

УДК 541.64: 539.199

## НОВЫЕ ПОЛИАРИЛАТЫ С НЕЛИНЕЙНЫМ Т-ОБРАЗНЫМ МЕЗОГЕННЫМ ФРАГМЕНТОМ И ВАРЬИРУЕМЫМ ШАРНИРНЫМ ГЕТЕРОАТОМОМ<sup>1</sup>

© 2008 г. М. Н. Большаков\*, Л. И. Рудая\*\*, Н. В. Климова\*\*, Л. Н. Андреева\*,  
С. В. Бушин\*, В. В. Шаманин\*, С. С. Скороходов\*

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

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

Поступила в редакцию 16.12.2006 г.

Принята в печать 25.09.2007 г.

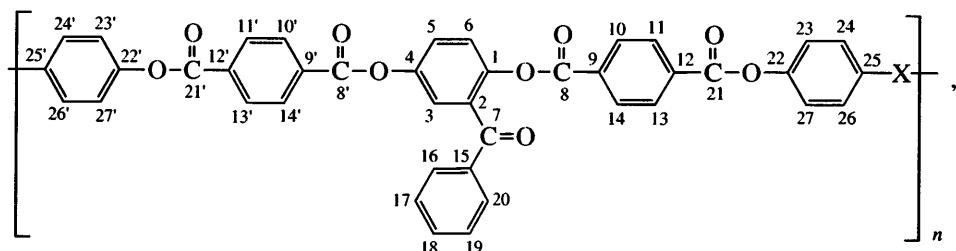
Осуществлен синтез и проведено сравнительное исследование мезоморфных свойств ароматических сложных полиэфиров с нелинейной мезогенной последовательностью Т-образного типа на основе 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензола и шарнирными гетероатомами – кислородом (полиэфир I) или серой (полиэфир II). Жидкокристаллические свойства у полиэфира II отсутствуют в отличие от кислородсодержащего аналога I, обладающего мезоморфизмом, причем для образцов II наблюдается большой разброс динамооптических характеристик, определенных в разбавленных растворах в N-метилпирролидоне. Такое поведение полиэфира II, по-видимому, обусловлено ограничением внутримолекулярной подвижности из-за взаимодействия валентных оболочек атомов серы между собой с образованием мостиковых связей S···S.

Исследования последних лет показали, что термотропным мезоморфизмом могут обладать не только жестко-гибкие системы с линейными мезогенами, но и полимеры с явно выраженной асимметрией мезогенных звеньев [1–6].

Ранее нами была получена и исследована серия полиэфиров с нелинейной Т-образной мезогенной последовательностью и алифатическими развязками или шарнирным атомом кислорода в качестве спейсера [7]. Боковая бензоильная группа в жестком фрагменте, нарушающая стержне-

образность мезогена, не приводит к исчезновению ЖК-свойств как у поли[2-бензоил-1,4-бис-(n-карбокси-гександиоло)бензоил]бензола [8], так и у полиэфира с шарнирным атомом кислорода [9].

Цель настоящего исследования – выявить влияние химической природы шарнирного гетероатома на процесс самоорганизации идентичных по строению полиарилатов с нелинейной Т-образной мезогенной последовательностью, включающей 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензол и терефталевую кислоту:



где X = O (полиэфир I) или S (полиэфир II).

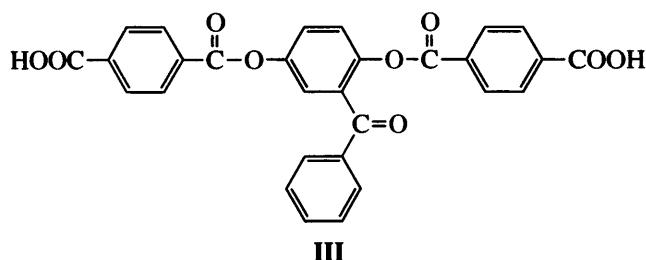
<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32951а) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

E-mail: andreeva@imc.macro.ru (Андреева Лариса Николаевна).

