

УДК 541.1'.128+541.66

И. М. Петрова, А. В. Казначеев, П. В. Петровский, Н. Н. Макарова

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ЦИАНОБИФЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LIQUID CRYSTAL METHYLCYCLOTETRASILOXANE POLYMERS WITH SIDE MESOGENIC CYANOBIPHENYL GROUPS**

Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

*Реакцией гидросилилирования циклолинейных полиметил(винил)циклотетрасилоксанов с 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеcanoатом в присутствии катализатора Карстеда синтезированы новые ЖК-полимеры с главной циклолинейной полиметилциклотетрасилоксановой цепью и с боковыми от двух до четырех мезогенными цианобифенильными группами, присоединенными к основной цепи гибкой алифатической  $-(CH_2)_{10}-$  плюс тетраметилдисилоксановой развязкой. Методами ИК, ЯМР  $^1H$ ,  $^{29}Si$  спектроскопии и гидродинамических характеристик подтверждено циклолинейное строение главной цепи и боковых группировок ЖК-полимеров. Методами ДСК и поляризационной оптической микроскопии определены температуры и энтальпии фазовых переходов ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов и показано, что с увеличением количества мезогенных групп повышается температура всех полимезоморфных переходов и их энтальпия. Методом поляризационной оптической микроскопии по виду текстур определены возникающие смектические ЖК-фазы (SmA и SmC). Методом МУРР показано, что межцепные расстояния в ЖК ЦЛ полимерах уменьшаются с увеличением числа мезогенных групп в звене полимера от 50,01 до 44,80 Å.*

*New LC polymers with the main cyclolinear polymethylcyclotetrasiloxane chain and the side mesogen cyanobiphenyl groups from two to four united to the main chain across aliphatic  $-(CH_2)_{10}-$  and/plus tetramethylsiloxane spacer were synthesized by the reaction of hydrosilylation cyclolinear polymethyl(vinyl)cyclotetrasiloxanes with 4'-cyanobiphen-4-yl-11-(tetramethylsiloxyl)undecanoat. By the methods of IR, NMR  $^1H$ ,  $^{29}Si$  spectroscopies, GPC, viscosimetry the cyclolinear structure of main chain and side groups LC polymers were established. By the method of DSC and polarizing optical microscopy the temperature and enthalpy of phase transitions were determined, it was shown that with the increase of the mesogen groups' number in the LC polymer the temperature and enthalpy of all polymesomorphic transitions were raised. By the method of polarizing optical microscopy based on the texture appearance the formed smectic liquid crystals phases (SmA and SmC) were determined. The SAXS method showed that the interchain distance of LC cyclolinear polymethylsiloxane decreased from 50,01 to 44,80 Å with the increase of mesogen groups number in a polymer unit.*

**Ключевые слова:** жидкокристаллические полимеры, циклолинейные полиметилсилоксаны, гидросилилирование, катализатор платины, мезогенная группа, фазовые переходы, малоугловое рентгеновское рассеяние, поляризационная оптическая микроскопия.

**Key words:** liquid-crystalline polymer, cyclolinear polymethylsiloxane, hydrosilylation, platinum catalyst, mesogenic group, phase transitions, SAXS, polarizing optical microscopy.

## Введение

Недавно нами сообщалось о синтезе новых ЖК гребнеподобных полиметилсилоксанов с циклогексасилоксановым строением звена основной цепи, соединенных с боковыми мезогенными цианобифенильными группами через гибкую алифатическую  $(\text{CH}_2)_{10}$  и тетраметилдисилоксановую развязку [1]. При исследовании свойств ЖК циклолинейных полиметилциклогексасилоксановых полимеров с одной до четырех мезогенных групп в звене цепи обнаружено, что склонность к полимезоморфизму повышается (до четырех фазовых переходов) с увеличением количества мезогенных групп, а межслоевые расстояния уменьшаются. С ростом числа мезогенных групп наблюдается повышение температуры фазовых переходов и энтальпии перехода изотропный расплав  $\rightarrow$  смектическая  $S_mA$  фаза. С другой стороны при исследовании физикохимических свойств синтезированного нового класса циклолинейных полиорганосилоксанов одним из авторов было показано, что тип упаковки макромолекул в массе и пленках зависит от дизайна звена (размера циклосилоксана, его симметрии, конформации и заместителей у атома кремния) в результате самоорганизации образуются 1D (sanidic) и 2D (columnar) типы упаковки макромолекул [2 – 4]. Методом молекулярного моделирования поли(оксигексаорганоциклотетрасилокси-2.6-диил)ов для  $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$  в мезоморфном состоянии показало, что энергетически выгодной моделью цепи является спираль  $3_1$  или  $3_2$ , которая является зеркальным отображением цепи  $3_1$  [5]. Таким образом, разными физико-химическими и расчетными методами продемонстрированы различия, возникающие в организации этих полимеров. Принимая во внимание, что циклолинейные поли(оксигексаорганоциклотетрасилоксан-2.6-диил)ы имеют упаковку типа спирали  $3_1$  или  $3_2$  можно предположить, что боковые мезогенные заместители, также как и любые из вышеперечисленных алкильных заместителей, при закручивании спирали будут повторяться, в результате могут формироваться разные типы смектических фаз, в том числе возможно возникновение хиральной смектической  $S_mC^*$  фазы.

