

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ АЛКИЛЕН-АРОМАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ С НЕЛИНЕЙНЫМИ V- И Т-ОБРАЗНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 2005 г. Е. В. Дильдина\*, М. Н. Большаков\*\*, Л. И. Рудая\*, Н. В. Климова\*,  
Т. А. Юрре\*, С. М. Рамш\*, В. В. Шаманин\*\*, С. С. Скороходов\*\*

\*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)  
190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

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

Поступила в редакцию 29.12.2003 г.

Принята в печать 13.09.2004 г.

На основе 2,5- и 3,4-дигидроксибензофенонов получены две нелинейные мезогенные последовательности и проведен целенаправленный синтез и сопоставительное исследование ряда идентичных по составу полиэфиров с Т- и V-образными мезогенами, содержащими объемный фотоактивный заместитель – бензоильную группу. При синтезе полиэфиров варьировали длину лучей, величину угла излома, жесткость углового фрагмента, а также природу и длину гибких развязок, соединяющих мезогены. Показано, что введение объемного заместителя – бензоильной группы, не препятствует проявлению ЖК-свойств алкилен-ароматическим полиэфиром с Т-образным мезогеном. Полимеры с V-образным мезогенным фрагментом и алифатической развязкой, полученные аналогичными методами, не обладают способностью к переходу в мезоморфное состояние. При замене полиметиленовой развязки на дифенилоксидную, т.е. при “достривании” мезогенной последовательности до пяти жестких фрагментов, клиновидность V-образного мезогена уже не препятствует переходу полимера в мезоморфное состояние.

### ВВЕДЕНИЕ

За последние 10–15 лет сформировалось новое научное направление в области синтеза и исследования термотропных полимерных ЖК-систем [1–8]. В отличие от ЖК-соединений, характеризующихся линейной стержнеобразной или плоской дискотической формой мезогена, были синтезированы полимеры, жесткие фрагменты основной цепи которых имеют явно выраженную асимметрию. Исследования показали, что такие полимеры могут обладать термотропным мезоморфизмом несмотря на “неправильную” пространственную форму мезогенов [9–12].

В работах по синтезу и изучению ЖК-полимеров с изогнутыми (bent-core или banana-shaped) мезогенами, как правило, варьируется и химическая

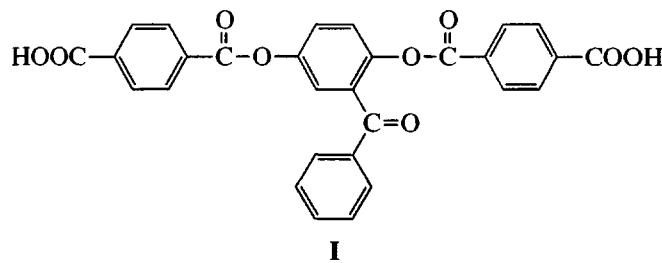
природа, и размер заместителей в жестких фрагментах полимерных цепей; это вызывает одновременное изменение электронной плотности, величин локальных зарядов, стерических факторов и иных специфических особенностей мезогенных сегментов. Такие изменения в конечном итоге не позволяют оценить степень влияния чисто пространственных изломов жестких звеньев полимерной цепи на мезоморфное состояние и сравнить эту зависимость с воздействием специфических, электростатических, стерических и других эффектов.

Цель настоящего исследования – изучение влияния в первую очередь формы и асимметрии V- и Т-образных мезогенов на ЖК-поведение полимера. Строение базовой полиэфирной цепи выбрано таким, чтобы иметь возможность оценить роль излома полимерных “лучей” и асимметрии мезогена в изменении ЖК-характеристик при полной идентичности химического состава и химической природы всех фрагментов, включая концевые группы.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники” (проект 203.02.07.056) и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32292 и 04-03-32951).

E-mail: rudi@mail.avmgroup.ru (Рудая Людмила Ивановна).