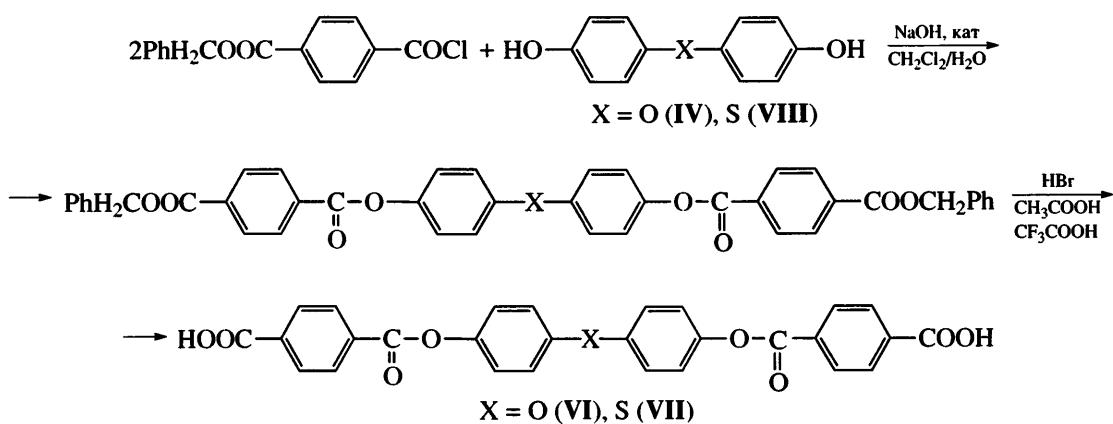
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полимера I осуществляли двумя способами, когда в качестве исходных соединений были использованы мезогенная дикислота III и 4,4'-дигидроксифенилоксид IV а также 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензол V и синтон VI, включающий шарнирный гетероатом – кислород.

## Соединение



получали этерификацией 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензола V хлорангидридом монобензилового эфира терефталевой кислоты в водно-органической среде в условиях реакции межфазного катализа ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2%-ный водный раствор  $\text{NaOH}$ , катализаторы межфазного переноса  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}$ ). Последующее дебензилирование дибензилового эфира до соединения III в растворе  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  осуществляли по методикам, приведенным в работе [7]. Синтоны VI, VII получали по схеме



Высокотемпературная поликонденсация соединений III и IV в трихлорбензоле при  $200^\circ\text{C}$  сопровождалась выделением большого количества побочных продуктов и не приводила к образованию высокомолекулярного полимера I.

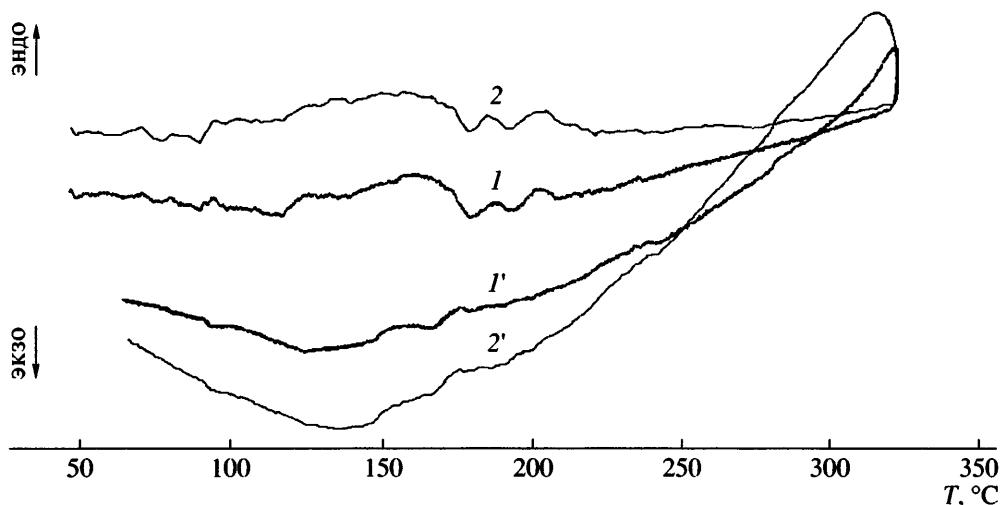
При сравнении образцов этого же полимера, полученных методом межфазной поликонденсации в водно-органической среде с использованием мезогенной последовательности III и диола IV, синтона VI и 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензола V, следует отметить, что в первом случае получается полиэфир с большей ММ. Возможно, это связано с низкой растворимостью дихлорангидрида синтона VI в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и значительным разбавлением реакционного раствора.