Целью данной работы является синтез ЖК циклолинейных полиметилсилоксанов реакцией гидросилилирования поли[оксиметил(винил)циклотетрасилокси-2.6-диил]ов с содержанием винильных групп от двух до четырех с 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеканоем в присутствии катализатора Карстеда и исследование влияния положения мезогенных групп в  $\text{CH}_3(\text{Mes})\text{SiO}$ ,  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  фрагментах или в обоих одновременно, а также их содержания на полимезоморфизм и тип упаковки в ЖК-состоянии.

## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  полимеров регистрировали на спектрометре «Bruker Av – 400» при 20 °С в растворе  $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$  или  $\text{C}_6\text{D}_6$ . ИК-спектры записывали на спектрометре «Specord M – 82» в таблетках с KBr. Температуру и энтальпию фазо-

вых переходов полимеров определяли методом ДСК на приборе «Perkin – Elmer DSC – 7», скорость нагревания 20 К/мин ( $T_c$  – температура стеклования,  $T_i$  – температура изотропизации).

Средние ММ, ММР получены методом ГПХ на приборе «Bruker LC 21» и рефрактометрического детектора Knauer, для колоноки  $\mu$ -стирогель и системы обработки данных эохром. Растворитель ТГФ, скорость потока 0,8 мл/мин, температура 25 – 30 °С. Калибровка по полистирольному стандарту с учетом стерического фактора Q.

Фазовое состояние образцов определяли методом оптической поляризационной микроскопии с помощью микроскопа «Axiolab Pol» фирмы «Zeiss», нагревательный столик с системой управления («Linkam»). Образцы приготовлены в виде тонких слоев (толщиной порядка 10 микрон) между двумя стеклами.

Рентгенодифракционные измерения выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3: излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), режим генератора 36 кВ×20 мА, графитовый монохроматор на вторичном пучке. Съемку проводили в геометрии Брегга–Брентано, в непрерывном режиме со скоростью сканирования 1 К/мин, шаг по углу составлял 0,1 град. Перед дифракционными измерениями образцы термостатировали 20 мин, температуру контролировали в пределах  $\pm 1$  °С. Измерения малоуглового рентгеновского рассеяния проводились на малоугловом рентгеновском дифрактометре NECUS-3 (Австрия) с однокоординатным позиционно-чувствительным газовым детектором. Рабочая смесь детектора 90 % Ar + 10 %  $\text{CH}_4$ . В качестве источника излучения использован рентгеновский источник SEIFERT-3003 с медным анодом (длина волны излучения  $\text{CuK}_\alpha = 1,542$  ангстрем). Использовалась коллимационная система по схеме Кратки. Угловой диапазон регистрации от 0,1 до 5 градусов. Образец измерялся при комнатной температуре. Время экспозиции 2000 сек. Коллимационная поправка вводилась согласно стандартным методикам.

В реакции гидросилилирования использовали катализатор Карстеда фирмы Aldrich 3 % раствор в ксилоле платина (O)-1.3-дивинил-1.1.3.3-тетраметилдисилоксановый комплекс.

Поли[окси-(2.6-дивинил-4.4.8.8-октаметилциклотетрасилокси-2.6-диил)] (I) с  $[\eta] = 0,16 \text{ дл/г}$ ,  $M_w = 21,8 \cdot 10^3$ ,  $M_n = 4,870$ ,  $M_w/M_n = 2,15$ , поли[окси-(4.8-дивинил-2.4.6.8-тетраметилциклотетрасилокси-2.6-диил)] (II) с  $[\eta] = 0,10 \text{ дл/г}$ ,  $M_w = 18,1 \cdot 10^3$ , поли[окси-(2.4.6.8-тетравинил-4.8-диметилциклотетрасилокси-2.6-диил)] с  $[\eta] = 0,12 \text{ дл/г}$ ,  $M_w = 20,3 \cdot 10^3$  (III) получали по методике [6].

4'-цианобифенил-4-ил)ундец-10-еноат (IV) получали по методике [7] ацилированием 4'-цианобифенил-4-ола хлорангидридом ундец-10-еновой кислоты в безв. ТГФ в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$ . Выход 80 % после 2-х кратной перекристаллизации из этилового спирта т.пл. 49,5 °С,  $T_{N-I} = 75,0$  °С ( $T_{N-I}$  – температура фазового перехода из нематической фазы в изотропную).

4'-Цианобифен-4-ил-11-(диметилхлорсил)ундеканоат (V) и 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеканоат (VI) получены по методике [8].

#### Синтез ЖК ЦЛ полиметилциклотетрасилоксанов

Синтез полимера VII проводили следующим образом. Трехгорлую колбу с двумя кранами для подачи и отвода аргона, холодильником, магнитной мешалкой заполняли аргоном и вакуумировали при 100 °С при 1 мм рт.ст., процедура повторена три раза, после чего в токе аргона помещали 0,051 г ( $1,7 \times 10^{-4}$  моля) полимера I, 0,166 г ( $3,3 \times 10^{-4}$  моля) соединения VI и 0,4 мл абсолютного толуола. После полного растворе-