Отличие V- и T-мезогенов, встроенных в полимерную цепь, состоит в том, что T-образный жесткий фрагмент содержит продольный стержне-подобный мезогенный сегмент, который способствует проявлению термотропного мезоморфизма. Поперечная составляющая, жестко соединенная с “линейной” частью мезогена, играет роль заместителя, существенно понижающего его общую симметрию и мешающего реализации ЖК-состо-яния; это было показано нами ранее в проведенном исследовании влияния боковой бензоильной группы в T-образных звеньях основной цепи на мезоморфизм rigid-flexible (RF) полиарилатов [13]. Клиновидный излом V-образного мезогена, понижая его “линейную” симметрию, очевидно, также должен препятствовать и одновременно, как ни парадоксально, “способствовать” (понижением температуры фазового перехода) реализацией термотропного мезоморфизма.

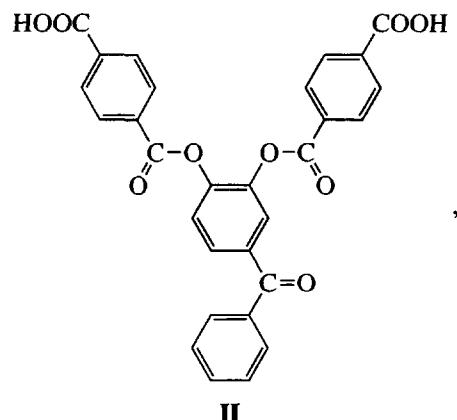


Конкретная задача настоящей работы состояла в целенаправленном синтезе и сопоставительном исследовании ряда идентичных по составу полиэфиров с T- и V-образными мезогенами, содержащими объемный заместитель – бензоильную группу. Интерес к этим полимерам, помимо выявления их способности к мезоморфным превращениям, был обусловлен фотохимической активностью бензофенонового фрагмента, встроенного в мезоген.

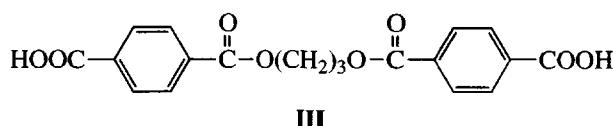
При синтезе макромолекул варьировали длину лучей, величину угла излома, жесткость углового фрагмента, а также природу и длину гибких развязок, соединяющих мезогены.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

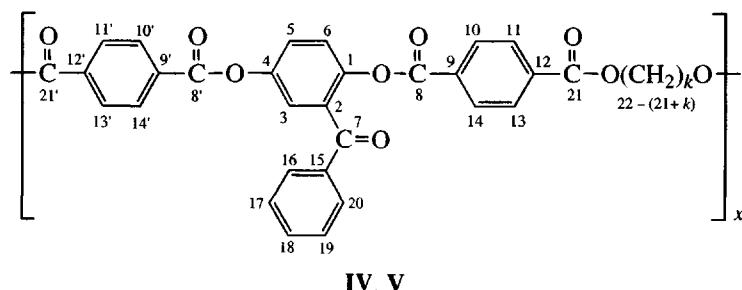
На основе 2,5- и 3,4-дигидроксибензофенонов синтезированы мезогенные последовательности