Учитывая это обстоятельство, при синтезе полиэфира II была использована только межфазная поликонденсация. Дихлорангидрид синтона VII

по сравнению с VI обладает более высокой растворимостью, поэтому в межфазную поликонденсацию вводили как мономер III, так и синтон VII.

Для получения образцов полиэфира II с различной ММ варьировали как способы его получения (с использованием мезогенной последовательности III и диола IV, а также синтона VI и 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензола V), так и природу осадителя (изопропанол, хлороформ, хлористый метилен), последовательность отмывок с применением различных растворителей (трифтормукусная кислота + хлороформ, N-метилпирролидон, ацетон).

Полиэфир II растворялся в дихлоруксусной кислоте, в трифтормукусной кислоте, а также в смесях трифтормукусной кислоты с хлористым



**Рис. 1.** ДСК-термограммы полиэфиров I (1, 1') и II (2, 2') при нагревании (1, 2) и охлаждении (1', 2'). Потеря массы полиэфира I при нагревании составляет 0.3% при 150°C, 1.1% при 230°C и 1.5% при 330°C, полиэфира II – 0.16% при 135°C, 0.4% при 147°C, 5.3% при 230°C и 7.93% при 330°C.

метиленом или хлороформом и в отличие от полимера I – в N-метилпирролидоне.

При сравнении способности к мезоморфным превращениям у полимеров I и II, по данным поляризационной оптической микроскопии, следует отметить, что в отличие от кислородсодержащего аналога, обладающего мезоморфизмом в широком температурном интервале [7], введение в цепь полимера II в качестве шарнира атома серы привело к “исчезнению” у этого полиэфира ЖК-свойств. На ДСК-термограммах полиэфиров I и II (рис. 1) можно отметить переход в стеклообразное состояние при 121 и 92.5°C соответственно. При дальнейшем нагревании наблюдаются эндотермические процессы с малыми значениями  $\Delta H$ . Пик изотропизации у полимера I на кривой ДСК выделить не удалось, так как его начало находится в области температур деструкции. Можно предположить, что отсутствие ЖК-состояния у полимера с S-шарниром обусловлено ограничением внутримолекулярной подвижности из-за взаимодействия валентных оболочек атомов серы между собой с образованием мостиковых связей S-S.

По аналогии с работой [9] эти образцы были исследованы методами молекуллярной гидродинамики и оптики в разбавленных растворах в N-метилпирролидоне при концентрации 0.5–1.5 г/дл. Экспериментальные методики определения коэффициентов поступательной диффузии  $D$ , ха-

рактеристической вязкости  $[\eta]$ , величин приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$ , ММ, вычисленных с использованием коэффициентов поступательной диффузии и характеристической вязкости, описаны в работах [8, 9]. В таблице представлены экспериментальные данные для полиэфира II в N-метилпирролидоне.

