

На правах рукописи



**ЧЕРНИЕНКО**

Алеся Витальевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ  
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ МЕЗОГЕННЫХ МОНОМЕРОВ И  
АЛКИЛЕНАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2012 г.



Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

**НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:**  
доктор химических наук

ШАМАНИН Валерий Владимирович

доктор химических наук, профессор

РАМИШ Станислав Михайлович

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:**

доктор химических наук, профессор

СКВОРЦОВ Николай Константинович  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», профессор кафедры химии и технологии каучука и резины  
ВАСИЛЬЕВ Александр Викторович  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение ВПО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова», зав. кафедрой органической химии

доктор химических наук, профессор

**ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:**

Федеральное государственное унитарное предприятие «Орлена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева»

Защита состоится «18» мая 2012 г. в 13 час. в 62 ауд. на заседании диссертационного совета Д 212.230.05 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке института.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д.26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет. Тел. (812) 494-93-75, факс (812) 712-77-91, e-mail: [dissovet@technolog.edu.ru](mailto:dissovet@technolog.edu.ru).

Автореферат разослан «17» апреля 2012 г.

И.о. ученого секретаря  
диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор

Илюшин М.А.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Более ста лет назад было установлено, что для некоторых веществ органической природы в расплавленном (жидком) состоянии характерна анизотропия оптических свойств. Благодаря этому феномену текущие расплавы в определенном интервале температур, в отличие от обычных жидкостей, становятся видимыми при их рассмотрении в скрещенных поляроидах. Это обстоятельство и дало основание назвать такой тип веществ *жидкими кристаллами*. Расплавы этих соединений являются как бы промежуточным фазовым состоянием между трехмерно-упорядоченным кристаллическим и полностью аморфным жидким. В связи с этим ЖК состояние называют также мезоморфным фазовым состоянием.

Одним из первых, кто начал систематически исследовать ЖК состояние с химической точки зрения, был немецкий ученый Д. Форлендер. После тщательного изучения структурных особенностей большого количества низкомолекулярных соединений, способных к самоорганизации, он пришел к выводу, что жидкие кристаллы способны образовывать только анизометричные молекулы (правило Форлендера).

Сейчас известно уже около сотни тысяч органических веществ, которые при плавлении могут переходить в мезоморфное состояние. Если первые десятилетия после открытия ЖК основными представителями этих соединений являлись только вещества, состоящие из асимметрических молекул стержнеобразной формы – так называемые каламитики (от греч. «каламис» – тростник), то в последствии было обнаружено, что в ЖК состояние могут переходить и другие вещества, молекулы которых напоминают диски (дискотики) или пластины (санидики) (от греч. «санидис» – планка).

Первые сообщения о термотропных ЖК полимерах появились в 1974-1975 гг. в публикациях Я.С. Фрейдзона, В.П. Шибаева, Н.А. Плате (гребнеобразные ЖК системы), А. Ровиелло и А. Сиригу (ЖК полимеры с мезотенными группами в основной цепи). При синтезе целевых объектов они строго и последовательно придерживались правила Форлендера.

Лишь с конца 1980-х годов стали появляться публикации, связанные с так называемыми бананоподобными («banana-shaped») ЖК соединениями (олигомерами), которые можно рассматривать как вариант «мягкого» нарушения правила Форлендера. В отличие от *para*-замещенных линейных мезогенов бананоподобные ЖК соединения содержат *meta*-замещенные центральные ароматические фрагменты в жестком сегменте молекул.

В ходе изучения систем с нелинейными мезогенами возник вопрос, способны ли к самоорганизации макромолекулы, в которых вместо *meta*-замещенных в



центральном ядре мезогенов находятся *орто*-замещенные («клиновидные») фрагменты. Сведений о возможности реализации мезоморфного состояния в таких системах в литературе явно недостаточно, имеются лишь единичные публикации.

В связи с этим синтез и исследование макромолекул с нелинейными асимметричными жесткими фрагментами клиновидной V- или Y-образной формы в основной цепи представляется актуальным научным направлением в рамках общей проблемы самоорганизации регулярных жестко-гибких (RF [rigid-flexible]) полимеров. Выявление корреляционной зависимости между температурой термотропного перехода в ЖК состояние и степенью асимметрии нелинейных мезогенных фрагментов в основной цепи в сериях родственных по строению регулярных RF-полиэфиров позволит дать определенные рекомендации по получению термотропных ЖК-полимеров с заранее заданными свойствами.

Цель работы состояла в целенаправленном синтезе ряда новых RF-полиэфиров с нелинейными *o*- и *i*-замещенными жесткими фрагментами одинакового состава в основной цепи, выяснении способности таких макромолекул к самоорганизации, выявлении влияния различных структурных факторов на наличие и тип мезофазы и сопоставительном сравнении их мезоморфных свойств.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

- выбор объектов исследования – RF-полиэфиров с нелинейными T- и Y-образными мезогенными фрагментами с протяженным гетарилсодержащим заместителем;
- разработка способов целенаправленного синтеза новых мезогенных мономеров – азометинов на основе (гетеро)ароматических аминов – 5-амино-2-фенилбензоксазола и -бензотиазола, 2-(4-аминофенил)бензоксазола и - бензотиазола – и 2,5- и 3,4-дигидроксибензальдегидов;
- синтез соединений, используемых для получения гибких спейсеров макромолекул – алкилендиоксидароматических дикислот с различной длиной гибкой метиленовой развязки, а также их дихлорангидридов;
- разработка методов синтеза регулярных RF-полиэфиров на основе синтезированных мономеров с нестержнеобразными жесткими фрагментами T- и Y-образной формы в основной цепи полимеров;
- исследование способности синтезированных полимеров к самоорганизации.