ния соединений **I** и **VI** в токе аргона добавляли 0,3 мкл 3 % раствора в ксилоле катализатора Карстеда и подачу аргона прекращали. Реакционную колбу нагревали 5 ч 30 мин при 67 – 70 °С при перемешивании на магнитной мешалке. Через 5 ч 30 мин в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  протоны  $\text{H-Si}$  и  $\text{CH}_2=\text{CHSi}$  групп отсутствовали. Продукт реакции растворяли в 1,4 мл толуола, раствор пропускали через колонку, заполненную силикагелем для удаления платины. Толуол удаляли в вакууме 1 мм рт. ст. при 80 °С, получили 0,185 г (75,3 %) продуктов реакции. Продукт реакции растворяли в 0,6 мл бензола, после добавления 0,6 мл метилового спирта наблюдали выпадение полимера, который промыли 3 раза 0,8 мл спирта. После вакуумирования до постоянного веса при 1 мм рт. ст. при 80 °С получили 0,14 г (63,6 %) полимера **VII** с  $[\eta] = 0,19$  дл/г,  $T_{\text{и}} = 90$  °С,  $M_w = 70,1 \times 10^3$ . В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.) полимера **VII** присутствуют сигналы 0,09 (с, 12H  $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_{2\text{лин}}$ ); 0,14 (уш. с, 6H  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{\text{цик}}]$ ); 0,52 (м, 4H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}$  и 2H  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 1,31 (м, 14H  $(\text{CH}_2)_7$ ); 1,76 (м, 2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ); 2,59 (м, 2H  $\text{CH}_2\text{COO}$ ); 7,15 – 7,18 (уш.м, 2H, *o*-CH,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ ); 7,55 – 7,71 (уш.м, 2H, *m*-CH,  $\text{CH-CH-C-N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ; 2H, *m*-CH,  $\text{CH-CH-C-O}$ ; 2H, *o*-CH;  $\text{CH-CH-C-O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ),). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.): 8,04 (с,  $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ); 7,44 (с,  $\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ); -18,37...-19,51 (уш.м,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{\text{цик}}$ ); -66,27... -66,84 (уш. 3с,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}$ ); ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 808, 842 ( $\text{CH}_3$ ), 1034, 1079 ( $\text{SiO}$ ), 1260 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 1610 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1758 ( $\text{COO}$ ) 2234 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2930 ( $\text{CH}_2$ ), 2857, 2958 ( $\text{CH}_3$ ).

*Синтез полимера VIII* проводили по методике аналогичной получению полимера **VII**. В колбу вводили 0,061 г ( $2,0 \cdot 10^{-4}$  моля) полимера **II**, 0,20 г ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  моля) соединения **VI** и 0,5 мл абсолютного толуола. В полученный толуольный раствор в токе аргона добавляли 0,3 мкл катализатора Карстеда. Реакционную смесь нагревали 4 ч при 65 – 67 °С при перемешивании на магнитной мешалке. После 4 ч нагревания в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси отсутствовали протоны для  $\text{CH}_2=\text{CHSi}$  групп. Продукты реакции растворяли в 1,5 мл толуола, толуольный раствор пропускали через колонку, заполненную силикагелем. Толуол удаляли до постоянного веса в вакууме при 1 мм рт. ст. при 80 °С продуктов реакции, получили 0,20 г полимера (77,0 %), к которому добавляли 0,6 мл бензола, после полного растворения при введении 0,7 мл метанола осаждался полимер, полимер дважды промывали 0,6 мл метанолом. После вакуумирования при 60 °С (1,0 мм рт. ст.) до постоянного веса получили 0,17 г (65,4 %) полимера **VIII**  $[\eta] = 0,12$  дл/г,  $T_{\text{и}} = 92 - 94$  °С.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.) полимера **VIII** присутствуют сигналы 0,06 (уш. с, 12H  $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_{2\text{лин}}$ ); 0,13 (уш.м, 3H  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  и 3H  $\text{CH}_3(\text{Mes})\text{SiO}_{\text{цик}}$ ); 0,48 (уш.м, 4H  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$  и 2H  $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{Si}$ ); 0,53 (уш.м, 4H  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$  и 2H  $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{Si}$ ); 1,29 (уш.м, 14H  $(\text{CH}_2)_7$ ); 1,78 (м, 2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ); 2,60 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 7,19–7,22 (уш.м, 2H, *o*-CH,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ ); 7,55–7,71 (уш.м, 2H,  $\text{CH-CH-C-N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ; 2H, *m*-CH,  $\text{CH-CH-C-O}$ ; 2H, *o*-CH;  $\text{CH-CH-C-N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ),).

Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.): 8,07 (с,  $(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ); 7,39 (с,  $\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ); -19,56 (уш.с,  $(\text{CH}_3)\text{Mes SiO}_{\text{цик}}$ ); -64,72... -66,00 (уш. 3с,  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 808, 842 ( $\text{CH}_3$ ), 1030, 1080 ( $\text{SiO}$ ), 1260 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 1603 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1756 ( $\text{COO}$ ) 2232 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2928 ( $\text{CH}_2$ ), 2855, 2956 ( $\text{CH}_3$ ).

