

УДК 541.64.539.2

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ СИЛБЕНЗИЛИДЕНОВОГО РЯДА¹

© 1999 г. А. Ю. Осадчев, А. И. Григорьев, Н. А. Андреева, В. В. Шаманин,
С. С. Скороходов

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

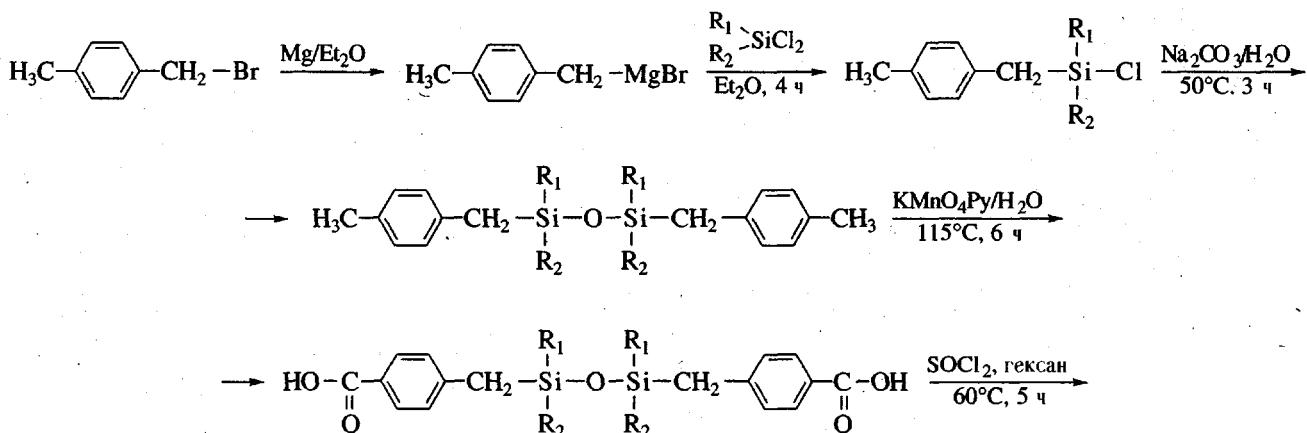
Поступила в редакцию 11.06.98 г.
Принята в печать 21.09.98 г.

Синтезированы новые кремнийсодержащие полиэфиры, имеющие в основной цепи фрагмент $C_{ap}-CH_2-Si(R_1, R_2)-O-Si(R_1, R_2)-CH_2-C_{ap}$ с различными заместителями при атоме кремния R_1 и R_2 . Полимеры кристалличны, некоторые из них образуют смектическую ЖК-фазу. Вариации заместителей при атоме кремния оказывают довольно слабое влияние на упорядочение полимеров. Обсуждено влияние метиленовой группы в основной цепи на электронные взаимодействия d -орбиталей атома кремния с π -орбиталями соседнего по цепи ароматического ядра (донорно-акцепторное β -взаимодействие).

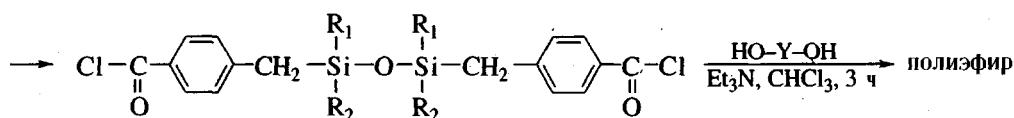
К настоящему времени синтезировано большое число термотропных кремнийсодержащих ЖК-полимеров с мезогенным фрагментом в основной цепи [1]. Ранее было показано, что полисиларилены, имеющие в основной цепи гибкие последовательности $C_{ap}-Si(R_1, R_2)-O-Si(R_1, R_2)-C_{ap}$ и жесткие сложноэфирные ароматические фрагменты, не способны к проявлению термотропного мезоморфизма [2]. Очевидно, непосредственное присоединение замещенного атома кремния к ароматическому ядру создает стерические затруднения для подстройки периферийных ароматических циклов жесткого фрагмента вследствие возникающего изгиба цепи, как это было отмечено в работе [3]. Улучшение подстройки мезоген-