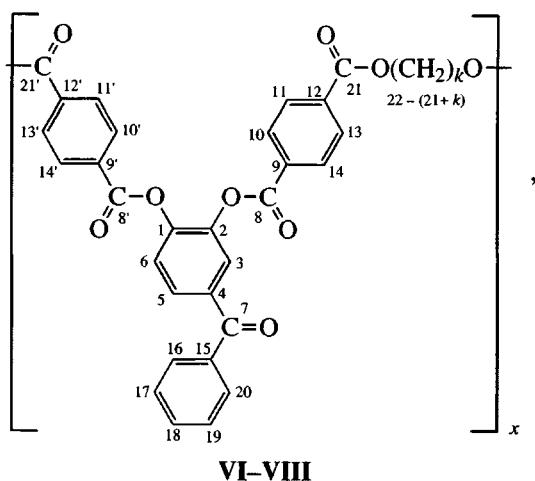


RF-мономер

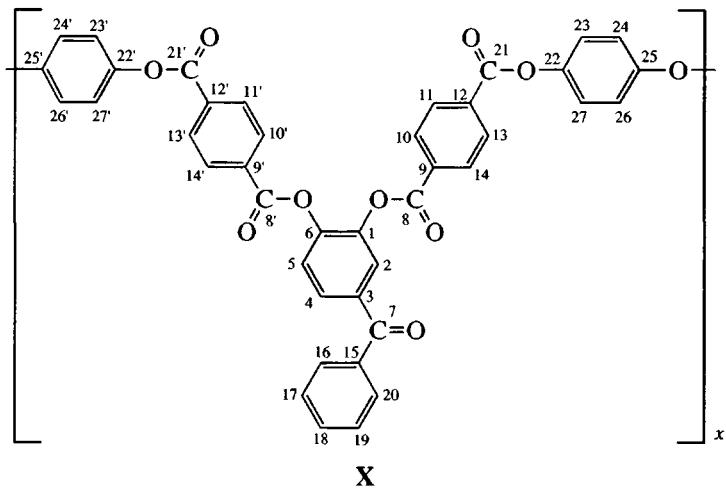
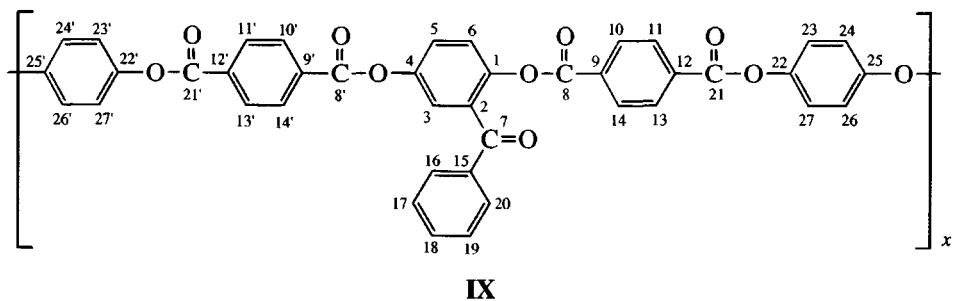


и получены полиэфиры IV–VIII с алифатическими  $(CH_2)_k$  ( $k = 3, 6, 10$ ) и полностью ароматическими развязками IX, X:





где  $k = 3$  (IV, VI), 6 (V, VII) и 10 (VIII).



Данные анализа, ИК-спектров и спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимеров IV–X приведены в табл. 1.

Исследование способности к термотропному переходу в мезоморфное состояние фракций линейного полиэфира с нелинейным Т-образным мезогенным фрагментом на основе I и связкой  $(\text{CH}_2)_6$  в основной цепи полимера показало, что введение объемного заместителя – бензоильной группы, не препятствует проявлению ЖК- свойств ароматическим полиэфиром. Эта особен-

ность во многом обусловлена тем, что понижение симметрии мезогена одновременно сопровождается ростом его внутримолекулярной подвижности [13].

Полимеры с V-образным мезогенным фрагментом и алифатической связкой, полученные аналогичными методами, не обладали способностью к переходу в мезоморфное состояние (табл. 2). Вероятно, объемный заместитель – бензоильная группа уменьшает эффект удлинения лучей в по-

Таблица 1. Данные элементного анализа, ИК-спектров и спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  полиэфиров IV–X