Наряду с основной целью работы ставилась задача ответить на вопрос: все ли жесткие фрагменты ЖК полимера с нестержнеобразной топологией по своей природе являются мезогенами, то есть способны ли их низкомолекулярные аналоги образовывать мезофазу.

Диссертационная работа выполнена как часть плановых исследований по госбюджетной тематике «Физико-химические основы создания функциональных

наноразмерных систем и наноконструктов на их основе» (2008 – 2011 гг.).

Научная новизна работы определяется тем, что

- теоретические проблемы, обсуждаемые в настоящей работе, поставлены и решены впервые;
- первые разработаны способы целенаправленного синтеза и получены серии новых мономеров и регулярных RF-полиэфиров на их основе, содержащих в основной цепи нестержнеобразные жесткие фрагменты, обладающие T- и Y-образной топологией;
- проведено комплексное изучение строения и люминесцентных характеристик новых соединений, при пошаговом изменении молекулярной структуры исследована способность новых полиэфиров с T- и Y-образными жесткими фрагментами в основной цепи к самоорганизации;
- показано, что вопреки правилу Форлендера многие из полученных полимеров при плавлении образуют мезоморфное состояние смектического и нематического типа. При этом наблюдается снижение температуры перехода в ЖК состояние более чем на 100 градусов и расширение диапазона существования мезофазы на несколько десятков градусов по сравнению с RF-полиэфирами с линейными мезогенами;
- обнаружено нетривиальное явление существования регулярных ЖК полиэфиров, жесткие звенья которых не обладают мезогенными свойствами;
- установлено, что растворы большинства из синтезированных гетероциклических мономеров обладают сильной люминесценцией, которая, вопреки априорным ожиданиям доминирования процессов концентрационного самотушения, характерна и для растворов некоторых RF-полиэфиров.

Практическая значимость работы состоит в том, что экспериментально обоснована необходимость модернизации общепринятых представлений о молекулярной структуре способных к термотропной самоорганизации полимеров. Тем самым результаты работы открывают новые возможности для создания функциональных ЖК материалов. Синтезированные момеры и регулярные RF-полиэфиры, содержащие в основной цепи мезогенные фрагменты сложной пространственной микроархитектуры, являются новыми модельными объектами для решения фундаментальной проблемы – поиска взаимосвязи молекулярная структура – самоорганизация – макроскопические свойства вещества. Интенсивная люминесценция, проявляемая синтезированными азометиновыми мономерами и полимерами на их основе, открывает новые возможности их практического применения для создания люминесцентных органических композитов различного назначения.



### Основные положения, выносимые на защиту:

- Методики синтеза новых гетероциклических мономеров азометинового типа и регулярных RF-полиэфиров на их основе с T- и Y-образными жесткими фрагментами в основной цепи.
- Способность к термостойкой самоорганизации регулярных RF-полиэфиров с нестержнообразными жесткими фрагментами в основной цепи и их ЖК характеристики.
- Наличие флуоресцентных свойств у растворов синтезированных мономеров и полиэфиров.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на международных конференциях и симпозиумах: «Вклад университетов в развитие органической химии» (Санкт-Петербург, 2009), «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2009 и 2010), «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2010), «Неделя науки – 2011» (Санкт-Петербург, 2011), 7<sup>th</sup> «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems» (St. Petersburg, 2011), «Пластмассы со специальными свойствами» (Санкт-Петербург, 2011).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи и 8 тезисов докладов, поданы 2 заявки на патент РФ (по одной из них имеется решение о выдаче патента).

Личный вклад автора состоял в активном участии в формулировке цели и задач исследования, в планировании и непосредственном проведении синтеза объектов исследования, в определении строения и изучении свойств полученных соединений, в анализе полученных результатов, их интерпретации и обобщении, участии в оформлении результатов работы в виде патентов, научных статей и докладов.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы (101 наименований). Материал изложен на 94 страницах и включает 5 таблиц и 2 рисунка.

### Содержание работы

В первой главе диссертации – аналитическом обзоре – приведены литературные данные по структуре и свойствам ЖК олигомеров и полимеров, включающих нелинейные мезогенные фрагменты различной микроархитектуры. Выявлено, что полимерные системы с мезогенными клиновидными фрагментами Y-образной конфигурации практически не исследованы.

Вторая глава посвящена синтезу мезогенных мономеров, слейсеров, полиэфиров на их основе, изучению строения макромолекул с мезогенными звеньями

в основной цепи полимера, способных к термостойкой самоорганизации с образованием ЖК состояния. Мезогены «неправильной формы» в основной цепи полимера включают азометиновую группировку на основе 3,4- и 2,5-дигидроксибензалдегидов и аминов (гетеро)ароматического ряда. Выбор объектов исследования планировался таким образом, чтобы оценить вклад каждого структурного фрагмента макромолекулы на ее мезоморфные свойства. Для этого варьировались:

- пространственная T- или Y-образная форма жесткого звена при инвариантном слейсере и одинаковом гетероциклическом фрагменте мезогена;
- природа гетероатома в жестком фрагменте при неизменном слейсере и постоянной топологической форме мезогена;
- структура слейсера (длина метиленовой развязки) при инвариантной пространственной форме и одинаковой природе гетерофрагмента мезогена.

В соответствии с поставленными задачами синтетическая часть диссертации состоит из следующих основных разделов:

- синтез (гетеро)ароматических аминов;
- синтез мезогенных мономеров – оснований Шиффа с гидроксигруппами в бензольном кольце;
- получение синтонов – алкилдиоксисароматических кислот и их дихлорангидридов;
- синтез полиэфиров на основе полученных мономеров и синтонов;
- синтез низкомолекулярных аналогов, включающих Y-образный мезогенный фрагмент.

В этой главе содержатся также результаты исследования физико-химических свойств синтезированных мезогенных мономеров и полимеров, способности полиэфиров и их низкомолекулярных аналогов к самоорганизации, результаты изучения люминесцентных свойств (гетеро)ароматических аминов, оснований Шиффа и полиэфиров на их основе.