ных фрагментов цепей полисилариленов было достигнуто нами при встраивании в такие фрагменты гибкой полиметиленовой связки. При включении четной связки наблюдалось образование мезофазы [4]. Чтобы выяснить, в какой мере непосредственное присоединение атома кремния к ароматическому кольцу препятствует образованию мезофазы, в настоящей работе был осуществлен синтез ряда полисилбензилиденов, отличающихся от исследованных полисилариленов включением метиленовой группы между атомом кремния и периферийным ароматическим кольцом мезогенного фрагмента.

Полиэфиры были получены согласно схеме.



¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33849).



(Y = Ar).

Схема 1

Полиэфиры исследованы методами поляризационной микроскопии, ДСК, рентгенографии и термогравиметрии. Свойства полимеров представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР снимали на приборе "Bruker AC-200" (200, 132 МГц, растворитель ДМФА-*d*₇), ИК-спектры – на приборе "Bruker JFS-88". Образцы готовили в виде прессованных таблеток с КBr. Температуры фазовых переходов определяли на столике для плавления типа "Boetius" с поляризационным микроскопом. Кривые ДСК записаны на приборе DSC "Mettler-20". Скорость сканирования 8 град/мин. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе "Perkin-Elmer". Содержание кремния в кремнийорганических дикислотах определяли на плазменном масс-спектрометре "Plasmaquad-3". Внутренний стандарт ¹¹⁵In; определяемый пик ²⁹Si. Для получения рентгенограмм использовали высоковольтный источник питания ВИП-2-50-60, рентгеновскую приставку ПРФ-1 и рентгеновскую камеру VRK K-3 с электронагревателем для плавления образца. Применили CuK_α-излучение, фильтрованное Ni-фильтром ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Очистку растворителей проводили по методикам, приведенным в монографии [5]. Кремнийорганические соединения фракционировали на колонке эффективностью 45 теоретических тарелок. Собирали фракции с температурами кипения, соответствующими литературным данным.

Диметил(4-толилметил)хлорсилан получали по методике [6] с выходом 47%, $T_{\text{кип}} = 72^\circ\text{C}/200 \text{ Па}$, $n_d^{20} = 1.5147$.

Найдено, %: C 60.71; Si 14.02; H 7.67; Cl 17.73. Для C₁₀H₁₅SiCl вычислено, %: C 60.43; Si 14.13; H 7.61; Cl 17.84.

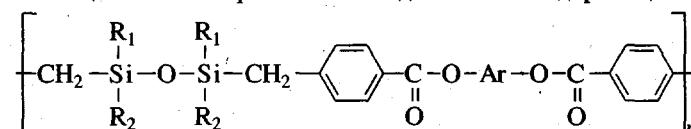
ИК-спектр, см⁻¹: 1260 (Si–CH₃); 2950 (–CH₃); 2823 (–CH₂–); 3028 (C_{ap}–H).

ПМР-спектр δ, м.д.: 0.3 (6H, Si–CH₃); 1.7 (2H, Si–CH₂–Ph); 2.4 (3H, Ph–CH₃); 7.1 d; 7.25d (4H, Ph).

Общая методика получения диалкил(арил)(4-толилметил)хлорсиланов

4-Толилметилмагний бромид. В колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и подводом аргона помещали 37 г (1.55 моля) Mg-стружки и 700 мл абсолютированного серного

Таблица 1. Некоторые свойства дисилоксансодержащих полимеров общего формулы



Серия	Ar	R ₁	R ₂	[η] (хлороформ, 25°C), дл/г	Фазовый переход*
I	<i>n</i> -C ₆ H ₄ –O–C ₆ H ₄ – <i>n</i>	CH ₃ C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	CH ₃ , C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	Неплавкие, нерастворимые полимеры	
II		CH ₃	0.37	K $\xrightarrow{220}$ ЖК $\xrightarrow{260}$ И	
III		C ₂ H ₅	0.41	K $\xrightarrow{230}$ ЖК $\xrightarrow{260}$ И	
		CH ₃	0.46	K $\xrightarrow{290}$ ЖК $\xrightarrow{400^{**}}$ И	
		C ₂ H ₅	0.43	K $\xrightarrow{270}$ ЖК $\xrightarrow{400^{**}}$ И	

* K – кристалл, ЖК – жидккий кристалл, И – изотропный расплав; цифры над стрелками – градусы Цельсия.