*Синтез полимера IX* проводили по методике аналогичной получению полимера **VII**. В колбу вводили 0,061 г ( $1,8 \cdot 10^{-4}$  моля) полимера **III**, 0,356 г ( $7,7 \cdot 10^{-4}$  моля) соединения **VI** и 1,0 мл абсолютного толуола. В толуольный раствор в токе аргона добавляли 12,5 мкл катализатора Карстеда. Реакционную смесь нагревали 30 ч при 74 –

75 °С при перемешивании на магнитной мешалке. После 30 ч. нагревания в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси отсутствовали протоны для  $\text{CH}_2=\text{CHSi}$  групп. Продукты реакции растворяли 2 мл ТГФ, раствор пропускали через колонку, заполненную силикагелем. Летучие соединения удаляли до постоянного веса при 80 °С (1 мм рт.ст.). Получили 0,40 г полимера (95,0 %), к которому добавляли 0,9 мл бензола, после полного растворения добавляли 2,6 мл метанола до появления помутнения, при стоянии осаждался полимер. Бензольно-метанольный раствор декантировали, полимер дважды промывали 3,5 мл метанолом. После вакуумирования при 60 °С (1,0 мм рт.ст.) до постоянного веса получили 0,39 г (65,4%) полимера **IX**  $[\eta] = 0,23$  дл/г,  $M_w = 86,4 \times 10^3$ ,  $M_n = 34,2 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2,5$ ,  $T_g = 129$  °С.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.) полимера **IX** присутствуют сигналы 0,15 (уш. с, 24H  $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_{2\text{лин}}$ ); 0,02 – 0,16 (уш. 3H  $\text{CH}_3(\text{Mes})\text{SiO}_{\text{цик}}$ ); 0,45 – 0,65 (уш. 2м, 4H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}$ , 4H  $(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{\text{цик}}$  и 2H  $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{Si}$ ); 1,32 (уш.м, 14H  $(\text{CH}_2)_7$ ); 1,71 (м, 2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ); 2,51 (м, 2H  $\text{CH}_2\text{COO}$ ); 7,13 (уш.м, 2H, *o*-CH, CH-CH-CO,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ ); 7,51 – 7,71 (уш.м, 2H, *m*-CH, CH-CH-C-N,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ; 2H, *m*-CH, CH-CH-C-O; 2H, *o*-CH, CH-CH-CN,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 808, 842 ( $\text{CH}_3$ ), 1034, 1079 (SiO), 1260 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 1610 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1758 (COO) 2234 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2930 ( $\text{CH}_2$ ), 2857, 2958 ( $\text{CH}_3$ ).

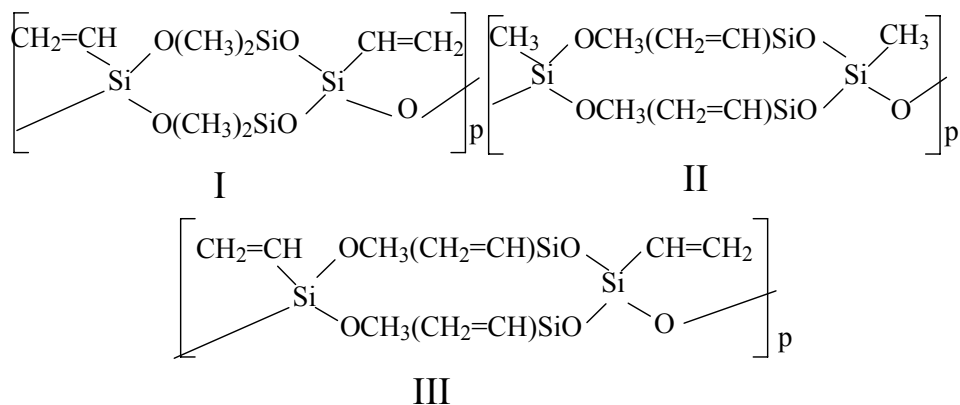
*Синтез полимера X* проводили по методике аналогичной получению полимера **VII**. В колбу вводили 0,051 г ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  моля) полимера **III**, 0,285 г ( $6,1 \cdot 10^{-4}$  моля) соединения **VI** и 1,0 мл абсолютного толуола. В толуольный раствор в токе аргона добавляли 2,0 мкл катализатора Карстеда. Реакционную смесь нагревали 23 ч при 70 °С при перемешивании на магнитной мешалке. После 23 ч. нагревания в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси присутствовали протоны для  $\text{CH}_2=\text{CHSi}$  групп. Продукты реакции растворяли 2 мл толуола, раствор пропускали через колонку, заполненную силикагелем. Летучие соединения удаляли до постоянного веса при 80 °С (1 мм рт.ст.), к продуктам реакции добавляли 0,5 мл бензола, после полного растворения добавляли 0,6 мл метанола до появления помутнения, при стоянии осаждался полимер. Бензольно-метанольный раствор декантировали, полимер дважды промывали 1,5 мл метанола. После вакуумирования при 60 °С (1,0 мм рт.ст.) до постоянного веса получили 0,16 г (47,4 %) полимера **X**  $[\eta] = 0,10$  дл/г,  $T_g = 115$  °С.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.) полимера **X** присутствуют сигналы 0,01 (уш. с, 36H  $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_{2\text{лин}}$ ); -0,02 ... 0,16 (уш. 6H  $\text{CH}_3(\text{Mes})\text{SiO}_{\text{цик}}$ ); 0,45...0,55 (уш. 2м, 12H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}$ , 6H  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_{\text{лин}}$ ); 1,26 (уш.м, 14H  $(\text{CH}_2)_7$ ); 1,72 (м, 2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ); 2,53 (м, 2H  $\text{CH}_2\text{COO}$ ); 5,84...5,97 (уш.м, 3H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 7,13 – 7,16 (уш.м, 2H, *o*-CH, CH-CH-CO,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ ); 7,51 – 7,69 (уш.м, 2H, *m*-CH, CH-CH-C-N,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ; 2H, *m*-CH, CH-CH-C-O; 2H, *o*-CH, CH-CH-CN,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.): 8,04 (с,  $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ); 7,40 (с,  $\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ); -19,55...-20,16 (уш.м,  $\text{CH}_3(\text{Mes})\text{SiO}_{\text{цик}}$ ); -66,20 ... -66,80 (уш.м,  $\text{MesSiO}_{3/2}$ ), -80,75 ... -82,35 (уш. 3с,  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$ ).