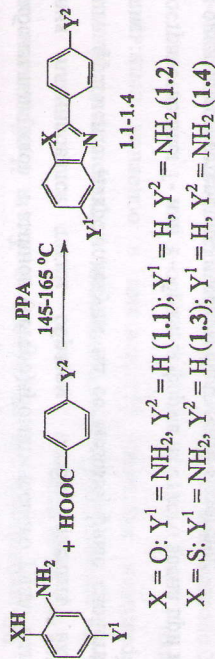
В третьей главе диссертации приведены методики синтеза мезогенных мономеров, синтонов и полиэфиров, спектрально-люминесцентные характеристики изученных соединений, результаты исследования мезоморфных превращений полученных полиэфиров с помощью метода поляризационной оптической микроскопии.

### **I Синтез (гетеро)ароматических аминов**

Синтез аминопроизводных (гетеро)ароматического ряда – 5-амино-2-фенилбензоксазола (1.1), 2-(4-аминофенил)бензоксазола (1.2), 5-амино-2-фенилбензотиазола (1.3) и 2-(4-аминофенил)бензотиазола (1.4) – осуществлялся



конденсацией соответствующих *o*-аминофенолов и *o*-аминотиофенолов с бензойной и *m*-аминобензойной кислотами в среде полифосфорной кислоты (РФА) по следующей схеме:



В отличие от обычно используемых методов получения таких аминов — конденсацией нитропроизводных фенолов и тиофенолов с хлорангидридами бензойной или *m*-нитробензойной кислот, с последующим восстановлением полученных динитропроизводных SnCl<sub>2</sub> в соляной кислоте или водородом на никеле Ренея и дальнейшей циклизацией аминопроизводных в соляной кислоте — этот способ позволил получить амины (1.1-1.4) с высоким выходом и практически без примесей.

Строение полученных соединений было подтверждено ИК и <sup>1</sup>H ЯМР спектрами.

## 2 Синтез оснований Шиффа

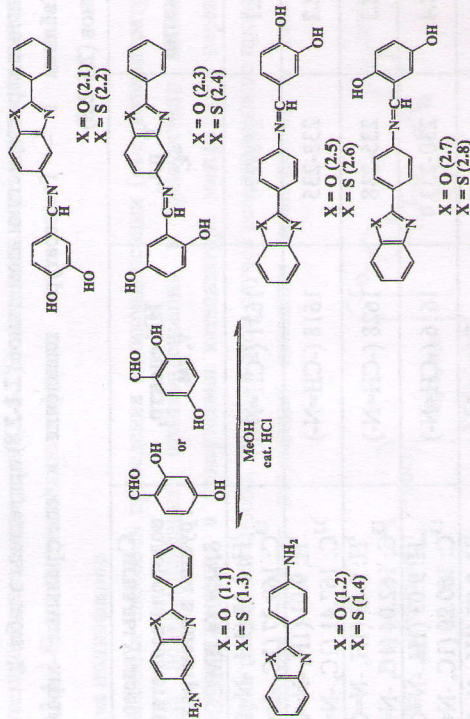
Известно, что условия получения оснований Шиффа зависят от активности исходных реагентов. Если она достаточно высока, образование азометинов происходит легко, например, при кипячении реагентов в спирте. Однако в случае малоактивных аминов и малоактивных альдегидов приходится активировать альдегидную компоненту введением катализатора, в качестве которого обычно используют протонную кислоту или кислоту Льюиса.

Попытки осуществить в соответствии с общепринятыми методиками конденсацию слабоактивных (гетеро)ароматических аминов (1.1-1.4) с малоактивными 3,4- и 2,5-дигидроксибензальдегидами были безуспешны.

Например, даже после 14-часовой выдержки 2-(4-аминофенил)бензоказола (1.2) и 3,4-дигидроксибензальдегида в ДМФА при 100-110 °C продукт конденсации, судя по данным ТСХ, не образовывался. Добавка в реакционную массу P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равно как и попытки провести конденсацию этих соединений при более высокой температуре — сплавлением реагентов при 150 °C, также не привели к образованию соответствующего азометина.

В публикациях последних лет при синтезе оснований Шиффа, включающих в качестве альдегидной компоненты малоактивные салициловый и 2-гидроксинафталевый альдегиды, для ускорения реакции и повышения выхода азометина (до 91-99%) в качестве катализатора было предложено использовать

соляную или муравьиную кислоты. Основываясь на этих данных, практически для каждого из полученных в работе азометинов (2.1-2.8) были подобраны индивидуальные условия синтеза.



Для этого осуществляли конденсацию в метиловом спирте, варьируя соотношение реагентов, температуру, продолжительность реакции и тип катализатора (HCl или HCOOH). Первоначально в реакцию вводился 10% мольный избыток 3,4- или 2,5-дигидроксибензальдегида, так как можно было ожидать, что альдегид в процессе нагревания может подвергнуться окислению. Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью ТСХ по исчезновению пятна исходного амина в реакционной массе. Во всех случаях при смешении растворов реагентов в метиловом спирте при 65 °C и добавлении каталитических количеств HCl или HCOOH наблюдалось резкое изменение окраски реакционной массы от бесцветной или слабо желтой до красно-оранжевой, и уже через 5-10 мин из раствора выпадал обильный ярко-желтый осадок. Было установлено, что введение в реакционную массу каталитических количеств HCl приводит к более высокому выходу азометинового производного, чем при использовании муравьиной кислоты, поэтому в препаративных синтезах использовался именно этот катализатор. Проведение реакции в атмосфере инертного газа — аргона — позволило использовать амин и альдегид в эквимолярном соотношении.