** Начало термодеструкции.

эфира. Для начала реакции добавляли 2 мл CH_3I и после запекания смеси в течение 3 ч прикапывали раствор 277 г (1.5 моля) 1-бромметил-4-метилбензола, растворенного в 150 мл серного эфира. Затем смесь грели еще 30 мин, охлаждали и отфильтровывали от остатка Mg-стружки.

Диалкил(арил)(4-толилметил)хлорсиланы. В прибор, аналогичный описанному выше, помещали 1.8 моля соответствующего диалкил(или арил)дихлорсилана, 200 мл серного эфира и при кипении прикапывали 1.5 моля полученного ранее реактива Гриньара в течение 1 ч. Смесь кипятили 4 ч. По охлаждении отфильтровывали выпавшие соли магния, отгоняли растворитель и фракционировали остаток в вакууме.

Диэтил(4-толилметил)хлорсилан получен с выходом 54%, $T_{\text{кип}} = 120\text{--}125^\circ\text{C}/1 \text{ кПа}$.

Метилфенил(4-толилметил)хлорсилан получен с выходом 43%, $T_{\text{кип}} = 132\text{--}134^\circ\text{C}/266 \text{ Па}$, $n_d^{20} = 1.5650$.

Найдено, %: C 71.46; Si 9.24; H 5.88; Cl 12.51.

Для $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{SiCl}$

вычислено, %: C 71.83; Si 9.85; H 5.98; Cl 12.32.

ИК-спектр, cm^{-1} : 818 (Si—Cl); 1427 (Si—Ph); 1254 (Si— CH_3); 3040, 3053 (Ph—H); 2863 ($-\text{CH}_2-$); 2970 (CH_3).

ПМР-спектр, δ , м.д.: 0.25 (3H, Si— CH_3); 1.9 (2H, Si— CH_2 —Ph); 2.45 (3H, Ph— CH_3); 7.0—7.3 (4H, —Ph—); 7.5—7.7 (5H, —Ph—).

Этилфенил(4-толилметил)хлорсилан получен с выходом 42%, $T_{\text{кип}} = 193^\circ\text{C}/930 \text{ Па}$, 149—152°C/400 Па, $n_d^{20} = 1.5610$.

Найдено, %: C 70.12; Si 9.96; H 6.97; Cl 12.84.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{SiCl}$

вычислено, %: C 69.95; Si 10.20; H 6.92; Cl 12.93.

ПМР-спектр δ , м.д.: 0.78 (2H, Si— CH_2 — CH_3); 1.3 (3H, CH_2 — CH_3); 1.87 (2H, Si— CH_2 —Ph); 2.45 (3H, Ph— CH_3); 7.0—7.3 (4H, —Ph—); 7.5—7.75 (5H, —Ph—).

1,1,3,3-Тетраалкил(арил)-1,3-бис-(4-толилметил)дисилоксаны. Соединения получали при гидролизе соответствующих хлорсиланов избытком 20%-ного раствора Na_2CO_3 . Реакцию вели при 60°C в течение 5 ч на магнитной мешалке. Затем верхний слой отделяли, дополнительно экстрагировали эфиром и сушили объединенные экстракты CaCl_2 . После отгонки эфира и удаления летучих в вакууме выделяли бесцветные масла, не требующие дополнительной очистки. Выход близок к количественному.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния для некоторых полимеров