Поли- мер	Данные элементного анализа			Данные ИК-спектра (KBr), $\text{cm}^{-1}$	Данные ЯМР $^{13}\text{C}$ спектров ( $\text{CDCl}_3$ ; 125 МГц; $\delta_c$ , м.д.; 20°C)
	найдено, %	брutto-фор- мула	вычислено, %		
IV	C 69.79; H 4.06	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_9$	C 69.82; H 4.03	3063 (C–H) 2965 ( $\text{CH}_2$ ) 2897 ( $\text{CH}_2$ ) 1741 (ArCOOAr) 1723 (ArCOOAlk) 1667 (ArCOAr)	193.39 ( $\text{C}_7$ ); 163.56, 164.04, 165.64 (д. $\text{C}_8$ , $\text{C}_8'$ ; с. $\text{C}_{21}$ , $\text{C}_{21}'$ ); группа полос 123.70–137.05 ( $\text{C}_{9-12}$ , $\text{C}_{9'-12'}$ , $\text{C}_{15-20}$ ); 65.46 ( $\text{C}_{22}$ , $\text{C}_{24}$ ); 29.60 ( $\text{C}_{23}$ )
V	C 70.71; H 4.85	$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{O}_9$	C 70.93; H 4.77	3070 (C–H) 2940 ( $\text{CH}_2$ ) 2880 ( $\text{CH}_2$ ) 1742 (ArCOOAr) 1720 (ArCOOAlk) 1667 (ArCOAr)	193.39 (с. $\text{C}_7$ ); 165.64 (с. $\text{C}_8$ , $\text{C}_8'$ ); 164.04, 163.56 (д. $\text{C}_{21}$ , $\text{C}_{21}'$ ); группа полос 137.05–123.70 ( $\text{C}_{9-12}$ , $\text{C}_{9'-12'}$ ); 65.50, 65.42 ( $\text{C}_{22}$ , $\text{C}_{27}$ ); 29.60, 25.76 ( $\text{C}_{23}$ , $\text{C}_{24}$ , $\text{C}_{25}$ , $\text{C}_{26}$ )
VI	C 69.91; H 4.31	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_9$	C 69.81; H 4.04	3058 (C–H) 2965 ( $\text{CH}_2$ ) 2897 ( $\text{CH}_2$ ) 1748 (ArCOOAr) 1723 (ArCOOAlk) 1657 (ArCOAr)	192.69 (с. $\text{C}_7$ ); 165.64 (с. $\text{C}_8$ , $\text{C}_8'$ ); 164.11, 163.55 (д. $\text{C}_{21}$ , $\text{C}_{21}'$ ); группа полос 137.05–122.88 ( $\text{C}_{9-12}$ , $\text{C}_{9'-12'}$ ); 65.37, 65.39 ( $\text{C}_{22}$ , $\text{C}_{27}$ ); 25.80 ( $\text{C}_{23}$ )
VII	C 71.00; H 4.95	$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{O}_9$	C 70.93; H 4.77	3056 (C–H) 2937 ( $\text{CH}_2$ ) 2860 ( $\text{CH}_2$ ) 1746 (ArCOOAr) 1721 (ArCOOAlk) 1664 (ArCOAr)	192.69 (с. $\text{C}_7$ ); 165.64 (с. $\text{C}_8$ , $\text{C}_8'$ ); 164.11, 163.55 (д. $\text{C}_{21}$ , $\text{C}_{21}'$ ); группа полос 137.05–122.88 ( $\text{C}_{9-12}$ , $\text{C}_{9'-12'}$ ); 65.37, 65.39 ( $\text{C}_{22}$ , $\text{C}_{27}$ ); 27.64, 25.49 ( $\text{C}_{23}$ , $\text{C}_{24}$ , $\text{C}_{25}$ , $\text{C}_{26}$ )
VIII	C 72.15; H 5.70	$\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{O}_9$	C 72.20; H 5.60	3057 (C–H) 2928 ( $\text{CH}_2$ ) 2854 ( $\text{CH}_2$ ) 1747 (ArCOOAr) 1720 (ArCOOAlk) 1662 (ArCOAr)	192.69 (с. $\text{C}_7$ ); 165.64 (с. $\text{C}_8$ , $\text{C}_8'$ ); 164.11, 163.55 (д. $\text{C}_{21}$ , $\text{C}_{21}'$ ); группа полос 137.05–122.88 ( $\text{C}_{9-12}$ , $\text{C}_{9'-12'}$ ); 65.27, 65.46 ( $\text{C}_{22}$ , $\text{C}_{31}$ ); группа полос 27.64–24.99 ( $\text{C}_{23}$ , $\text{C}_{24}$ , $\text{C}_{25}$ , $\text{C}_{26}$ , $\text{C}_{27}$ , $\text{C}_{28}$ , $\text{C}_{29}$ , $\text{C}_{30}$ )
IX	C 72.68; H 3.60	$\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$	C 72.77; H 3.58	3070 (C–H) 1735 (ArCOOAr) 1665 (ArCOAr)	193.5 (широкая $\text{C}_7$ ), группа полос 164.1–163.0 ( $\text{C}_8$ , $\text{C}_8'$ , $\text{C}_{21}$ , $\text{C}_{21}'$ ), 154.9–119.7 ( $\text{C}_{22, 22'}$ по $\text{C}_{27, 27'}$ )
X	C 72.70; H 3.63	$\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$	C 72.77; H 3.58	3080 (C–H) 1735 (ArCOOAr) 1665 (ArCOAr)	193.5 (широкая $\text{C}_7$ ), группа полос 164.1–163.0 ( $\text{C}_8$ , $\text{C}_8'$ , $\text{C}_{21}$ , $\text{C}_{21}'$ ), 154.9–119.7 ( $\text{C}_{22, 22'}$ по $\text{C}_{27, 27'}$ )