Полученные продукты кристаллизовались из ксилола и изопропилового спирта. В их ИК спектрах, снятых в таблетках KBr, наблюдались полосы от 1600 до 1631 см<sup>-1</sup> различной интенсивности, которые относятся к колебаниям HC=N связи. В спектрах <sup>1</sup>H ЯМР, наряду с сигналами ароматических протонов, четко просматриваются характеристичные синглеты протонов группы HC=N в области 8.0-9.1 м.д., а в



спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР – характеристичные сигналы углерода группы  $\text{NC}=\text{N}$  163.1-169.1 м.д. и  $\text{C}(2)$ -углерода оксазольного и тиазольного цикла 152.0-160.0 м.д.

Соединения (2.1-2.8) были получены впервые. Температуры плавления и спектральные характеристики азометинов (2.1-2.8) приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Температуры плавления и спектральные характеристики азометинов (2.1-2.8)

Азометин	Т. пл., °С	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Сигналы углерода и водорода азометиновой группы в спектрах ЯМР, $\delta$ , м.д. (в ДМСО- $d_6$ )
2.1	268-270	1631 (-CH=N-)	$^1\text{H}$ : 8.48 (1H, -N=CH-) $^{13}\text{C}$ : 169.37 (1C, -N=CH-)
2.2	233-235	1618 (-CH=N-)	$^1\text{H}$ : 9.01 (1H, -N=CH-) $^{13}\text{C}$ : 167.41 (1C, -N=CH-)
2.3	235-238	1628 (-CH=N-)	$^1\text{H}$ : 9.03 (1H, -N=CH-) $^{13}\text{C}$ : 162.04 (1C, -N=CH-)
2.4	230-233	1616 (-CH=N-)	$^1\text{H}$ : 9.03 (1H, -N=CH-) $^{13}\text{C}$ : 160.20 (1C, -N=CH-)
2.5	270-273	1614 (-CH=N-)	$^1\text{H}$ : 8.97 (1H, -N=CH-) $^{13}\text{C}$ : 164.05 (1C, -N=CH-)
2.6	255-258	1616 (-CH=N-)	$^1\text{H}$ : 9.08 (1H, -N=CH-) $^{13}\text{C}$ : 166.17 (1C, -N=CH-)
2.7	278-280	1610 (-CH=N-)	$^1\text{H}$ : 9.11 (1H, -N=CH-) $^{13}\text{C}$ : 163.10 (1C, -N=CH-)
2.8	237-240	1621 (-CH=N-)	$^1\text{H}$ : 9.05 (1H, -N=CH-) $^{13}\text{C}$ : 163.90 (1C, -N=CH-)

### 3 Получение синтонов

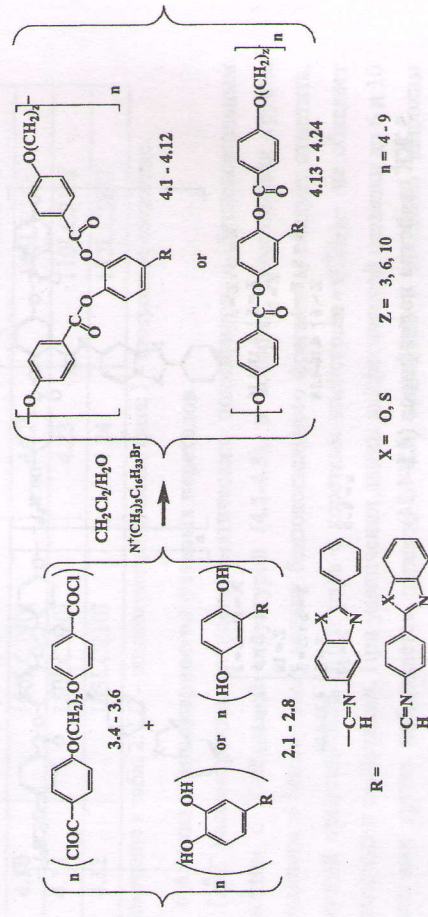
В качестве основного метода получения полиэфиров в работе был использован метод «обратной сборки», который позволяет синтезировать полиэферы с варьируемыми заместителями в мезогенном фрагменте и переменной длиной алифатической развязки непосредственно из двух мономеров: мономера с мезогенным фрагментом и базового мономера – так называемого «синтона».

В качестве синтонов были использованы 4,4'-пропилendioксибензойная (3.1), 4,4'-гексилendioксибензойная (3.2) и 4,4'-декалendioксибензойная (3.3) кислоты, которые были получены реакцией *n*-оксидбензойной кислоты с 1,3-дибромпропаном, 1,6-дибромгексаном и 1,10-дибромдеканом, соответственно, в водно-щелочной среде с каталитическим добавлением К.И. Синтоны (3.1-3.3) имеют высокие температуры плавления и трудно растворимы в обычных органических растворителях. Их строение подтверждено данными ИК спектров (полосы колебаний метиленовых групп – 2940-2850  $\text{см}^{-1}$ , карбонил карбоксильных групп – 1730-1750  $\text{см}^{-1}$ ). Кипячением в тионилхлориде в присутствии каталитических количеств ДМФА кислоты (3.1-3.3)

переводились в дихлориды (3.4-3.6), которые выделялись из реакционной массы, очищались кристаллизацией из смеси толуол – петролейный эфир 1:10 ÷ 1:50 (по объему). Синтезированные дихлориды (3.4-3.6) вводились в реакцию с мезогенными мономерами (2.1-2.8) для получения полиэфиров.