$T, ^\circ\text{C}$	Значения $d, \text{\AA}$									
	Серия II, $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Ph}$									
20	7.17	5.88	5.29	4.40	3.92	3.65	3.40	3.27	3.05	
200	5.91	5.39	4.51							
230	5.86	5.36	4.55							
240	5.92	5.36	гalo	6.1						
260			гalo	6.1						
Серия II, $R_1 = \text{Et}, R_2 = \text{Et}$										
20	7.25	6.11	5.31	4.45	3.86	3.27	3.09			
200	7.18	6.09	5.27	4.40	3.75	3.20	3.08			
240	6.21	5.42	4.46	гalo	6.0					
260			гalo	5.9						
Серия III, $R_1 = \text{Et}$										
20	5.61	3.63	3.21							
140	5.48	4.87	4.28	3.97	3.71	3.35				
260	5.33	4.92	4.70	4.41	3.98	3.36				

1,1,3,3-Тетраметил-1,3-бис-(4-толилметил)дисилоксан [6]: $n_d^{20} = 1.5135$. ПМР-спектр δ , м.д.: 0.4 (12H, Si— CH_3); 1.8 (4H, — CH_2 —); 2.5 (6H, Ph— CH_3); 6.9—7.2 (8H, —Ph—).

1,1,3,3-Тетраэтил-1,3-бис-(4-толилметил)дисилоксан: $n_d^{20} = 1.5080$. ПМР-спектр δ , м.д.: 0.7 (8H, Si— CH_2 — CH_3); 1.4 (12H, CH_2 — CH_3); 1.8 (4H, Si— CH_2 —Ph); 2.5 (6H, Ph— CH_3); 6.9; 7.2 (8H, —Ph—).

1,3-Диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(4-толилметил)дисилоксан: $n_d^{20} = 1.5670$. ИК-спектр, cm^{-1} :

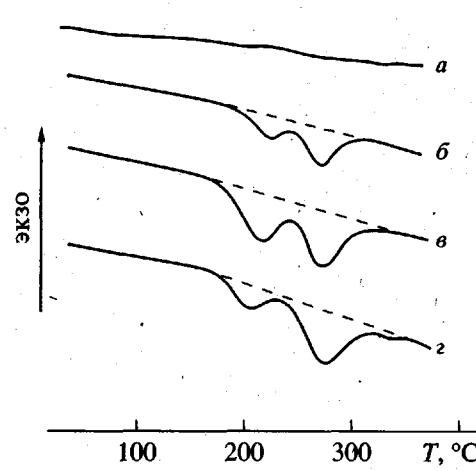


Рис. 1. Кривые ДСК для полимеров серий I (a), II (b, c) и III (d). Значения радикалов $R_1 = R_2 = \text{Et}$ (a, b, c); $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Ph}$ (d).

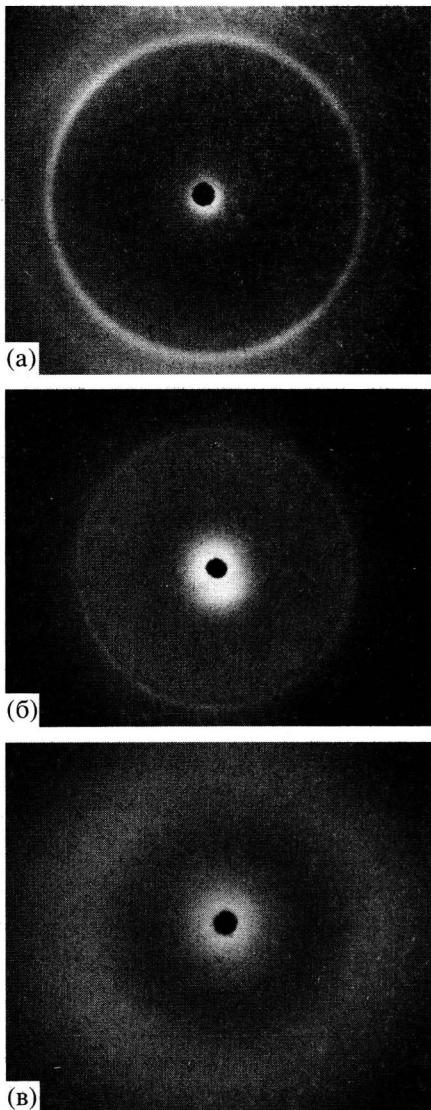


Рис. 2. Рентгенограммы образцов полимеров серии II с $R_1 = R_2 = \text{Et}$ при температурах 200 (а), 240 (б), 260°C (в).

