства полимеров $\left[\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R} \right]_n$

X	R	$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{из.}}, ^{\circ}\text{C}$	$[\eta], \text{дл/г}$
	H	260	–	Нерастворим
-OC(CH ₂) ₆ CO-	H	180	–	0.41
-(CH ₂) ₆ -	H	95	117	0.37
	CH ₃	243	–	0.22
-OC(CH ₂) ₆ CO-	CH ₃	170	–	0.40
-(CH ₂) ₆ -	CH ₃	130	140	0.38
	C ₂ H ₅	210	–	0.23
-OC(CH ₂) ₆ CO-	C ₂ H ₅	130	–	0.43
-(CH ₂) ₆ -	C ₂ H ₅	104	125	0.25

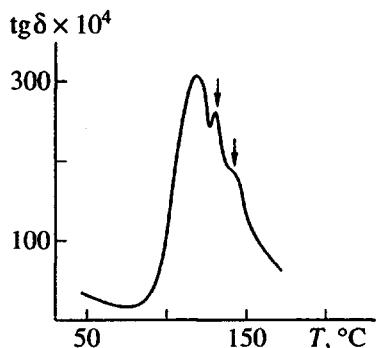


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь поли-4,4"-диметил-2',3"-*n*-кватерфениленсубероата при частоте 100 кГц. Стрелками обозначены структурные переходы.

ранее для некоторых термопрочных полиэфиров с конформационно-лабильными мезогенными фрагментами [13]. В связи с этим можно предположить, что данный структурный переход связан с особенностями мезоморфизма в полимере, однако подтвердить это с помощью метода рентгеновской дифракции не удалось. Более вероятной причиной таких изменений может быть переход из кристаллической в ЖК- и изотропную фазу.

Наличие ярко выраженного релаксационного процесса, связанного с переходом через температуру стеклования, означает, что исследуемый полимер содержит значительную долю аморфной фазы.

Полученные результаты показывают, что полиэфиры на основе 4,4"-диалкилзамещенных 2',3"-диокси-*n*-кватерфенилов и алифатических дикарбоновых кислот можно рассматривать как полиэфиры с кватерфенильным жестким мезогенным звеном, тангенциальном включенным в полимерную цепь. При этом анизометрия остатка кватерфенила оказывается достаточной для образования мезофазы; последнее происходит несмотря на то, что тангенциальное включение мезогенного звена в полимерную цепь не способствует упорядочению.

В случае полимеров на основе 2',3"-диокси-*n*-кватерфенилов и алкиленароматических сомономеров методами поляризационной оптической микроскопии и ДСК регистрируется только переход в изотропный расплав. Данные диэлектроспектр скопии для поли-4,4"-диметил-2',3"-*n*-кватерфенилен-4,4'-(субероилдиокси)дibenзоата также показывают наличие структурного перехода вблизи 140°C , который можно связать с процессом плавления полимера.

Отсутствие ЖК-состояния для этого типа полиэфиров позволяет рассматривать крайние фенильные звенья кватерфенила как боковые заместите-

ли в цепи поли-3,3'-бифенилен-4,4'-(субероилдиокси)дibenзоата. При этом симметрия ароматического блока оказывается недостаточной для реализации ЖК-упорядочения дискотического типа.

Полимеры третьего типа (полностью ароматические), по данным поляризационной оптической микроскопии и ДСК также не являются жидкокристаллическими. Характер кривых диэлектрического поглощения для поли-2',3"-*n*-кватерфенилентерефталата отличается в области максимумов $\text{tg } \delta$ от типичного для α -перехода наличием перегиба, температурное положение которого не зависит от частоты (около 270°C). Это может быть обусловлено взаимоперекрыванием областей максимумов диэлектрических потерь, соответствующих релаксационному α -процессу и переходу, связанному с изменением структуры полимера. В данном случае таким изменением является плавление кристаллической фазы полиэфира.

Как и в случае полимеров с алкиленароматическими развязками, отсутствие ЖК-состояния связано, по-видимому, с уменьшением общей анизометрии полимерной цепи при введении боковых фенильных заместителей в цепь поли-3,3'-бифенилентерефталата при переходе от бифенила к кватерфенилу.

На рентгенограмме поли-4,4"-диметил-2',3"-*n*-кватерфениленсубероата при 20°C имеются рефлексы с межплоскостными расстояниями $d = 8.85; 6.03; 4.68; 4.10; 3.56 \text{ \AA}$, преобразующиеся в диффузное гало при 130°C , что указывает на достаточно высокое упорядочение кристаллической части полимера.

В отличие от этого на рентгенограмме нативного образца поли-4,4"-диметил-2',3"-кватерфенилен-4,4'-(субероилдиокси)дibenзоата есть только один сильно размытый рефлекс при 4.8 \AA , что связано с низкой кристалличностью и разупорядочением ароматических блоков.