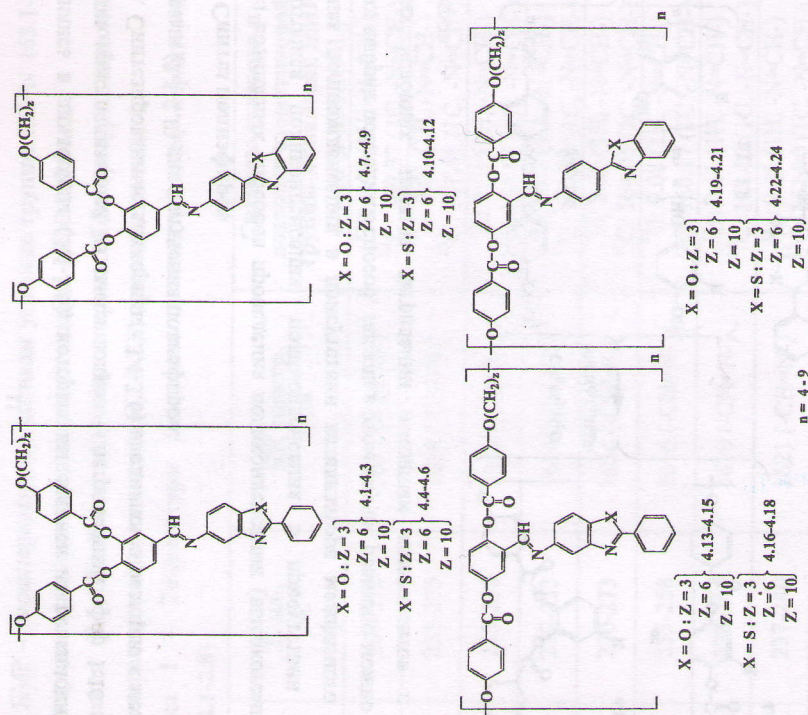
### 4 Синтез полиэфиров

Из возможных способов проведения поликонденсации (высокотемпературная безакцепторная поликонденсация, поликонденсация в присутствии акцептора, межфазная поликонденсация в присутствии катализатора межфазного переноса), нами был выбран последний способ, так как в этом случае реакцию можно проводить в мягких условиях, избегая деградации исходных компонентов и конечных полиэфиров.



Реакции азометинов (2.1-2.8) с дихлоридами (3.4-3.6) проводились в водно-органической среде –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  – в присутствии катализатора межфазного переноса – триметилгексадециламмоний бромида ( $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ ) – при комнатной температуре в течение 1-3 ч. При проведении реакции поддерживали величину pH водного слоя не ниже 8. Все образующиеся полиэферы (4.1-4.24) хорошо растворялись в дихлорметане и после разделения слоев осаждались из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  органическими растворителями в виде слабо окрашенных твердых осадков. Выходы полиэфиров (4.1-4.24) составляли около 40%. Их строение было подтверждено ИК спектрами. В спектре каждого полиэфира наблюдались характеристичные полосы колебаний карбонилла сложнэфирной группировки (1750-1735  $\text{см}^{-1}$ ), азометиновых (1600-1625  $\text{см}^{-1}$ ) и метиленовых групп (2940-2860  $\text{см}^{-1}$ ).





### 5 ЖК свойства полиэфи́ров (4.1-4.24)

Исследование способности полиэфи́ров (4.1-4.24) к термотропному мезоморфизму проводилось с помощью метода поляризационной оптической микроскопии на плавильном столике с поляризационным микроскопом типа Voetius. В табл. 2 приведены температуры фазовых переходов для полиэфи́ров (4.1-4.24). Фотографии ЖК текстур образцов, имеющих мезофазу, приведены во 2-ой главе диссертации.

Особенностью ЖК-полимеров является зависимость температур фазовых переходов от молекулярной массы макромолекул, что наиболее явно проявляется в области низких степеней полимеризации. Для полидисперсных образцов эта зависимость приводит, прежде всего, к расширению температурных границ фазовых превращений. В связи с этим, например, при переходе из кристаллического состояния в ЖК фазу могут одновременно наблюдаться кристаллическая, смектическая и нематическая фазы; при переходе из изотропного в мезоморфное состояние — изотропная, нематическая и смектическая фазы.

Таблица 2 — Температуры фазовых переходов полиэфи́ров (4.1-4.24)

Полиэфир	Температуры фазовых переходов, °С	Полиэфир	Температуры фазовых переходов, °С
4.1	Нет ЖК фазы	4.13	160LC185I
4.2	110LC260I	4.14	140LC222I
4.3	90LC197I	4.15	123LC185I
4.4	Нет ЖК фазы	4.16	160LC185I
4.5	131LC290I	4.17	148LC192I
4.6	110LC215I	4.18	130LC186I
4.7	126LC193I	4.19	Нет ЖК фазы
4.8	89LC210I	4.20	145LC210I
4.9	60LC120I	4.21	110LC175I
4.10	160LC190I	4.22	145LC168
4.11	150LC310I	4.23	110LC210I
4.12	133LC210I	4.24	152LC187I

Примечание к табл. 2: LC — жидкокристаллическая фаза; I — изотропное состояние

### 6 Анализ закономерностей фазовых переходов

При рассмотрении алкиленароматических полиэфи́ров с бензоксазольным фрагментом с Y-образной структурой (4.1-4.3), в которых азометиновая группа присоединена к бензольному кольцу бензоксазольного фрагмента, следует отметить, что первый представитель этого ряда с коротким спейсером  $-(CH_2)_3-$  не обладает мезоморфными свойствами. При увеличении длины алифатической развязки до 6 и 10 метиленовых групп наблюдается переход в ЖК состояние с довольно широким температурным интервалом существования мезофазы, причем температура перехода снижается с увеличением длины спейсера (табл. 2). Для этих соединений характерны фазовые переходы  $Cr-Sm-N-I$ , где Cr — кристаллическое состояние, Sm — смектическая мезофаза, N — нематическая мезофаза, I — изотропное состояние.