лимере и препятствует его переходу в мезоморфное состояние. Это предположение подтверждается сравнением наших результатов с работой [9], где в аналогично построенных клиновидных полиэфирах, но с менее объемными заместителями

( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CHO}$  и т.д.) наблюдаются мезоморфные превращения.

Второй причиной отсутствия ЖК-свойств у полимеров VI–VIII может являться низкая степень полимеризации, о чем свидетельствуют невысо-

Таблица 2. Условия проведения синтезов и некоторые свойства полученных полиэфиров

Поли- мер	Условия проведения поликонденсации			Выход, %	[η] <sup>25</sup> , дл/г	Температура, °С	
	растворитель	T, °С	время, ч			размягчения	фазовых переходов
IV	Дифенилоксид	200	3	41	—	90	Нет
IV	1-Бромнафталин	200	3	92	0.15	88	Нет
IV	1,4-Диоксан (акцептор – (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N)	100	2	48	0.15	95	100 LC; 108 I
IV	Через мономер III (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	20	0.5	61	0.80	115	118 LC; 130 I
V	Дифенилоксид	200	3	82	0.30	130	135 LC; 170 I
VI	1,4-Диоксан (акцептор – (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N)	20	6	33	0.08	76	Нет
VI	Через мономер III (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	20	0.5	66	0.18	110	Нет
VII	Дифенилоксид	200	2	74	0.11	73	Нет
VII	1-Бромнафталин	180	2	93	0.13	79	Нет
VIII	1-Бромнафталин	180	2	68	0.13	56	Нет
IX	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	0.5	71	1.10	165	175 LC; 315 I
X	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	0.5	66	0.22	132	155 LC; 170 I

Примечание. Для полимеров IV, V приведена характеристическая вязкость, измеренная в хлороформе; для полимера IX – в дихлоруксусной кислоте; для полимеров VI, VII, VIII, X указана приведенная вязкость 0.5%-ного раствора в хлороформе.

кие значения приведенной вязкости (табл. 2). Чтобы повысить ММ этих полимеров, мы ввели в реакцию межфазной поликонденсации 3,4-дигидроксибензофенон и RF-мономер III, уже включающий алифатическую развязку. Реакцию проводили в водно-органической среде в присутствии катализаторов межфазного переноса [N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Br, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl]. В отличие от образца VI, полученного методом низкотемпературной акцепторной поликонденсации, полиэфир VI, синтезированный с помощью мономера III, имел приведенную вязкость 0.18 дл/г (в хлороформе), а также более высокие температуры размягчения (табл. 2). Однако вопреки ожиданиям, полимер VI жидкокристаллических свойств, по-прежнему, не обнаруживал. В то же время для полиэфира IV с Т-образным мезогеном, синтезированного по аналогичной методике, наблюдалось как значительное повышение ММ, так и расширение интервала существования мезофазы (табл. 2).