1067 (Si—O—Si); 1254 (Si—CH₃); 1427 (Si—Ph); 1512 (Ph); 1219, 1204, 1159, 1119, 997.

ПМР-спектр δ , м.д.: 0.5 (6H, Si—CH₃); 1.9 (4H, Si—CH₂—Ph); 2.45 (6H, Ph—CH₃); 6.8—7.2 (8H, —Ph—); 7.3—7.5 (10H, —Ph).

1,3-Диэтил-1,3-дифенил-1,3-бис-(4-толилметил)дисилоксан: $n_d^{20} = 1.5625$. ИК-спектр, см⁻¹: 1070 (Si—O—Si); 3040, 3053 (Ph—H); 2975 (CH₃); 2870, 2910 (—CH₂—); 1426 (Si—Ph).

Кремнийорганические дикарбоновые дикислоты

Кислоты получали окислением 1,1,3,3-тетраалкил(арил)-1,3-бис-(4-толилметил)дисилоксанов.

Окисление проводили двумя методами. При окислении перманганатом в водно-пиридиновой смеси [7] реакцию вели при 120°C, присыпая трехкратный избыток KMnO₄ в течение 4 ч. Затем отделяли выпавший MnO₂ и высаживали дикислоту в 10%-ный раствор HCl. В качестве примесей присутствовали монокислота, а также *n*-метилбензойная и терефталевая кислоты. Для очистки продукт растворяли в ацетоне, фильтровали при кипении и выкристаллизовывали кремнийорганическую дикислоту при сильном охлаждении. Выход низкий (~20%).

Окисление проводили также по методике [8] с KMnO₄, растворенным в бензоле при помощи дibenzo-18-краун-6. Окисление протекает более полно и с меньшим выходом побочных продуктов. Кислоты очищали как описано выше, выход — до 60%. Дикарбоновые кислоты имели следующие температуры плавления: 195°C — R₁ = R₂ = CH₃; 215°C — R₁ = R₂ = C₂H₅; 225—230°C — R₁ = CH₃, R₂ = C₆H₅; 225°C — R₁ = C₂H₅, R₂ = C₆H₅.

Чистоту соединений подтверждали данными ТСХ и элементного анализа; строение — ИК-спектрами.

Методика получения хлорангидридов кремнийорганических карбоновых дикислот

В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и подводом аргона помещали 0.05 моля дикислоты, 200 мл сухого гексана и 50 мл свежеперегнанного хлористого тионила. Реакцию вели при 60°C в течение 5 ч при интенсивном перемешивании и продувке аргоном для удаления выделяющегося HCl. Затем отгоняли гексан и удаляли остатки SOCl₂ при нагревании в вакууме водоструйного насоса. Полученный хлорангидрид трехкратно перекристаллизовывали из гексана и сушили в вакууме до постоянной массы.

1,1,3,3-Тетраметил-1,3-бис-(4-хлорокарбонил-фенилметил)дисилоксан получен с выходом 15%, $T_{\text{пл}} = 63^\circ\text{C}$. Основная масса примесей — продукты разрыва связей Si—O—Si и Si—CH₂.

ПМР-спектр δ , м.д.: 0.35 (12H, Si—CH₃); 1.6 (4H, —CH₂—); 7.1 (4H, Si—CH₂—Ph); 8.1 (4H, Ph—COCl).

1,1,3,3-Тетраэтил-1,3-бис-(4-хлорокарбонил-фенилметил)дисилоксан получен с выходом 64%, $T_{\text{пл}} = 58^\circ\text{C}$.

ПМР-спектр δ , м.д.: 0.7 (8H, Si—CH₂—CH₃); 1.8 (4H, Si—CH₂—Ph); 1.1 (12H, CH₃); 7.0 (4H, Si—CH₂—Ph); 8.0 (4H, Ph—COCl).