В отличие от предыдущего ряда, полиэфи́ры (4.7-4.9), у которых азометиновая группа присоединена к неконденсированному бензольному кольцу, связанному с бензоксазольным фрагментом, обладают ЖК свойствами. В сравнение с (4.1-4.3) они имеют более низкие температуры перехода и более узкие интервалы существования мезофазы. Нематическая мезофаза соединений (4.7-4.9) склонна к самопроизвольному образованию гомеотропной текстуры (табл. 2).

Алкиленароматические полиэфи́ры бензоксазольного ряда с T-образной топологией мезогена 4.13-4.15 и 4.19-4.21 склонны к образованию смектической мезофазы.

Если сравнивать полиэфи́ры бензоксазольного ряда с Y- и T-образными мезогенами с



одинаковым числом метиленовых звеньев, т. е. 4.1-4.3 с 4.13-4.15, 4.7-4.9 с 4.19-4.21, то можно видеть, что для соединений с Y-образной топологией характерны более низкие температуры перехода в ЖК состояние и более широкие интервалы существования мезофазы (табл. 2).

При сопоставлении полиэфиров с одинаковыми типом мезогена, положением азометиновой группы по отношению к ароматическому фрагменту и числом метиленовых звеньев, но отличающихся природой гетероатома в гетерокольце - O или S, т. е. 4.8 с 4.11, 4.20 с 4.23, можно отметить, что бензотриазольное производное с Y-образной топологией (4.11) переходит в ЖК состояние при более высокой температуре, чем соответствующее бензоксазольное (4.8) (табл. 2), в то время как бензотриазольный полиэфир с Г-образной топологией (4.23) - наоборот, при более низкой по сравнению с бензоксазольным аналогом (4.20). В обоих случаях наблюдается более широкий интервал существования мезофазы для бензотриазольных производных.

### 7 Конформационные свойства полиэфира (4.2)

Для полиэфира (4.2), выбор которого был обусловлен широким температурным диапазоном существования ЖК состояния, были исследованы конформационные свойства. Образец (4.2) был подвергнут дробному фракционированию (растворитель - диоксан, осадитель - этиловый спирт). Для ряда полученных фракций на поляризационном микроскопе Воейтса были определены температуры переходов в ЖК ( $T_{m1}$ ) и изотропное ( $T_{is}$ ) состояния (табл. 3). К сожалению, установить типы мезофаз выделенных фракций с помощью поляризационно-микроскопических исследований не удалось. Можно лишь отметить значительную вязкость ЖК расплавов, характерную для мезофазы смектического типа.

Исследование молекулярно-гидродинамических свойств фракций полиэфира были выполнены в диоксане (плотность  $\rho_0 = 1.034 \text{ г/см}^3$ , вязкость  $\eta_0 = 1.21 \text{ мПа/с}$  при  $24^\circ\text{C}$ ). Характеристические вязкости  $[\eta]$  были измерены капиллярным вискозиметром Оствальда по стандартной методике. Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  определены на поляризационном диффузомере в стеклянной кювете длиной 3 см при  $24^\circ\text{C}$ . Концентрация растворов  $c$  не превосходила  $0.1 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$ , что соответствует практически предельному разбавлению и тем самым исключает необходимость экстраполяции данных измерений к  $c = 0$ . Измеренные величины  $[\eta]$  и  $D$  приведены в табл. 3.

В результате анализа данных табл. 3 в интервале молекулярных масс 1300 - 6290 были получены следующие зависимости:

$$[\eta] = 1.41 M_{\text{нр}}^{0.16}$$

$$D = 3.07 \cdot 10^{-5} M_{\text{нр}}^{-0.39}$$

Малые по абсолютной величине показатели степени  $a = 0.16$  и  $b = 0.39$  указывают на большую величину относительного диаметра статистического сегмента полимерной цепи  $d/A$  ( $d$  - диаметр сегмента,  $A$  - длина сегмента Куна). Из рассмотрения гидродинамических характеристик  $[\eta]$  и  $D$  на молекулярном уровне согласно модели червеобразной цепи без объемных эффектов была найдена длина сегмента Куна  $A = 19.8 \cdot 10^8 \text{ см}$ , практически совпадающая с длиной мономерного

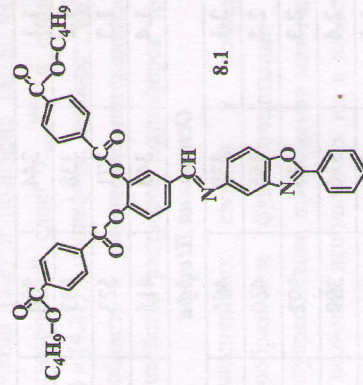
звена  $\lambda = 16.9 \cdot 10^8 \text{ см}$ . Для диаметра цепи было получено значение  $d = 13.9 \cdot 10^8 \text{ см}$ , согласующееся с размерами бокового заместителя. Эти данные подтверждают гибкоцепной характер полиэфира (4.2).

Таблица 3 - Гидродинамические характеристики и температуры фазовых переходов фракций полиэфира (4.2).

Фракция	Вязкость $[\eta]$ , $\text{дл} \cdot \text{г}^{-1}$	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$ , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Молекулярная масса $M_{\text{нр}}$	$T_{\text{п}}$	
				$T_{\text{п1}}$	$T_{\text{п2}}$
1	0.075	1.9	1300	104	225
2	0.073	1.7	1530		
3	0.078	1.3	2960	110	235
4	0.089	1.3	3840	112	236
5	0.09	1.2	4590		
6	0.09	1.15	4990	110	247
7	0.088	1	6290	110	260

### 8 «Безмезогенный» ЖК полиэфир (4.2)

Адекватной моделью мономерного звена гибкоцепного ЖК полиэфира (4.2) является соединение (8.1), полученное путем взаимодействия дигидроксипроизводного (2.1) и хлорида монобутилового эфира терефталевой кислоты:



Изучение мезоморфных превращений соединения (8.1) с помощью метода поляризационной оптической микроскопии показало, что в отличие от полиэфира (4.2) модельная структура (8.1) не обладает способностью к самоорганизации. Таким образом, полиэфир (4.2) можно рассматривать как ЖК полимер, макромолекулы которого не содержат мезогенов. В этом случае образование мезофазы, по-видимому, обусловлено неким «эффектом полимерной цепи», т. е. связывание в полимерную цепь жестких фрагментов, не проявляющих самостоятельно мезогенных свойств, усиливает их стремление к самоорганизации. Этот результат свидетельствует об



ограниченном характере не только правила Форлендера, но и других теоретических представлений о термотропном мезоморфизме полимеров.