На рентгенограмме поли-4,4"-диметил-2',3"-*n*-кватерфенилентерефталата присутствуют размытые рефлексы с межплоскостными расстояниями $d = 13.6; 6.6; 4.4 \text{ \AA}$, что свидетельствует о сильно дефектной кристаллической структуре с кристалличностью лежащей между соответствующими величинами для полимеров с алифатическими и алкиленароматическими развязками.

Таким образом, нами синтезированы полимеры с мезогенными фрагментами нетрадиционной структуры – звеньями 4,4"-дизамещенных *n*-кватерфенилов, включенными в цепь в положениях 2',3". Полученные результаты свидетельствуют о том, что при таком расположении фрагменты кватерфенила играют роль мезогенного звена только при использовании гибких развязок. Полимеры на основе ароматических и алкиленароматических сомономеров следует рассматривать как диарилзамещенные поли-3,3'-бифениленарилаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрические исследования (измерения $\operatorname{tg} \delta$ – тангенса угла диэлектрических потерь) проводили при частоте 100 Гц–100 кГц в интервале температур 20–270°C. Образцами для измерений служили пленки толщиной 40–50 мкм, диаметром 10 мм, приготовленные прессованием при минимально возможной для этого температуре с последующим медленным (со скоростью около 1 град/мин) охлаждением. Образцы имели припрессованные титановые электроды. Все диэлектрические измерения проводили в герметичных ячейках в атмосфере осущенного воздуха. Использовали мост переменного тока Р5083.

Рентгеновское рассеяние в полимерах исследовали, применяя $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) и Ni-фильтры. Использовали высоковольтный источник питания ВИП-2-50-60, рентгеновскую приставку ПРФ-1 и рентгеновскую камеру URK-3.

Температуру фазовых переходов определяли при помощи поляризационного микроскопа со столиком Бютиуса ("Nagema" VEB PHMK 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 минут.

Спектры ПМР снимали на спектрометре "Varian-AC 200" (200 МГц).

Характеристическую вязкость измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде в хлороформе или в смеси хлороформа с трифтогексусной кислотой (5 : 1 по объему).

Синтез 2',3"-диметокси-*n*-кватерфенила. Раствор фенилмагнийбромида, полученный из 15.7 г (0.1 моля) бромбензола и 2.6 г (0.11 моля) магния в 100 мл диэтилового эфира добавляли к раствору 14 г (0.03 моля) 4,4'-диод-3,3'-диметоксибифенила и 0.3 г (0.0005 моля) $\text{Ni}[\text{PPh}_3]_2\text{Cl}_2$ в 150 мл диэтилового эфира и 50 мл бензола и кипятили в течение 30 ч. Затем в реакционную смесь добавляли 40 мл соляной кислоты и 200 г льда, органический слой отделяли, водный – экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки объединяли и промывали последовательно водой, раствором соды и снова водой и высушивали над безводным CaCl_2 . Растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из этилацетата. Выход составлял 4.8 г (43.7%). $T_{\text{пл}} = 182^\circ\text{C}$ (по лит. данным [14]) $T_{\text{пл}} = 184^\circ\text{C}$.

Вычислено, %: C 85.22; H 6.05.

Найдено, %: C 85.10; H 6.12.

ЯМР $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 4.0$ (с, 6Н), 7.45 м. д. (м, 16Н).

УФ-спектр (гексан): $\lambda_{\text{max}} = 282.314 \text{ нм}$.

4,4"-Диметил- и 4,4"-диэтил-2',3"-диметокси-*n*-кватерфенилы получали аналогично.

4,4"-Диметил-2',3"-диметокси-*n*-кватерфенил. Выход 45.3%, $T_{\text{пл}} = 174^\circ\text{C}$.

Вычислено, %: C 85.25; H 6.64.

Найдено, %: C 85.35; H 6.58.

ЯМР $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.45$ (с, 6Н), 3.95 (с, 6Н), 7.40 м. д. (м, 14Н).

УФ-спектр (гексан): $\lambda_{\text{max}} = 280.315 \text{ нм}$.

4,4"-Диэтил-2',3"-диметокси-*n*-кватерфенил. Выход 43.6%, $T_{\text{пл}} = 142^\circ\text{C}$.

Вычислено, %: C 85.27; H 7.16.

Найдено, %: C 85.20; H 7.25.

ЯМР $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.40$ (т, 6Н), 2.75 (кв, 4Н), 3.95 (с, 6Н), 7.45 м. д. (м, 14Н).

УФ-спектр (гексан): $\lambda_{\text{max}} = 280.314 \text{ нм}$.