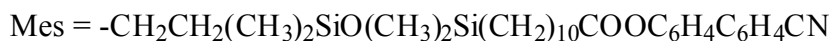
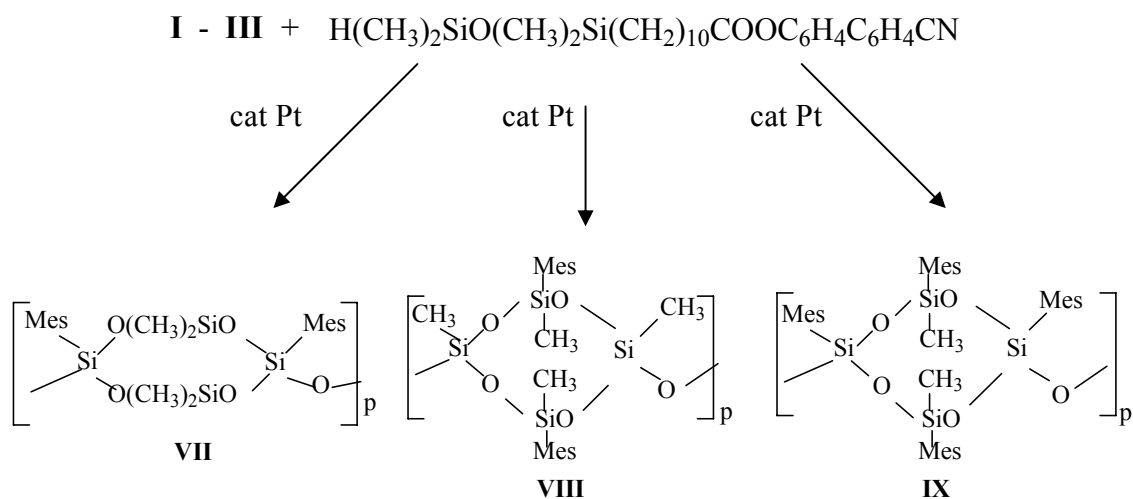
## Результаты и их обсуждение

### *Синтез ЖК полиметилциклотетрасилоксанов*

Атактические поли[окси-(метилвинилциклотетрасилоксан-2.6-диил)]ы структурой звена **I** – **III** синтезированы по ранее опубликованной методике [6]. (4'-Цианобифен-4-л)ундец-10-еноат получен по ранее описанной методике [7], а его тетраметилдисилоксановая производная по методу [8].



ЖК полиметилциклотетрасилоксаны с боковыми мезогенными 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеканоатными группами, соединенные с главной полимерной цепью через этиленовые мостики, синтезированы реакцией гидросилилирования ЦЛ полиметил(винил)циклотетрасилоксанов I – III, содержащих две и четыре винильные группы, с 4'-цианобифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеканоатом (VI) в присутствии катализатора платины: (платина (O)-1.3-дивинил-1.1.3.3-тетраметилдисилоксанный комплекс) по схеме:



Схема

За ходом реакции гидросилилирования смотрели по изменению соотношения интенсивностей протонов HSi и CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si групп, а также по увеличению интенсивностей сигнала для метильных протонов в (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> группировке, или по уменьшению интенсивности полосы поглощения в ИК-спектре при 2126 см<sup>-1</sup>, характерной для Н– Si связи.

Завершенность реакции по присоединению 4'-циандифен-4-ил-11-(тетраметилдисилоксил)ундеканата к полимерам I, II достигает 100 % за 3 часа и положение винильных заместителей в органоциклотетрасилоксановом звене цепи не влияет на скорость реакции гидросилилирования. Реакция гидросилилирования полимера III, содер-

жащего в звене цепи четыре винильных группы, с соединением **VI** проходит на порядок медленнее, в отличие от полимеров **I**, **II** и для достижения полного замещения винильных групп требуется повышение концентрации катализатора до  $4,5 \cdot 10^{-4}$  моля  $\text{Pt}/\text{CH}_2 = \text{CH}$ . Аналогичная картина снижения скорости реакции гидросилилирования получена при получении ЖК полиметилциклогексасилоксанов с такими же боковыми группами [1]. В случае использования меньших концентраций катализатора в начале реакции и дополнительного его введения на завершающей стадии не удастся достигнуть введения четырех мезогенных групп в звене полимера. Несмотря на увеличение концентрации катализатора Карстеда, в отличие от ранее опубликованных данных на катализаторе Спайера [9], в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси для протонов метильных групп не обнаружено дополнительных сигналов, указывающих на протекание побочных реакций. Синтезированные полимеры **VII** – **X** полностью растворимы в ароматических растворителях,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , ТГФ. Продукты реакции гидросилилирования очищали от катализатора Карстеда методом колоночной хроматографии на силикагеле. Удаление избытка соединения **VI** проводили промыванием метиловым спиртом высаженных ЖК-полимеров.

#### Молекулярная структура ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов **VII** – **X**

Структура синтезированных полимеров **VII** – **X**, содержащих от двух до четырех мезогенных групп в звене полимера, подтверждена методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , значениями характеристической вязкости, ММ. На рис.1 приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полимеров **VII** – **X**.