### 9 Люминесцентные свойства аминов (1.1-1.4), азометинов (2.1-2.8) и полиэфиров (4.15, 4.21)

При выполнении диссертационной работы было обнаружено, что растворы исходных гетероароматических аминов (1.1-1.4), большинства полученных из них оснований Шиффа (2.1-2.8) и некоторых алкиленароматических полиэфиров (4.15 и 4.21) обладают интенсивной флуоресценцией в области длин волн  $\lambda = 374-523$  нм при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda = 325-371$  нм. При этом некоторые соединения по интенсивности флуоресценции (приведенной для всех соединений к концентрации  $10^{-6}$  М) на порядок превосходят бипиридильные комплексы рутения.

В табл. 4 приведены люминесцентные свойства указанных соединений. Спектры были получены на спектрофотометре LS-100 фирмы РГІ в растворе ДМФА, относительные интенсивности приведены к концентрации  $10^{-6}$  М.

Таблица 4 — Характеристики спектров флуоресценции аминов (1.1-1.4), азометинов (2.1-2.8) и полиэфиров (4.15, 4.21)

Соединение	$\lambda_{\text{возб}}$ нм	$\lambda_{\text{люм}}$ нм	$\lambda_{\text{люм}}^{\text{макс}}$ нм	$I_{\text{отн}}^{\text{макс}}$ $10^{-6}$ М
1.1	344	500		206.0
1.2	338	383		248.2
1.3	371	523		70.4
1.4	343	415		1707.0
Основания Шиффа				
2.1	339	405		17.0
2.2	365	430		11.5
2.3	338	392		43.1
2.4	336	399		15.6
2.5	342	386		163.9
2.6	245	421		250.1
2.7	337	401		67.4
2.8	345	418		350.1
Полиэфиры				
4.15	336	449		11.8
4.21	325	374		113.7

Полученные данные позволили выявить зависимость люминесцентных свойств от химического строения изученных соединений. По сравнению с незамещенными 2-фенилбензасолами введение электронодонорной группы  $\text{NH}_2$  в молекулы 2-фенилбензоксазола и 2-фенилбензотиазола приводит к сдвигу максимума спектра флуоресценции  $\lambda_{\text{люм}}^{\text{макс}}$  в длинноволновую область, причем в случае гетероароматических аминов (1.1) и (1.3) наблюдаются более высокие значения сдвига по сравнению с ароматическими аминами (1.2) и (1.4). При этом у соединений (1.2) и (1.4) интенсивность флуоресценции значительно выше.

В основаниях Шиффа (2.1-2.4) наблюдается резкий сдвиг  $\lambda_{\text{люм}}^{\text{макс}}$  в коротковолновую область и сильное уменьшение интенсивности люминесценции по сравнению с соответствующими аминами (1.1) и (1.3). У азометинов (2.5-2.8) положение  $\lambda_{\text{люм}}^{\text{макс}}$  практически не меняется в сравнении с аминами (1.2) и (1.4), однако, как и для предыдущих веществ, наблюдается снижение интенсивности люминесценции.

Влияние природы гетероатома в гетерокольце сказывается лишь на интенсивности флуоресценции. Для производных бензотиазола наблюдаются более высокие значения интенсивности по сравнению с бензоксазольными, особенно для соединений (1.4, 2.6, 2.8), у которых заместитель находится в неконденсированном бензольном кольце.

Если сравнивать азометин (2.3) и полиэфир (4.15) на его основе, то для последнего наблюдается bathochromный сдвиг  $\lambda_{\text{люм}}^{\text{макс}}$  и снижение интенсивности  $I_{\text{отн}}^{\text{макс}}$ . Для соединений (2.7) и (4.21) у полиэфира, наоборот, наблюдается небольшой сдвиг в коротковолновую область и увеличение интенсивности в 2 раза. Таким образом, люминесцентные свойства растворов полиэфиров требуют специального, более подробного изучения.

Обнаружение люминесцентных свойств у исследуемых соединений свидетельствует о целесообразности функционализации ароматических RF-полиэфиров. Интенсивная флуоресценция, проявляемая мезогенными мономерами и полимерами на их основе, позволит использовать их в качестве люминесцентных меток для различных полимерных композитов.

### ВЫВОДЫ

1. Конденсацией аминопроизводных 2-фенилбензоксазола и 2-фенилбензотиазола, с варьируемым положением аминогруппы по отношению к бензольному фрагменту, с 3,4- и 2,5-дигидроксibenзальдегидами получен ряд новых гетарилсодержащих азометинов, обладающих Г- и У-образной формой.
2. Взаимодействием гетарилсодержащих азометинов с хлорангидридами алкилендиоксибензойных кислот синтезированы четыре серии регулярированных RF-



полиэфиров с пошаговым изменением микроструктуры жестких гетарилсодержащих фрагментов, с различной длиной гибких алифатических развязок и варьируемой природой гетероатома в бензозольном фрагменте.