1,3-Диметил-1,3-дифенил-1,3-бис-(4-хлорокарбонилфенилметил)дисилоксан получен с выходом 76%, $T_{\text{пл}} = 61^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, cm^{-1} : 1257 ($\text{Si}-\text{CH}_3$); 1084 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$); 1684 (C=O); 1420 ($\text{Si}-\text{Ph}$).

ПМР-спектр δ , м.д.: 0.25 (6H, $\text{Si}-\text{CH}_3$); 1.4 (4H, $-\text{CH}_2-$); 7.1–8.1 (18H, Ph).

1,3-Диэтил-1,3-дифенил-1,3-бис-(4-хлорокарбонилфенилметил)дисилоксан синтезирован с выходом 82%, $T_{\text{пл}} = 60^\circ\text{C}$.

ПМР-спектр δ , м.д.: 0.65 (8H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1.37 (4H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Ph}$); 1.15 (12H, CH_3); 6.95 (4H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Ph}$); 7.9 (4H, Ph-COCl); 7.4–7.8 (10H, –Ph).

Полиэфиры получали по методике [2]. Очищали трехкратным переосаждением в метанол из соответствующих растворителей и сушили в вакууме при нагревании до постоянной массы. Значения $[\eta]$ растворимых полимеров приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиэфиры серии I на основе дисилоксандикарбоновых кислот и 4,4'-диоксидифенилоксида независимо от строения боковых заместителей при атоме кремния не растворялись в органических растворителях и не плавились до термодеструкции. На кривой ДСК (рис. 1, кривая *a*) в области температур до 350°C не происходит никаких заметных изменений.

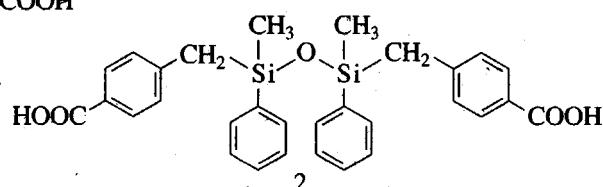
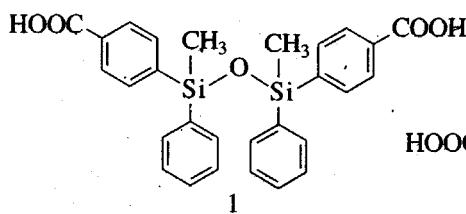
Полиэфиры серии II растворимы в амидных растворителях, хлорированных углеводородах и толуоле. На кривой ДСК (рис. 1, кривая *b*), характерной для полимеров данной серии, видны два эндотермических пика в области 230 и 260°C. Эти пики свидетельствуют о переходе в мезоморфное (рис. 2, рентгенограмма *b*) и изотропное (рентгенограмма *c*) состояния соответственно.

Полиэфиры серии III растворимы только в ДМФА и ДМСО. Рентгенограммы полимеров в диапазоне 20–230°C имеют несколько кристаллических рефлексов. На кривой ДСК имеется два эндотермических пика в области 221 и 262°C

(рис. 1, кривая *c*). В поляризационном микроскопе наблюдается анизотропная картина в области 270–(290–380)°C (в зависимости от вида заместителей при атоме кремния, табл. 1). Таким образом, пик 262°C соответствует переходу в ЖК-фазу. Изотропизации не наблюдается до начала термодеструкции (~420°C).

Ранее было показано [2], что полученные аналоги со связью $\text{Si}-\text{C}_{\text{ap}}$ с метильными или этильными заместителями при атоме кремния и шарниром в жестком фрагменте аморфны. Введение метиленовых групп (серия II) привело к повышению температуры фазового перехода на 150°C и образованию ЖК-фазы с узким интервалом существования (20–30°C). Полимеры серии III с жестким фрагментом без шарнира и одним полярным заместителем оказались кристаллическими, как и их аналоги, но и в этом случае введение метиленовых групп проявилось в росте температуры фазового перехода на 140°C и образовании смектической ЖК-фазы в широком интервале температур. Полученные результаты необычны и требуют объяснения.