Вероятно, жестко-гибкие полиэфиры с клиновидным V-образным мезогеном не проявляют ЖК-свойств из-за достаточно большого “удельного” вклада 3,4-дигидроксибензофенонового фрагмента в асимметричность жесткого, в целом компактного мезогенного звена. Для улучшения последнего соотношения было проведено удлинение лучей мезогенного фрагмента, которое было достигнуто за счет введения в конденсацию с ди-

хлоридом мономера II, содержащего шарнирный атом кислорода.

Было выделено две фракции полимера. Данные элементного анализа подтверждали состав выделенного полимера по обеим фракциям (табл. 1). Оказалось, что первая фракция (из ацетона) имела  $T_{\text{разм}} = 132^\circ\text{C}$  и проявляла ЖК-свойства в интервале температур 155–170°C. Вторая фракция (из бензина,  $T_{\text{разм}} = 124^\circ\text{C}$ ) ЖК-свойства не проявляла. В аналогичном полимере IX с Т-образным мезогеном значительно увеличивался интервал существования мезофазы.

Таким образом, при замене полиметиленовой развязки на дифенилоксидную, т.е. при “достройке” мезогенной последовательности до пяти жестких фрагментов, клиновидность мезогена уже не препятствует переходу полимера в мезоморфное состояние. Этот вывод позволяет расширить рассматриваемый круг потенциально ЖК-полимеров, содержащих нелинейные мезогенные фрагменты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам [14–16]. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре “Bruker AM-500” (рабочая частота 125 МГц для <sup>13</sup>C). ИК-спектры записывали на приборе “Bruker

IFS-88". Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе "Perkin-Elmer". Температуру плавления находили с помощью плавильного столика с поляризационным микроскопом типа Boetius. Вязкость определяли на вискозиметре ВПЖ-2. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Silufol UV-254.

Синтез мезогенных мономеров I и II, включающих фрагменты 2,5- и 3,4-дигидроксибензофенона, осуществляли согласно методикам [17, 18], а их дихлоридов – по методике [19].

Синтез мономера III проводили конденсацией хлорангидрида монобензилового эфира терефталевой кислоты с 1,3-пропандиолом в диоксане в присутствии пиридина с последующим снятием бензильной защиты по аналогии с работой [20].

К перемешиваемой смеси растворов 1.89 г (24.84 ммоля) перегнанного 1,3-пропандиола в 10 мл диоксана и 15.0 г (54.61 ммоля) хлорида монобензилового эфира терефталевой кислоты в 40 мл диоксана прикалывали раствор 5 мл пиридина в 27 мл диоксана. Смесь кипятили 2.5 ч, после охлаждения до комнатной температуры добавляли 5 мл метанола и выдерживали сутки для разложения избытка хлорида исходной кислоты. Выпавший осадок промывали 15 мл диоксана, а затем кипятили 30 мин в 700 мл изопропилового спирта. Сушили в вакууме; выход 90.4%,  $T_{пл} = 138\text{--}142^{\circ}\text{C}$ .

Найдено, %	C 71.90, 71.87;	H 5.10, 5.15.
Для $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_8$		
вычислено, %	C 71.72;	H 5.12.

11.32 г (20.49 ммоля) продукта, полученного на предыдущем этапе, растворяли в 116 мл трифтормукусной кислоты, а затем прикалывали 14 мл уксусной кислоты, содержащей 41.1 мас. % бромоводорода. Реакционную массу выдерживали при комнатной температуре и перемешивании 4 ч, а затем выливали в 2 л воды. Выпавший осадок мономера III отфильтровывали, промывали водой до исчезновения запаха бензилбромида и перекристаллизовывали из 410 мл этилцеллозольва. Выход 79.6%,  $T_{пл} = 285\text{--}288^{\circ}\text{C}$ .  $R_f = 0.33$  (элюэнт бутанол : изопропанол : вода : аммиак = 10 : 5 : 4 : 2 об. %; растворитель ДМФА).

Найдено, %	C 61.42, 61.35;	H 4.45, 4.51.
Для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_8$		
вычислено, %	C 61.28;	H 4.34.