3. Установлено, что полученные соединения, а именно – (гетеро)ароматические амины, основания Шиффа на их основе и соответствующие полиэферы – обладают люминесценцией, причем интенсивность флуоресценции растворов некоторых из них сопоставима с интенсивностью флуоресценции растворов органических производных редкоземельных элементов.
4. Показано, что вопреки правилу Форлендера большинство из полученных RF-полиэфиров с неплоскостной T- и Y-образной топологией мезогена обладает термотропным мезоморфизмом. На температуры фазовых переходов и интервалы существования мезофаз влияет длина гибкой метиленовой развязки, пространственная T- или Y-образная форма мезогена, положение азометиновой группы по отношению к бензозольному фрагменту и природа гетероатома в бензозоле.
5. Установлено, что связывание в полимерную цепь жестких фрагментов, не проявляющих вне цепи мезогенных свойств, усиливает их способность к самоорганизации.
6. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости модернизации существующих представлений о термотропном мезоморфизме.
7. В результате работы значительно расширен класс ЖК полимеров с жесткими фрагментами в основной цепи.

#### *Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:*

##### Патенты

1. Черниенко А.В., Рудая Л.И., Паутов В.Д., Рамш С.М., Шаманин В.В. «Люминесцентные азометины». Заявка на патент РФ № 2010131715. Приоритет от 28.07.2010. Положительное решение о выдаче патента РФ от 27.01.2012.
2. Черниенко А.В., Никифорова Ю.Н., Рудая Л.И., Паутов В.Д., Рамш С.М., Шаманин В.В. «Люминесцентные азометины бензотиазольного ряда». Заявка на патент РФ № 2011105260. Приоритет от 15.02.2011.  
*Статья в журналах из перечня ВАК*
3. Бушин С.В., Андреева Л.Н., Стрелина И.А., Рудая Л.И., Черниенко А.В., Рамш С.М., Шаманин В.В. Синтез и конформационные свойства алкиленароматических полиэфиров с нелинейными гетарилсодержащими мезогенными фрагментами в основной цепи // Журн. прикладн. химии. 2011. Т. 84. № 5. С. 802-809.
4. Черниенко А.В., Никифорова Ю.Н., Рудая Л.И., Рамш С.М., Шаманин В.В. Новые азометины на основе 2,5-дигидроксибензальдегида и аминов 2-фенилбензотиазола

– мезогенные мономеры для жидко-кристаллических полиэфиров // Журн. орг. химии. 2011. Т. 47. № 10. С. 1574-1575.

5. Черниенко А.В., Рудая Л.И., Рамш С.М., Шаманин В.В., Андреева Л.Н. Новые термотропные жидкокристаллические алкиленароматические полиэферы с нелинейными гетарилсодержащими мезогенами // Известия Санкт-Петербургского государственного института (технического университета). 2012. № 13(39). С. 46-49.
6. Другие публикации и тезисы докладов  
Черниенко А.В., Большаков М.Н., Рудая Л.И., Рамш С.М., Шаманин В.В. Синтез и исследование жестко-гибких полиэфиров с нелинейными азотсодержащими мезогенами // Сборник тезисов международной конференции «Вклад университетов в развитие органической химии». Санкт-Петербург, 22-25 июня 2009 г. С. 114-115.
7. Chernienko A.V., Bolshakov M.N., Rudaya L.I., Andreeva L.N., Ramsh S.M., Shamanin V.V. Heteroaromatic azomethines – new nonlinear mesogene monomers for liquid crystalline polyesters // Program and Abstract Book of the 5th Saint-Petersburg Young Scientists Conference «Modern problems of polymer science», St. Petersburg, October 19-22, 2009. P. 44.
8. Черниенко А.В., Никифорова Ю.Н., Большаков М.Н., Рудая Л.И., Рамш С.М., Шаманин В.В. Жестко-гибкие полиэферы с нелинейными гетарилсодержащими мезогенными фрагментами // Программа и тезисы докладов 6<sup>ой</sup> Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург, 18-21 октября 2010 г. С. 39.
9. Черниенко А.В., Большаков М.Н., Рудая Л.И., Рамш С.М., Шаманин В.В. Жестко-гибкие полиэферы с нелинейными азотсодержащими мезогенами // Сборник тезисов XIII молодежной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии». Новосибирск, 12-19 сентября 2010 г. С. 178.
10. Черниенко А.В., Рудая Л.И., Рамш С.М., Шаманин В.В. Новые люминесцентные азометины гетероароматического ряда // Сборник тезисов научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки – 2011» Санкт-Петербургского государственного института (технического университета). СПб.: СПбГТИ(ТУ), 30 марта-1 апреля 2011. С. 17.
11. Shamanin V.V., Chernienko A.V., Bolshakov M.N., Rudaya L.I., Andreeva L.N., Ramsh S.M. Liquid crystalline polyesters with T-, V- and Y-shaped rigid fragments in the main chain and their non-liquid crystalline low molecular models // Program and Abstract Book of the 7th International Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems». St. Petersburg, June 6-10, 2011. P. 203.



12. Shamanin V.V., Chernienko A.V., Bolshakov M.N., Rudaya L.I., Pautov V.D., Ramsh S.M. New heteroarylcontaining benzylidenamines – luminescent monomers for condensation polymers // Program and Abstract Book of the 7th International Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems». St. Petersburg, June 6-10, 2011. P. 046.
13. Черниенко А.В., Рудая Л.И., Большаков М.Н., Рамш С.М., Андреева Л.Н., Шаманин В.В., Андреева Л.Н. К вопросу о самоорганизации жестких структурных фрагментов макромолекул // Сборник научных трудов международной научной конференции «Пластмассы со специальными свойствами» Санкт-Петербургского государственного института (технического университета). СПб.: ЦОП «Профессия», 17-19 октября 2011. С. 165-167.

---

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Печл. 1,25. Тираж экз. 100. Зак. № 73

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)»

---

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26  
Типография издательства СПбГИ(ТУ), тел. 49-49-365, e-mail: [publ@technolog.edu.ru](mailto:publ@technolog.edu.ru)