На рис. 2 показаны зависимости величин приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  от ММ для исследованных образцов полимера I и II [9]. Экспериментальная зависимость  $[n]/[\eta]$ –ММ для образцов полимера I в дихлоруксусной кислоте является типичной для жесткоцепных макромолекул в негауссовой области длины основной

#### Результаты гидродинамических и динамооптических исследований полиэфира II в N-метилпирролидоне

Образец, №	$[\eta]$ , дл/г	$D\eta_0 \times 10^9$ , см $c^{-2}$ г	$M \times 10^{-3}$	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$ , см $c^2/g$
1	0.099	18.7	1.0	–
2	0.23	9.55	2.7	-127
3	0.24	13.9	2.0	0
4	0.29	10.2	4.2	39
5	0.32	7.4	4.6	78
6	0.33	12.4	2.9	30
8	0.36	9.98	3.9	54
9	0.36	7.09	5.3	105
10	0.38	8.1	5.0	32
11	0.475	5.6	7.6	42.5

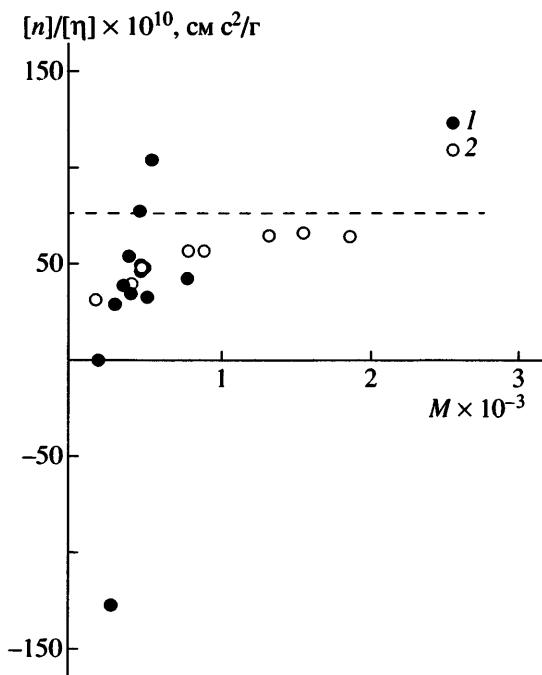


Рис. 2. Зависимость приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  от ММ растворов полиэфира II в N-метилпирролидоне (1) и раствора полиэфира I в дихлоруксусной кислоте (2) [9].

цепи. Эта зависимость была использована для определения равновесной жесткости (длины статистического сегмента Куна A) из динамооптических данных.

Совершенно иная ситуация наблюдается для образцов полимера II. Как видно из таблицы и рис. 2, при  $M \sim 2000-5000$  величины  $[n]/[\eta]$  резко меняются не только по абсолютной величине, но и по знаку.

Если исследованные образцы полимера II составляют полимерномологический ряд, то ~85% оптически анизотропных фениленовых циклов, входящих в макромолекулу, находятся в основной цепи в *пара*-положении. Средняя разность значений поляризуемости  $\Delta b_B$ , вносимая одним бензольным кольцом в двух главных направлениях в молекуле (в направлении вытянутой цепи и нормальному к нему), оценивается соотношением [10–12]

$$\overline{\Delta b_B} = \Delta b_B [(3 \cos^2 \varphi - 1)/2][(3 \cos^2 \psi - 1)/2] \quad (3)$$

Здесь  $\Delta b_B = -60 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  – оптическая анизотропия бензольного кольца;  $\varphi = \pi/2$  – угол, образуемый осью (нормалью) кольца с виртуальной связью,

в которую входит цикл и которая лежит в его плоскости;  $\psi \equiv 0^\circ$  – угол между виртуальной связью и направлением вытянутой цепи (в направлении  $\lambda$ ). Для предполагаемой структуры мономерного звена, представленной выше, подстановка этих величин дает для вклада одного *пара*-ароматического цикла в анизотропию мономерного звена:  $\overline{\Delta b_B} = 30 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ . Учет вклада сложноэфирных групп и серы в разность поляризуемостей мономерного звена ( $a_\perp - a_{\parallel}$ ) лишь увеличит ее положительное значение. Если угол  $\psi$  (угол между *пара*-ароматической осью и направлением цепи) находится в интервале  $55^\circ-90^\circ$ , то фениленовый цикл вносит отрицательный вклад в  $a_\perp - a_{\parallel}$ .