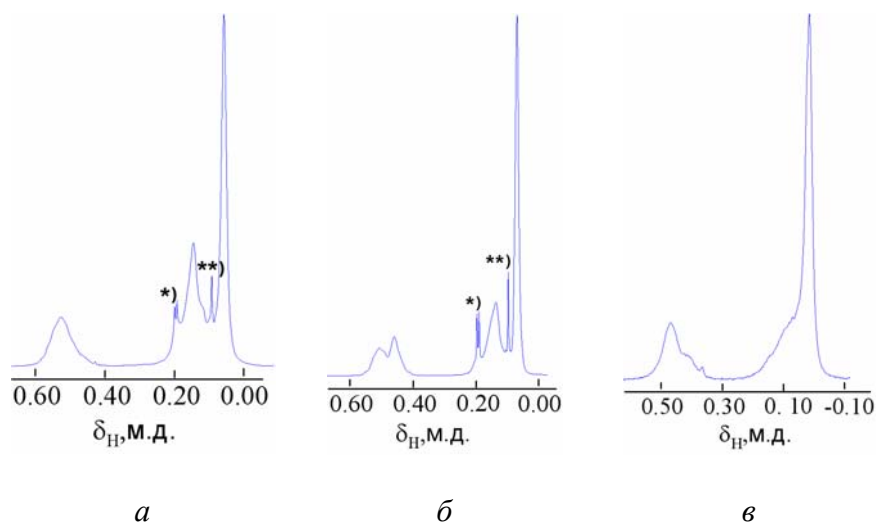


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ЖК ЦЛ полимеров **VII** – **IX**:  
 а – полимера **VII**, б – полимера **VIII**, в – полимера **IX**; \*) и \*\*) сигналы от протонов метильных групп в  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  фрагментов соединения **VI**

В спектрах ЖК ЦЛ полимеров в отличие от матриц ЦЛ полимеров **I** – **III** появляются новые сигналы. Для протонов метильных групп фрагмента  $(\text{CH}_2)_{10}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2$  присутствует синглет для полимера **VII** и уширенный синглет для полимеров **VIII**, **IX** в области 0,06 ... 0,15 м.д. Для метиленовых протонов в  $\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiO}_{3/2}$  и  $\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$  фрагментах присутствуют сигналы в виде уширенного мультиплета для полимера **VII**, или двух перекрывающихся симметрич-

ных мультиплетов с близкими интенсивностями с шириной равной  $\Delta\nu_{1/2} = 24,0$  гц в области 0,45 – 0,65 м.д. (рис. 1).

В процессе реакции гидросилилирования полимеров **I** – **III** соединением **VI** уменьшается интенсивность метильных протонов в  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  и  $\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  фрагментах в виде узких синглетов в области 0,09 ... 0,16 м.д.. На основании данных интегральных интенсивностей метильных протонов  $(\text{CH}_2)_{10}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2$  фрагмента, протонов  $\text{CH}_2=\text{CH}$  групп рассчитывали содержание боковых мезогенных групп в звене ЖК ЦЛ полимеров **VIII** – **X**.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  ЖК ЦЛ полимеров **VII** – **X** наблюдается уширение синглета от протонов  $\text{CH}_3$  – групп в области 0,06 – 0,15 м.д. Это уширение сигнала в ЖК ЦЛ полимеров связано во-первых с изменением времен релаксации из-за стерического эффекта мезогенных групп в звене полимера; во-вторых для ЖК ЦЛ полимеров **VIII** – **X** происходит слияние линии от  $\text{CH}_3$  протонов  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$  и  $\text{CH}_3\text{MesSiO}$  фрагментов, которое вызвано различной экранированностью  $\text{CH}_3$  протонов четырех пространственных изомеров звена полимеров **VIII** – **X** (в результате сигналы протонов  $\text{CH}_3$  групп становятся уширенными и неразрешенными); третьей причиной возможно является изменение спирали макромолекул ЖК ЦЛ полимеров, в отличие, например, от ЦЛ полимера **I**, для которого ранее методом молекулярного моделирования было показано, что в кристаллическом и мезоморфном состояниях этот полимер имеет цепь симметрии  $3_1$  [5]. Для ЖК ЦЛ полимеров с боковыми объемными мезогенными группами возможно увеличение шага спирали, что ведет к увеличению числа промежуточных конформаций звена полимеров. Кроме того, нельзя исключить влияние спирализующей или деспирализующей природы растворителей, используемых при приготовлении растворов полимеров для съемки спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Для получения спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  необходимым условием было увеличение навески образца полимеров, т. е. концентрации раствора. В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ЖК ЦЛ полимеров **VII** – **IX**; особенно в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  полимера **IX** интенсивность сигналов  $^{29}\text{Si}$  от  $\text{CH}_3\text{MesSiO}$  и  $\text{MesSiO}_{1,5}$  группировок значительно меньше, а  $\Delta\delta$  сигнала увеличивается по сравнению с  $\Delta\delta$  сигнала полимером **VII**.