Дихлорид мономера III получали по стандартной методике [19]. Выход 85.0%,  $T_{пл} = 64\text{--}65^{\circ}\text{C}$ .

Синтез полиэфиров IV, V, VII, VIII методом безакцепторной высокотемпературной поликонденсации проводили по стандартной методике [21] в высококипящих растворителях – дифенилоксиде или 1-бромнафталине.

В поликонденсационную термостойкую пробирку загружали 3.5 г дифенилоксида (или соответственно 4.2 г 1-бромнафталина), 1 ммоль дихлоридов I или II и 1 ммоль соответствующего диола. Реакцию проводили в токе азота при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. Полученный раствор охлаждали до  $50^{\circ}\text{C}$ , разбавляли 20 мл хлороформа и выливали при перемешивании в охлажденный осадитель (для полиэфиров IV, V использовали изопропанол, а для VII, VIII – петролейный эфир (фракция 40–70°C)). Осадок отфильтровывали, сушили в вакууме.

Синтез полиэфиров IV, VI методом акцепторной низкотемпературной поликонденсации осуществляли следующим образом. 1 ммоль дихлорангидридов I или II растворяли при перемешивании в 9 мл диоксана, а затем приливали раствор 1 ммоль диола в 4.5 мл диоксана, содержащего 0.6 г триэтиламина. Реакцию проводили в токе инертного газа. Перемешивали при комнатной температуре 6 ч и оставляли на 3 суток. Выпавший триэтиламмонийхлорид отфильтровывали, к фильтрату добавляли 7 мл диоксана и выливали этот раствор в осадитель (для полиэфира III использовали изопропанол, а полиэфир VI пересаждали дважды, используя воду, а затем петролейный эфир). Выпавший осадок отфильтровывали, сушили в вакууме.

При синтезе полиэфира IX методом межфазной поликонденсации к перемешиваемому раствору 1 ммоль 4,4'-дигидроксидифенилоксида, 0.03 г тетрабутиламмонийбромида в 15 мл 0.7% раствора гидроксида натрия приливали раствор дихлорида мономера I (0.9 ммоля) в 15 мл метилендихлорида. Реакционную массу перемешивали 0.5 ч, осадок полиэфира отфильтровывали, промывали последовательно водой, изопропанолом, а затем метилендихлоридом. Далее осадок растворяли в смеси трифтормукусная кислота–метилендихлорид (1 : 1 по объему) и высаживали в изопропанол. Осадок полиэфира IX промывали

изопропанолом, смесью изопропанол–0.1%-ный раствор гидроксида натрия (1 : 1 по объему), водой и изопропанолом. Сушили в вакууме.

При синтезе полиэфира X методом межфазной поликонденсации к перемешиваемому раствору 1 ммоль 4,4'-дигидроксицифенилоксида, 0.03 г тетрабутиламмонийбромида в 10 мл 0.9%-ного раствора гидроксида натрия приливали раствор дихлорангидрида II (0.9 ммоля) в 10 мл метилендихлорида. Реакционную массу перемешивали 0.5 ч, разбавляли 10 мл метилендихлорида, слои разделяли, органический слой промывали дважды водой, органическую фазу отделяли и разбавляли 210 мл охлажденного ацетона. Осадок полиэфира X отфильтровывали и сушили в вакууме (фракция 1). Фильтрат концентрировали до объема 20 мл и разбавляли 210 мл петролейного эфира. Осадок полиэфира X отфильтровывали и сушили в вакууме (фракция 2).