Большой разброс экспериментальных значений приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  (от  $+105$  до  $-127 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{г}$ ) в области весьма близких ММ свидетельствует, вероятнее всего, о том, что образцы полимера II не являются полимерномологическим рядом: в исследованных образцах количество анизотропных фениленовых циклов, вносящих либо положительный ( $\psi < 55^\circ$  в уравнении (3)), либо отрицательный ( $\psi > 55^\circ$ ) вклад относительно направления основной цепи, различно в зависимости от степени разветвленности макромолекул. Разветвленность макромолекул может быть обусловлена наличием, как отмечено выше, внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий вакантных *d*-орбиталей атомов серы с *n*- или  $\pi$ -электронодонорами, и в первую очередь взаимодействием валентных оболочек атомов серы между собой с образованием мостиковых связей S...S.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и растворители очищали по известным методикам [13–15]. ИК-спектры записывали на приборе FTIR-8400S SHIMADZU. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получали в  $\text{DMSO-d}_6$  на спектрометре "Bruker WM-400". Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре "Bruker AC-200" (рабочая частота 125 МГц для  $^{13}\text{C}$ ). Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе "Perkin-Elmer". Температуру плавления исходных и конечных веществ находили с помощью плавильного столика с поляризационным микроскопом типа "Boetius". ДСК-термограммы полу-

чили на приборе NETZSCH STA 449C, скорость нагревания 10 К/мин. Характеристическую вязкость измеряли с использованием вискозиметра Оствальда. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинах Silufol UV-254. Предварительную оценку мезоморфных свойств полученных полиэфиров осуществляли с помощью оптической поляризационной микроскопии.

Поликонденсацию хлорангидрида соединения III с 4,4'-дигидроксидифенилсульфидом VIII проводили аналогично реакции III с 4,4'-дигидроксидифенилоксидом IV [7]. К перемешиваемому со скоростью 120–180 об/мин раствору 1.680 г (3.07 ммоль) дихлорида соединения III в 51 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при капывали в течение 20 мин раствор 0.730 г (3.34 ммоль) 4,4'-дигидроксидифенилсульфida, 0.09 г триметилгексадециламмоний бромида, 0.08 г гидросульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) в 41 мл 1%-ного водного раствора едкого натра. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. При проведении реакции постоянно контролировали величину pH водной фазы ( $\text{pH} \geq 10$ ). Полиэфир II выпадал из реакционной смеси на границе фаз. По окончании выдержки к реакционной массе добавляли 100 мл воды, осадок полимера отфильтровывали, промывали (дважды по 120 мл воды) и 100 мл изопропанола. Дальнейшую очистку осуществляли экстракцией измельченного осадка полимера горячим изопропанолом в экстракторе Сокслета. Полимер практически не растворялся в хлороформе, метиленхлориде, диоксане, ДМФА, пиридине при комнатной температуре. Выход 61%.

Найдено, %: C 71.08; H 3.49.  
Для  $\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}$   
вычислено, %: C 71.09; H 3.49.

ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3060 (C—H), 1740 ( $\text{ArCOOAr}$ ), 1667 ( $\text{ArCOAr}$ ), 1595, 1486, 1408 (C—C Ar), 1258, 1241, 1200, 1182, 1164, 1070 (C—O—C “эфирные полосы”).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 8.394, 8.245, 8.227, 8.020, 8.006, 7.877, 7.858, 7.652, 7.624, 7.564, 7.545, 7.476, 7.256, 7.231, 7.210.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$ ), 125 МГц, 20°C,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 197.5 (широкая  $\text{C}_7$ ), группа полос 166.4–165.0 ( $\text{C}_8$ ,  $\text{C}'_8$ ,  $\text{C}_{21}$ ,  $\text{C}'_{21}$ ), группа полос 149.1–121.9 ( $\text{C}_{22,22'}$  по  $\text{C}_{27,27'}$ ).