В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ЖК-полимеров **VIII** – **X** присутствуют сигналы в области 7,40...8,10, которые относятся к  $(\text{CH}_2)_{10}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$   $\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$  фрагментам; -18,30 ... -20,10 м.д. для  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  или  $\text{CH}_3(\text{Mes})\text{SiO}$  фрагмента; -64,50...-66,80 м.д. для  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  и  $(\text{CH}_2)_2\text{SiO}_{3/2}$  группировок. Кроме двух узких сигналов в области 7,40 ... 8,10 м.д., в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  полимеров **VIII** – **X** во всех других областях имеется набор сигналов, подтверждающий их атактическое строение, которое наследуется от атактических матриц ЦЛ полимеров **I** – **III**. Анализ их молекулярной структуры опубликован ранее [6].

#### Фазовое поведение ЖК ЦЛ полимеров **VII** – **X**

Изучение фазового поведения ЖК ЦЛ полимеров **VII** – **X** проводили методами ДСК, поляризационной оптической микроскопии и РСА. При нагревании полимеров на кривых ДСК от  $-100$  до  $+200^\circ\text{C}$  присутствуют три перехода: скачок в области  $-20 \dots -10^\circ\text{C}$ , отвечающий температуре стеклования ( $T_c$ ) и два эндотермических перехода. В таблице суммированы данные температур и энтальпии фазовых переходов ЖК ЦЛ полимеров **VII** – **X**. В режимах нагревание  $\rightarrow$  охлаждение наблюдали хорошую воспроизводимость всех переходов при тех же температурах с близкими значениями энтальпии.



## Теплофизические характеристики ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов VII – X

Структура звена полимера	$[\eta]$ дл/г при 25 °С	$T_c$ °С	$T_{и-SmA}$ °С	$\Delta H_{и-SmA}$ Дж/г	$T_{SmA-SmC}$ °С	$\Delta H_{SmA-SmC}$ Дж/г
<b>VII</b>	0,19	-17,0	85,0	1,8	32,0	0,1
<b>VIII</b>	0,12	-17,0	86,0	2,0	39,0	0,4
<b>IX</b>	0,23	-10,0	129,0	3,6	83,0	0,4
<b>X</b>	0,14	-12,0	115,0	3,0	75,0	0,3

Сравнение значений первого фазового перехода  $T_{и} \rightarrow T_{жк}$  для полимеров VII, VIII с двумя мезогенными группами в  $MesSiO_{3/2}$  и  $CH_3(Mes)SiO$  фрагментами соответственно показывает, что  $T_{и-жк}$  и  $\Delta H_{и-жк}$  имеют близкие значения. Температура фазового перехода  $T_{и-жк}$  для полимера IX повышается, в отличие от полимеров VII, VIII, что указывает на возрастание роли межмолекулярных взаимодействий с увеличением содержания мезогенных групп в звене ЖК ЦЛ полимера (табл.). Температуры второго фазового перехода полимеров VII – X повышаются с увеличением числа мезогенных групп в звене, но энтальпии этого фазового перехода для полимеров VII – X имеют разные значения (табл.). Следует отметить, поскольку реакция гидросилилирования ЦЛ полимера III проходит и с не полным присоединением по винильным группам, поэтому полимер X имеет неоднородность по химической структуре звена, которая не анализировалась.

Методом поляризационной оптической микроскопии установлено, что ЖК-полимеры VII – X являются энантиотропными. При охлаждении образцов полимеров VII – X наблюдали изменения текстур. Обнаружены узкие температурные переходы в интервале 0,5 – 1,0 °С при охлаждении тонких слоев веществ (толщиной порядка 10 микрон), находящихся между двумя покровными стеклами, со скоростью 0,5 °С/мин при длительном выдерживании в изотермическом режиме вблизи температур фазовых переходов. На рис. 2, в качестве примера представлены текстуры образца полимера VIII при охлаждении из изотропной фазы.

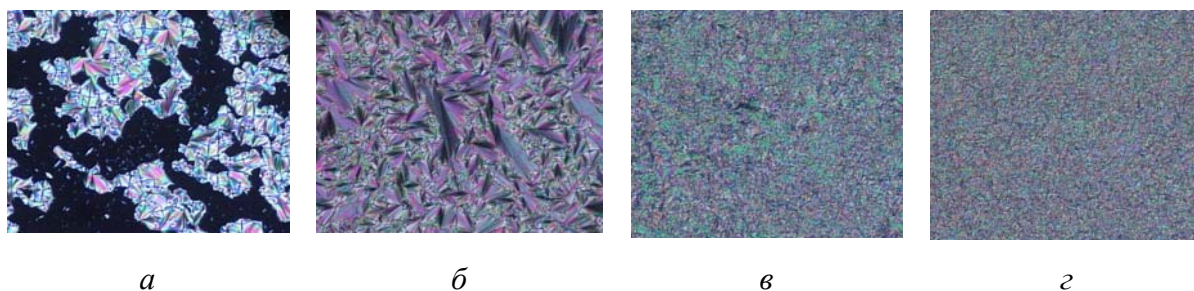


Рис. 2. Текстуры ЖК ЦЛ полимеров VIII:  
а – при 90 °С, б – при 71 °С, в – при 40 °С, г – при 36 °С

На рис. 2, а представлены текстуры сосуществующих изотропной фазы (темная область) и SmA. При дальнейшем уменьшении температуры изотропная фаза исчезает и весь образец переходит в смектическую SmA фазу при температуре 88 °С (рис. 2, б).

Вывод о возникновении смектика SmA сделан на основании характерного вида полученных текстур. При дальнейшем охлаждении изменяется только цвет текстуры, что связано с изменением двулучепреломления. Наконец, при температуре 42 °С наблюдалось резкое изменение текстуры (рис. 2, в, г). Новая образовавшаяся текстура является типичной для смектической SmC фазы.