Синтез 2',3"-диокси-*n*-кватерфенила. Для удаления защитных метильных групп 3.6 г (0.01 моля) 2',3"-диметокси-*n*-кватерфенила кипятили в 48%-ной иодистоводородной кислоте в течение 50 ч, затем отфильтровывали, растворяли в водно-метанольном растворе NaOH и осаждали добавлением 20%-ного раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из толуола. Выход 2',3"-диокси-*n*-кватерфенила составлял 2.9 г (85.6%). $T_{\text{пл}} = 236^\circ\text{C}$.

Вычислено, %: C 85.18; H 5.36.

Найдено, %: C 85.22; H 5.33.

ЯМР $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.40$ (м, 16Н), 10.80 м. д. (с, 2Н).

УФ-спектр (ТГФ): $\lambda_{\text{max}} = 284.319 \text{ нм}$.

4,4"-Диметил- и 4,4"-диэтил-2',3"-диокси-*n*-кватерфенилы получены по аналогичной методике.

4,4"-Диметил-2',3"-диокси-*n*-кватерфенил. Выход 87.5%, $T_{\text{пл}} = 200^\circ\text{C}$, $T_{\text{кз}} = 313^\circ\text{C}$.

Вычислено, %: C 85.22; H 6.05.

Найдено, %: C 85.30; H 5.98.

ЯМР $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.45$ (с, 6Н), 7.40 (м, 14Н), 10.85 м. д. (с, 2Н).

УФ-спектр (ТГФ): $\lambda_{\text{max}} = 285.320 \text{ нм}$.

4,4"-Диэтил-2',3"-диокси-*n*-кватерфенил. Выход 85.5%, $T_{\text{пл}} = 161^\circ\text{C}$, $T_{\text{кз}} = 281^\circ\text{C}$.

Вычислено, %: C 85.25; H 6.64.

Найдено, %: C 85.26; H 6.70.

ЯМР $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.38$ (т, 6Н), 2.75 (кв, 4Н), 7.40 (м, 14Н), 10.80 м. д. (с, 2Н).

УФ-спектр (ТГФ): $\lambda_{\text{max}} = 284.320 \text{ нм}$.

Синтез поли-2',3"-*n*-кватерфениленсубероата. В пробирку, снабженную барботером для подвода аргона помещали 0.2719 (0.001 моля) субероилхлорида, 0.3384 г (0.001 моля) 2',3"-диокси-*n*-кватерфенила и 2 мл 1-хлорнафталина, реакционную

смесь сначала нагревали в течение 0.5 ч до 100°C, а затем 4.5 ч до 200°C. Раствор полимера выливали в петролейный эфир, осадок отфильтровывали, растворяли в 3 мл хлороформа и переосаждали в смесь метанол : диэтиловый эфир = 3 : 2. Полимер отмывали от остатков 1-хлорнафталина петролейным эфиром в аппарате Сокслета.

Остальные полиэфиры получены по аналогичной методике. Их свойства представлены в табл. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roviello A., Sirigu A. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1975. V. 13. P. 455.
2. Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 923.
3. Hessel F., Finkelman H. // Polym. Bull. 1985. V. 14. P. 375.
4. Berg S., Krone V., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. P. 381.
5. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
6. Bilibin A.Yu., Tenkovtsev A.V., Piraner O.N. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 11. S. 3013.
7. Bowden S.T. // J. Chem. Soc. 1931. P. 1111.
8. Demus D., Demus H., Zaschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974. S. 230.
9. Gilman H., Weipert E.A. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2281.
10. Lewthwaite R.A., Toyne K.J., Goodby J.W. // The 14th Intern Liquid Crystal Conference. Pisa, Italy, 1992. V. II. P. 873.
11. Билибин А.Ю., Савицкий А.В., Горшкова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. с. 143.
12. Tomao K., Kohei Y.K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. V. 49. P. 1958.
13. Окунева С.Н., Волков А.Я., Теньковцев А.В., Борисова Т.И., Григорьев А.И., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 9.
14. Kern W., Ebersbach H.W., Ziegler I. // Makromol. Chem. 1959. B. 31. S. 154.

Liquid-Crystal Polyesters with a New Molecular Architecture of the Polymer Chain

K. V. Shataev, A. V. Ten'kovtsev, I. G. Ivanova, S. N. Okuneva, and A. Yu. Bilibin

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

Abstract—The structure of liquid-crystal polymers of a new type was designed and the corresponding synthetic procedure was developed. The new LC polymers are distinguished by a tangential arrangement of the mesogenic unit with respect to the backbone. The mesogenic units were represented by 4,4"-disubstituted quaterphenyl derivatives connected to the chain in positions 2', 3". It was found that the initial 2',3"-dioxy-*p*-quaterphenyls, unlike their dimethoxy precursors, exhibit LC properties. The synthesized polymers were characterized by viscometry, polarization microscopy, DSC, and dielectric spectroscopy. It was demonstrated that the mesogenic ability of the quaterphenylene group in the new LC polymers is lower than in macromolecules with a mesogene connected in a usual manner.