При синтезе 4,4'-бис-[дибензилового эфира (*n*-карбоксибензоил-дигидрокси)]дифенилоксида к раствору 4.7 г (23 ммоль) 4,4'-дигидрокси-дифенилоксида в 71 мл 3%-ного раствора едкого натра добавляли 0.5 г триметилгексадециламмоний бромида ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ ), несколько кристаллов гидросульфита натрия и 3 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Смесь перемешивали в течение 10 мин, затем приливали раствор 13.85 г (5 ммоль) хлорангидрида моно-бензилового эфира терефталевой кислоты в 65 мл сухого хлористого метиlena. После перемешивания в течение 1 ч слои разделяли. Органический слой промывали несколько раз водой, сушили над  $\text{CaCl}_2$ , а затем концентрировали. Выпавший осадок перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 85%,  $T_{\text{пл}} = 147^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: C 74.39, 74.48; H 4.45, 4.49.

Для  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_9$   
вычислено, %: C 74.32; H 4.46; O 21.22.

В аналогичных условиях получали 4,4'-бис-[дибензиловый эфир (*n*-карбоксибензоил-дигидрокси)]дифенилсульфид. Выход 95%,  $T_{\text{пл}} = 139$ – $141^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: C 72.78; H 4.55.  
Для  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{S}$   
вычислено, %: C 72.61; H 4.36.

Для синтеза 4,4'-бис-(*n*-карбоксибензоил-дигидрокси)дифенилоксида VI в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружали 15.03 ммоль 4,4'-бис-[дибензилового эфира (*n*-карбоксибензоил-дигидрокси)]дифенилоксида и 103 мл трифтормукусной кислоты. Смесь перемешивали при комнатной температуре 15 мин до полного растворения эфира и добавляли 15.3 мл уксусной кислоты, содержащей 37.6 мас. %  $\text{HBr}$ , после чего оставляли при комнатной температуре на 1 сутки без перемешивания. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом, а затем ацетоном до исчезновения характерного запаха бромистого бензила. Осадок сушили на воздухе, а затем в термостате. Выход 7.3 г (97%),  $T_{\text{пл}} > 320^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: C 67.46; H 3.65.  
Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_9$   
вычислено, %: C 67.53; H 3.67.

Фактор замедления  $R_f = 0.66$  (элюент бензол : этилацетат = 4 : 1, растворитель ДМФА). Аналогичным путем с выходом 98% был получен синтон VII с  $T_{пл} > 320^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: С 65.31, 65.41; Н 3.55, 3.48.  
Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{S}$   
вычислено, %: С 65.36; Н 3.53.

$R_f = 0.7$  (элюент бензол : этилацетат = 4 : 1, растворитель ДМФА).

Дихлорангидриды синтонов VI, VII получали по стандартным методикам [13], затем без дополнительной очистки вводили в реакцию межфазной поликонденсации с 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензолом в присутствии катализатора межфазного переноса с получением полиэфиров I, II. Так, при синтезе полиэфира II к перемешиваемому раствору 0.930 г (1.69 ммоля) дихлорангидрида VII в 23 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при капывали в течение 20 мин раствор 0.394 г (1.84 ммоля) 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензола, 0.05 г trimethylhexakisacetylaminobromida, 0.05 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в 15 мл 1.2%-ного водного раствора едкого натра. Смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. При проведении реакции величину pH водной фазы поддерживали постоянной ( $\text{pH} \geq 10$ ). Полимер II выпадал из реакционного раствора на границе фаз.

По окончании выдержки к реакционной массе добавляли 70 мл воды, осадок полимера отфильтровывали, промывали ( $70 \times 2$ ) мл воды и 50 мл изопропанола. Полиэфир II очищали переосаждением из смеси  $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  изопропанолом. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили 24 ч на воздухе, затем в термостате при постепенном подъеме температуры до  $120^\circ\text{C}$ . Выход 52%.

Найдено, %: С 71.17; Н 3.62.  
Для  $\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}$   
вычислено, %: С 71.09; Н 3.49.

ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3060 (C—H), 1740 ( $\text{ArCOOAr}$ ), 1667 ( $\text{ArCOAr}$ ), 1595, 1486, 1408 (C—C Ar), 1258, 1241, 1200, 1182, 1164, 1070 (C—O—C “эфирные полосы”).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 8.394, 8.245, 8.227, 8.020, 8.006, 7.877, 7.858, 7.652, 7.624, 7.564, 7.545, 7.476, 7.256, 7.231, 7.210.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$ ), 125 МГц,  $20^\circ\text{C}$ ;  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 197.5 (широкая  $\text{C}_7$ ), группа полос 166.4–165.0 ( $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_8'$ ,  $\text{C}_{21}$ ,  $\text{C}_{21}'$ ), группа полос 149.1–121.9 ( $\text{C}_{22, 22'}$  по  $\text{C}_{27, 27'}$ ).

Авторы статьи выражают благодарность В.Л. Угolkovу (Институт химии силикатов РАН) за проведение ДСК-исследований полимеров и обсуждение результатов работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeong K.-U., Knapp B.S., Ge J.J., Jin Sh., Graham M.J., Xiong H., Harris F.W., Cheng S.Z.D. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 20. P. 8333.
2. Hwang I.H., Lee S.J., Chang J.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 13. P. 1881.
3. Roos G.H.P., Al-Fadhl F.A.H., Carboni C. // J. Saudi Chem. Soc. 2002. V. 6. № 3. P. 491.
4. Schroeder M.W., Diele S., Pelzl G., Dunemann U., Kresse H., Weissflog W. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 8. P. 1877.
5. Achard M.F., Bedel J.Ph., Marcerou J.P., Nguyen H.T., Rouillon J.C. // J. Eur. Phys. E. 2003. V. 10. № 2. P. 129.
6. Rao N.V.S., Paul M.Kr. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. V. 393. P. 57.
7. Дильдина Е.В., Большаков М.Н., Рудая Л.И., Климова Н.В., Юрре Т.А., Рами С.М., Шаманин В.В., Скорогодов С.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 220.
8. 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., Скорогодов С.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 510.
9. Бушин С.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Большаков М.Н., Рудая Л.И., Шаманин В.В., Скорогодов С.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2172.
10. Tsvetkov V.N. Rigid-Chain Polymers. New York: Plenum Press, 1986.
11. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V. // Polymer Handbook VII/I / Ed. by Grulke E., Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1998.
12. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Ско-

- роходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1263.
13. Титце Л., Айхер Т. Препартивная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999.
14. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
15. Гордон А.Д., Форд Р.А. Спутник химика. М.: Мир, 1976.

## New Polyarylates with Nonlinear T-Shaped Mesogenic Groups and Variable Hinge Heteroatoms

**M. N. Bol'shakov<sup>a</sup>, L. I. Rudaya<sup>b</sup>, N. V. Klimova<sup>b</sup>, L. N. Andreeva<sup>a</sup>,  
S. V. Bushin<sup>a</sup>, V. V. Shamanin<sup>a</sup>, and S. S. Skorokhodov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

<sup>b</sup> St. Petersburg Technological Institute (Technical University),  
Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

e-mail: andreeva@imc.macro.ru

**Abstract**—The synthesis and comparative study of mesomorphic properties of aromatic polyesters containing the nonlinear T-shaped mesogenic sequences based on 1,4-dihydroxy-2-benzoylbenzene and hinge heteroatoms—oxygen (polyester I) or sulfur (polyester II)—have been performed. Polyester II lacks liquid-crystalline properties, in contrast to the oxygen-containing analog II demonstrating the mesomorphic behavior. In the case of polyester II samples, there is a large scatter in dynamooptical characteristics estimated in dilute N-methylpyrrolidone solutions. This behavior of polyester II is apparently associated with restriction of intramolecular mobility because of interaction between valence shells of sulfur atoms giving rise to bridge S···S bonds.