Методом рентгенографии выполнено исследование ЖК ЦЛ полимеров VII – IX в области малых углов. На рис. 3 приведены дифрактограммы полимеров VII – IX. При рассеянии в области малых углов для всех полимеров наблюдали два порядка отражений при  $2\theta = 1,6 \div 1,8^\circ$  и  $2\theta = 3,4 \div 3,7^\circ$  со значениями параметра порядка  $\tau = 1600 \div 2200$  и полушириной первого рефлекса  $\Delta_{1/2} = 0,1 \text{ \AA}$ .

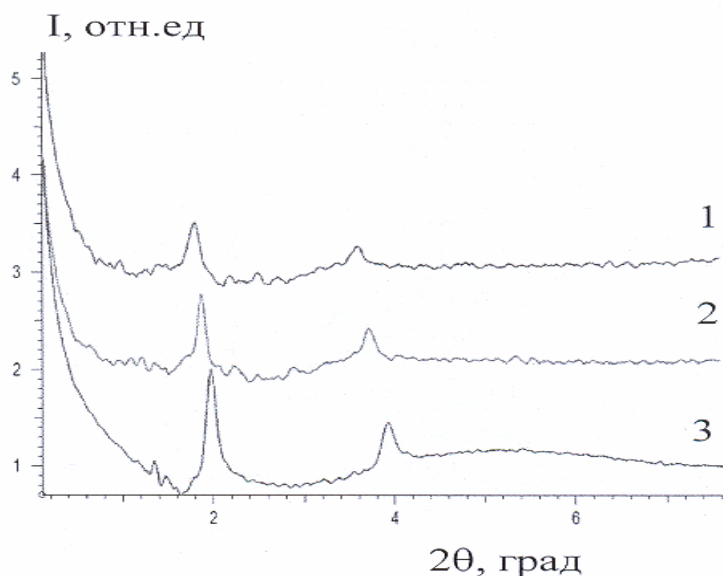


Рис. 3. Дифрактограммы ЖК ЦЛ полимеров VII – IX:  
1 – для полимера VII, 2 – для полимера VIII, 3 – для полимера IX

Несмотря на одинаковое число мезогенных групп в звене полимеров VII и VIII, наблюдается незначительное уменьшение межцепного расстояния в полимере VIII до  $d_1 = 47,90 \text{ \AA}$  по сравнению с  $d_1 = 50,01 \text{ \AA}$  для полимера VII. С увеличением содержания мезогенных групп до четырех в звене полимера IX межцепное расстояние уменьшается до  $d_1 = 44,80 \text{ \AA}$ . Аналогичная зависимость уменьшения межцепного расстояния с повышением содержания мезогенных групп в звене полимеров мы наблюдали и для ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов с метилциклогексасилоксановым звеном цепи с аналогичными мезогенными группами [1]. Ранее для ЖК полиакрилатов и полиметакрилатов с цианобифенильными группами с аналогичной алифатической развязкой определены значения  $d_1 = 41,0 \text{ \AA}$  для неориентированного и  $d_1 = 44,0 \text{ \AA}$  для ориентированного образца [10]. Таким образом, значения  $d_1$  для ЖК ЦЛ полиметилсилоксанов VII – IX имеют близкие значения, некоторое увеличение межцепного расстояния связано с введением дополнительного тетраметилдисилоксанового фрагмента в развязке и диаметром главной циклолинейной полиметилсилоксановой цепи. Суммируя полученные данные можно заключить, что в ЖК-состоянии синтезированных полимеров наблюдается перекрывание боковых мезогенных групп, но перекрывание боковых групп в полимерах IX, X на 5 – 7 Å больше, учитывая увеличение объема главной ЦЛ цепи и длины боковой развязки, чем в ЖК полиакрилатах или полиметакрилатах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32627) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений».

### Список литературы

1. Макарова Н. Н., Казначеев А. В., Петровский П. В., Петрова И. М. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 3. С. 12 – 22.
2. Макарова Н. Н., Годовский Ю. К., Лаврухин Б. Д. // Высокомол. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
3. Godovsky Yu. K., Makarova N. N., Matukhina E. V. // Silicons and Silicone modified materials: ACS Symp. Ser. 729. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc., 2000. Ch. 6. P. 98.
4. Макарова Н. Н., Зубавичус Я. В., Казначеев А. В. и др. // Высокомол. соед. 2007. Т. 49А. № 11. С. 1915.
5. Полищук Э. Е., Матухина Е. В., Макарова Н. Н., Тимофеева Т. В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 3. С. 517.
6. Петрова И. М., Петровский П. В., Макарова Н. Н. // Высокомол. соед. (в печати).
7. Facher A., Stebani U., Lattermann G. et al. // Liq. Cryst. 1998. Vol. 25. P. 441.
8. Пономаренко С. А., Ребров Е. А., Бойко Н. И. и др. // Высокомол. соед. 1998. Т. 40А. № 8. С. 1253.
9. Андрианов К. А., Завин Б. Г., Саблина Г. Ф. и др. // Высокомол. соед. 1974. Т. 16Б. № 5. С. 330.
10. Костромин С. Г., Синицын В. В., Тальрозе Р. В., Шибяев В. П. // Высокомол. соед. 1984. Т. 26А. № 2. С. 335.

Поступила в редакцию 3.09.2008 г.