Синтез полиэфиров IV, VI методом межфазной поликонденсации осуществляли так. К перемешиваемому раствору 1 ммоль 2,5- или 3,4-дигидроксибензофенона, 0.06 г бензилtrimетиламмонийхлорида в 12 мл 1.2%-ного раствора гидроксида натрия приливали раствор 0.9 ммоля дихлорангидрида мономера III в 12 мл хлористого метиlena. Реакцию проводили в токе инертного газа. После перемешивания в течение 0.5 ч реакционную массу разбавляли 10 мл хлористого метиlena, слои разделяли, органический слой промывали дважды водой, слои разделяли вновь и раствор прикашивали в осадитель (для полиэфира IV использовали изопропанол, а для полиэфира VI – петролейный эфир). Полиэфир отфильтровывали, сушили в вакууме.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thisayukta J., Niwano H., Takezoe H., Watanabe J.* // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 11. P. 2717.
2. *Nakata M., Link D.R., Thisayukta J., Takanishi Y., Ishikawa K., Watanabe J., Takezoe H.* // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 11. P. 2694.
3. *Thisayukta J., Kameo H., Kawauchi S., Watanabe J.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A.* 2000. V. 346. P. 6375.
4. *Kato T.* // *Kobunshi*. 2003. V. 52. № 4. P. 276.
5. *Schroder M. W., Diele S., Pelzl G., Pancenko N., Weissflog W.* // *Liq. Cryst.* 2002. V. 29. № 8. P. 1039.
6. *Oriol L., Pinol M., Serrano J.L., Pejedor R.M.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2003. V. 155. № 1–3. P. 37.
7. *Ono H., Emoto A., Kawatsuki N., Hasegawa T.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 82. № 9. P. 1359.
8. *Pelzl G., Diele S., Weissflog W.* // *Adv. Mater.* 1999. V. 11. № 9. P. 707.
9. *Navarro F.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 25. P. 6622.
10. Скороходов С.С., Боголюбова С.С., Рудая Л.И., Юрре Т.А., Климова Н.В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 2. С. 268.
11. Юрре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 2. С. 14.
12. *Greed D., Griffin A.C., D. Gross J.R., Hoyle C.E., Venkataram K.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1988. V. 155. P. 57.
13. Андреева Л.Н., Бушин С.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Большаков М.Н., Климова Н.В., Рудая Л.И., Юрре Т.А., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 510.
14. Титце Л., Айхер Т. Препартивная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999.
15. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
16. Гордон А.Д., Форд Р.А. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
17. Большаков М.Н., Климова Н.В., Рудая Л.И., Юрре Т.А., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. № 10. С. 1591.
18. Демина Е.В., Большаков М.Н., Климова Н.В., Рудая Л.И., Юрре Т.А., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. № 12. С. 1874.
19. Препартивная органическая химия / Под ред. Вульфсона Н.С. М.: Химия, 1964. С. 429.
20. *Hasslin H.-W., Droscher M., Wegner G.* // *Makromol. Chem.* 1980. B. 181. № 2. S. 301.
21. Билибин А.Ю., Теньковцев А.В., Пиранер О.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.

# Synthesis and Properties of New Alkylenearomatic and Aromatic Polyesters with Linear V- and T-Shaped Mesogenic Groups in the Backbone

E. V. Dil'dina\*, M. N. Bol'shakov\*\*, L. I. Rudaya\*, N. V. Klimova\*,  
T. A. Yurre\*, S. M. Ramsh\*, V. V. Shamanin\*\*, and S. S. Skorokhodov\*\*

\*St. Petersburg Technological Institute (Technical University),  
Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

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

**Abstract**—Based on 2,5- and 3,4-dihydroxybenzophenones, two nonlinear mesogenic sequences were prepared. The targeted synthesis of a series of polyesters with identical compositions and bearing T- and V-shaped mesogens with bulky photoactive substituents, benzoyl groups, was accomplished, and the properties of these polyesters were compared. Polyesters were synthesized with varying the length of arms, the value of the bend angle, the rigidity of the corner fragment, and the nature and length of flexible spacers connecting mesogens. It was shown that the introduction of a bulky substituent, a benzoyl group, does not hamper alkylenearomatic polyester containing T-shaped mesogens from manifestation of the LC behavior. Polymers with V-shaped mesogenic fragments and aliphatic spacers synthesized by similar methods did not exhibit the tendency toward transition to the mesomorphic state. If a polymethylene spacer was substituted by a diphenyl oxide one; that is, the mesogenic sequence was completed to five rigid fragments, the wedging of the V-shaped mesogen did not prevent transition of the polymer to the mesomorphic state.