Несомненно, на процессы структурообразования влияет наличие донорно-акцепторного β -взаимодействия $p_\pi-d_\pi$ -типа (с участием вакантной d -орбитали атома кремния и π -электронной системы ароматического ядра) двух заместителей, связанных ковалентно с одной и той же метиленовой группой, непосредственно через пространство [9, 10]. В частности, для изучения этого явления нами был исследован ряд низкомолекулярных соединений. Например, на основе классических структурных представлений следует ожидать, что кремнийорганическая дикарбоновая кислота 1 будет сильнее кислоты 2. Однако измерения электропроводности в гексаметилфосфортриамиде показали, что брутто-константа диссоциации соединения 1 в ~1.6 раза ниже, чем у кислоты 2. Этот один из нескольких выявленных нами экспериментальных фактов, приводимый здесь в качестве примера, хотя и косвенно, но убедительно подтверждает наличие "неклассического" сопряжения в бензилиденовых производных кремния



Подобное электронное взаимодействие, по-видимому, приводит к ограничению свободы вращения во фрагменте $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{ar}}$ и тем самым к стабилизации плоских конформеров. Для более детальных выводов требуются дополнительные спектроскопические и структурные исследования, которые проводятся нами в настоящее время.

В заключение отметим, что в случае кремний-органических соединений наличие β -взаимодействия отмечено в работах многих исследователей (см., например, работы [11–13]). Правда, как правило, интерпретация механизма взаимодействия или не приводится, или считается, что причиной феномена является гиперконьюгация.

Авторы благодарны А.И. Кольцову, В.М. Денисову, Б.З. Волчеку за получение первичных данных ИК- и ЯМР-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cricheldorf H.R. // Silicon in Polymer Synthesis. Berlin: Springer-Verlag, 1996. P. 3.
2. Скороходов С.С., Асиновская Д.Н., Григорьев А.И., Волков А.Я., Лукасов С.В., Савенков А.Д., Жуков С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1387.
3. Бушин С.В., Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1376.
4. Осадчев А.Ю., Асиновская Д.Н., Григорьев А.И., Андреева Н.А., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1781.
5. Laboratoriumstechnik der organischen Chemie / Ed. by Furst H. Berlin: Acad-Verlag, 1961.
6. Cartledge F.K., Riedel K.H. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 34. № 1. P. 11.
7. Bonnet J.C., Marechal E. // Bull. Soc. Chim. France. 1972. № 9. P. 3561.
8. Осадчев А.Ю., Скороходов С.С. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 4.
9. Osadchev A.Yu., Shamanin V.V., Skorokhodov S.S. // Book of Abstrs. Int. Symp. "New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation" St.-Petersburg, 1997. P. 060.
10. Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1998. V. 128. P. 145.
11. Bock H., Mturret J., Bats J.W., Havlas Z. // Z. Naturforsch. 1994. V. 49b. P. 288.
12. Ramsey B.G. // Electronic Transitions in Organometallic Compounds. New York; London: Acad. Press, 1969. P. 75.
13. Bischof P.K., Dewar M.J.S., Goodman D.W., Jones T.B. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 82. P. 89.

Synthesis and Properties of Silbenzylidene Thermotropic Liquid-Crystalline Polyesters

A. Yu. Osadchev, A. I. Grigor'ev, N. A. Andreeva, V. V. Shamanin, and S. S. Skorokhodov

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

Abstract—New silicon-containing polyesters with a $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{R}_1, \text{R}_2)-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_1, \text{R}_2)-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{ar}}$ fragment bearing various substituents R_1 and R_2 at silicon were synthesized. The resulting polymers are crystalline, and some of them form a smectic LC phase. Varying the substituents at silicon exerts a rather small effect on the polymer ordering. The effect of the backbone methylene groups on the electronic interactions between the d -orbitals of silicon and π -orbitals of the adjacent aromatic nucleus (donor–acceptor β -interaction) is discussed.