

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 11, с. 1797–1803

### СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:537.1'128

#### НОВЫЕ ОЛИГООРГАНОЦИКЛОСИЛОКСААЛКАНЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА<sup>1</sup>

© 2000 г. Н. В. Чижова\*, Н. Н. Макарова\*, Ю. К. Годовский\*\*, А. И. Бузин\*\*

\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 11.01.2000 г.

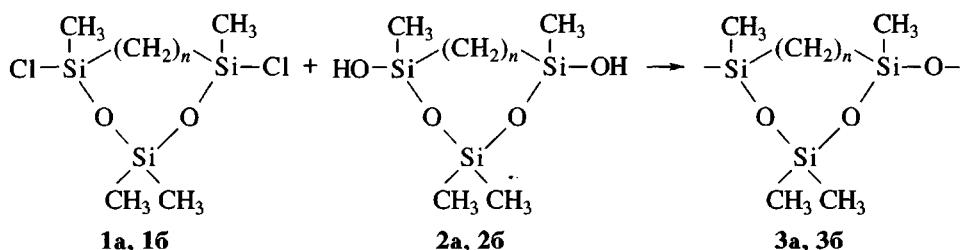
Принята в печать 07.02.2000 г.

Реакцией гетерофункциональной поликонденсации дихлор- и дигидроксиоргanoцикlosилоксаалканов получены поли- и олигооксиметилциклокарбосилоксаны с различными дисилаалкановыми фрагментами в цикле и разным размером циклов. Строение полимеров подтверждено методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н и ЯМР <sup>29</sup>Si, определены их молекулярно-массовые характеристики и установлены температуры тепловых переходов. Исследовано влияние соотношения групп SiO/SiC на способность к самоорганизации олиго- и полиокси(оргanoцикlosилоксаалкан)диолов в массе и ультратонких пленках.

К настоящему времени хорошо изучены циклолинейные полиорганосилоксаны (ЦЛП) различного строения [1, 2], способные к самоорганизации в массе, проявляющие мезоморфное состояние в широком интервале температур и образующие пленки Ленгмюра (ЛБ) [3] на поверхности воды. Исследовано влияние строения звена ЦЛП полиметилсилоксанов на процесс образования пленки ЛБ [4, 5]. Однако механизм формирования слоев недостаточно изучен, в частности, влияние гидрофобно-гидрофильного взаимодействия связей SiO/SiC в основной цепи и органического обрамления.

В связи с этим представляют интерес циклонейные полиметилсилоксаалканы, в которых один атом кислорода или группировка SiOSi заменена на группировку Si(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si, где n = 1, 2, 3.

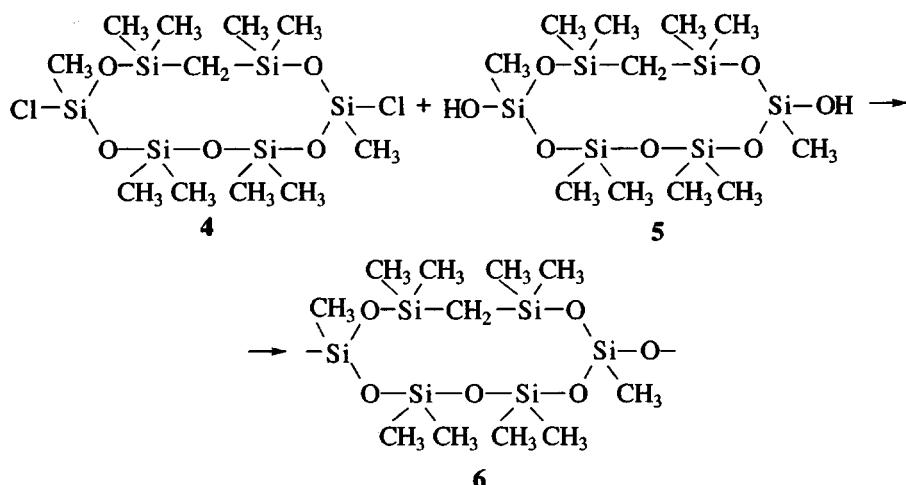
Цель настоящей работы – синтез новых метилцикlosилоксаалкановых (МЦСА) олигомеров и полимеров с различным соотношением групп SiO/SiC в составном повторяющемся звене и исследование влияния строения на способность их к самоорганизации как в массе, так и в ультратонких пленках. Для этого были синтезированы олиго-МЦСА и поли-МЦСА по следующим схемам:



где n = 3 (1a–3a) и 2(1б–3б).

Схема 1

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-15-97440 и 99-03-33351) и фонда INTAS (грант 97-0485).



### Схема 2

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## **Синтез исходных соединений**

**2,8-Дихлор-2,2,4,8-тетраметил-1,3-диокса-2,4,8-трисилациклооктан (1а).** Раствор 20.92 г (0.105 моля) 1,3-бис-(дихлорметилсилил)пропана в 128 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  и раствор 9.68 г (0.105 моля) дигидроксицидометилсилана в 128 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  одновременно прикапывали к раствору 17.34 г (0.221 моля) пиридина в 128 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  при  $-5^\circ\text{C}$ . После фильтрования от осадка и перегонки продуктов реакции выделили 4.81 г (22.54%) соединения 1а с  $T_{\text{кип}} = 61-69^\circ\text{C}/665$  Па. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.23$  м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ; 0.38, 0.39 м. д. –  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ; 0.88–1.23 м. д. –  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}$ .

**4,8-Дигидрокси-2,2,4,8-тетраметил-1,3-диокса-2,4,8-трисилациклооктан** (2а). Раствор 1.86 г (0.014 моля) соединения 1а в 14 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  при капывании вали к смеси 1.32 г (0.028 моля) анилина, 0.24 г (0.028 моля) воды и 29 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  при  $-5\ldots-8^\circ\text{C}$ . После фильтрования от осадка  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  и отгонки  $\text{Et}_2\text{O}$  полученный кристаллический продукт перекристаллизовали из смеси гексан- $\text{Et}_2\text{O}$ . Получили 0.65 г (40.3%) соединения 2а. При повторной кристаллизации выделили *транс*-2а с  $T_{\text{пл}} = 130\ldots134^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ( $\text{KBr}$ ),  $\text{cm}^{-1}$ : 1263, 1246 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ); 1065 ( $\text{SiO}$ ); 1035, 1097, 1114 ( $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}$ )<sup>2</sup>.

3000–3550 (SiOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, 25°C,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO} + \text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.04$  м. д. –  $\text{CH}_3(\text{OH})\text{Si}$ ; 0.07 м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ; 0.78–1.77 м. д. –  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}$ ; 5.13 – OH. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO} + \text{CCl}_4$ ):  $\delta = -18.14$  м. д. –  $\text{CH}_3(\text{OH})\text{Si}$ ; -12.28 м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ .

**4,7-Дихлор-2,2,4,7-тетраметил-1,3-диокса-2,4,7-трисилациклогептан (16).** Раствор 30.50 г (0.111 моля) 1,2-бис-(дихлорметилсилил)этана в 200 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  и смесь 10.21 г (0.111 моля) дигидроксидиметилсилана с 200 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  прикалывали одновременно из двух воронок к раствору 18.40 г (0.234 моля) пиридина в 100 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ . Температуру реакционной смеси сначала поддерживали около  $-5^\circ\text{C}$ , затем выдерживали 2 суток при комнатной температуре. После отгонки растворителя продукт реакции перегоняли сначала в вакууме, затем на ректификационной колонке с металлическими насадками. Выделили 3.3 г (10.1%) соединения 16,  $T_{\text{кпп}} = 66.5 - 73.0^\circ\text{C}/532$  Па. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.18, 0.23$  м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ; 0.38, 0.40 м. д. –  $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{Si}$ ; 0.82–1.21 м. д. –  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ .

**4,7-Дигидрокси-2,2,4,7-тетраметил-1,3-диокса-2,4,7-трисиляциклогептан (26).** Реакцию проводили как для соединения 2а. Взяли 4.40 г (0.018 моля) соединения 1б в 34 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , смесь анилина (3.54 г, 0.038 моля) и (0.65 г, 0.036 моля) воды в 67 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ . После фильтрования от осадка и перегонки полученных продуктов выделили фракции с  $T_{\text{кип}} = 80\text{--}100^\circ\text{C}/665$  Па и  $110\text{--}130^\circ\text{C}/665$  Па; последняя закристаллизовалась при стоянии. Суммарный вы-

<sup>2</sup> Отнесения сделаны на основе работы [6].

ход 2.70 г (70.9%). При перекристаллизации выделили *транс*-изомер 2б с  $T_{\text{пл}} = 133\text{--}137^\circ\text{C}$  (гексан). ИК-спектр (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 1253, 1259, 1269 ( $\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ), 1053, ( $\text{SiO}$ ), 1004, 1107, 1148 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ); 3000–3550 ( $\text{SiOH}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, 25°C,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO} + \text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.02$  м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ; 0.05 м. д. –  $\text{CH}_3(\text{HO})\text{Si}$ . Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (400 МГц, 25°C,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO} + \text{CCl}_4$ ):  $\delta = -16.32$  м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ; –11.48 м. д. –  $\text{CH}_3(\text{OH})\text{Si}$ .

**2,8-Дихлор-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметил-5-карбагексацикличесилоксан (4).** Реакцию проводили как для соединения 1а. Раствор 7.80 г (0.020 моля) 1,1,7,7-тетрахлор-1,3,3,5,5,7-гексаметил-4-карбатрасилоксана в 87 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  и смесь 3.32 г (0.020 моля) 1,3-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и 3.32 г (0.042 моля) пиридина в 87 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  прибавляли к 48 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ . Выделили 3.85 г (39.9%) хроматографически чистого продукта 4 с  $T_{\text{кип}} = 99\text{--}110^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ):  $\delta = -0.05\text{...}+0.04$  м. д. –  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ; 0.12, 0.13, 0.17, 0.18 м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$ ; 0.18, 0.19, 0.22, 0.23 м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ . Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (400 МГц, 25°C,  $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ):  $\delta = -45.50$  м. д. –  $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{Si}$ ; –18.96, –18.71 м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ; 10.49 м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$ . ГЖХ-масс-спектр (электронный удар, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ ): 467 [ $\text{M}-\text{CH}_3]^+$  (11.2%); 359 [ $\text{M}-\text{CH}_3-(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}]^+$  (39.8%).

**2,8-Дигидрокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметил-5-карбагексацикличесилоксан (5).** Реакцию проводили как для соединения 1б. Взяли 2.240 г ( $4.612 \times 10^{-3}$  моля) соединения 4 в 9 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , 0.859 г ( $9.255 \times 10^{-3}$  моля) анилина и 1.66 г ( $9.255 \times 10^{-3}$  моля) воды в 17 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ . Получили 0.85 г (71.00%) соединения 5.

Найдено, %: C, 29.62; H, 7.63; Si, 37.01.

Для  $\text{C}_{11}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{Si}_6$

вычислено, %: C, 29.56; H, 7.68; Si, 37.70.

ИК-спектр (вазелиновое масло),  $\text{cm}^{-1}$ : 3050–3500 ( $\text{SiOH}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.04, 0.08, 0.10, 0.13, 0.15$  м. д. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (400 МГц, 25°C,  $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ):  $\delta = 63.02$  м. д. –  $\text{CH}_3\text{SiOH}$ ; –19.50 м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$ ; 6.59 м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ .

#### Синтез органоцикличесилоксаалкановых олигомеров и полимеров

Синтез полимеров и олигомеров осуществляли в колбе с механической мешалкой, предварительно отвакуумированной и продутой аргоном.

Использовали абсолютизованные растворители и пиридин.

**Синтез полиокси-(1,2,4,8-тетраметил-1,3-диокса-2,4,8-трисилициклооктан)-4,8-диила (3а).** Взяли 0.1905 г (0.659 ммол) соединения 1а в 0.2 мл бензола, раствор 0.167 г (0.667 ммол) соединения 2а и 0.107 г (1.354 ммол) пиридина в смеси 0.2 бензола и 0.2 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , перемешивали при 45°C 9 ч, осадок отфильтровали, реакционную массу промыли водой, сушили при 23°C/133 Па до постоянной массы. Получили 0.29 г (96%) вязкого прозрачного продукта, растворимого в обычных органических растворителях. Переосаждением из бензола в метанол получили фракцию с  $\eta_{\text{пр}} = 0.268$  дL/g (25°C, 1%-ный раствор в толуоле).

**Синтез олигоокси-(2,2,4,7-тетраметил-2,3-диокса-2,4,7-трисилициклогептан)-4,8-диила (3б).** Реакцию проводили как для соединения 3а. Взяли 0.211 г (0.765 ммол) соединения 1б в 0.2 мл бензола, 0.182 г (0.765 ммол) соединения 2б в смеси 0.2 мл бензола и (1.500 ммол) пиридина, перемешивали 10 ч при 60°C. Получили 0.32 г (93.7%) вязкого прозрачного продукта, растворимого в обычных органических растворителях. Переосаждением из бензола в метанол получили фракцию с  $\eta_{\text{пр}} = 0.070$  дL/g (25°C, 1%-ный раствор в толуоле).

**Синтез олигоокси-(2,4,4,6,6,10,10,12,12-декаметил-5-карбациклогексасилоксан)-2,8-диила (6).** Реакцию проводили как для соединения 3а. Взяли 0.078 г (0.162 ммол) соединения 4 в 0.1 мл бензола, 0.073 г (0.163 ммол) соединения 5 в смеси 0.1 мл бензола и 0.029 г (0.374 ммол) пиридина, перемешивали 3 ч при комнатной температуре и 8 ч при 60°C. Выделили 0.049 г (71%) нетекущего непрозрачного продукта, растворимого в обычных органических растворителях; переосаждением из бензола в метанол выделили фракцию с  $\eta_{\text{пр}} = 0.047$  дL/g (1%-ный раствор в бензоле, 25°C).

#### АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров и олигомеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе "Waters" с использованием в качестве детектора дифференциального дифрактометра R-401 или m-410 на колонке, заполненной насадкой "Chromarck Microgel-5" с  $l = 250$  мл,  $d = 7.7$  мм, растворитель – толуол, скорость подачи 1.0 мл/мин,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  снимали на спектрометре

## Физико-химические и теплофизические свойства и характеристики пленок Ленгмюра

Полимер, №	Выход полимера*, %	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_h, ^\circ\text{C}$	Характеристика пленок Ленгмюра	
							количество слоев	$\pi/\text{\AA}, \text{мН/м}$
3а	64.5	12900	127300	8.10	-60	-	Бислой	6.0
3б	23.7	3270	5660	1.73	-60	-	Монослой	8.0
6	35.0	4400	6000	1.38	-89	68-85	Бислой	9.0

\* Указан выход фракции, для которых приведены значения ММ.

"Bruker AMX-400", рабочая частота 400.13 МГц. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  регистрировали в отсутствие эффекта Оверхаузера, время задержки между импульсами 25 с. Температуру тепловых переходов определяли на калориметре "Perkin-Elmer DSC-7" по обычной методике. Пленки Ленгмюра получали из растворов полимера в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл и испытывали по методике [3] на приборе LAUDA FW2 (Германия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

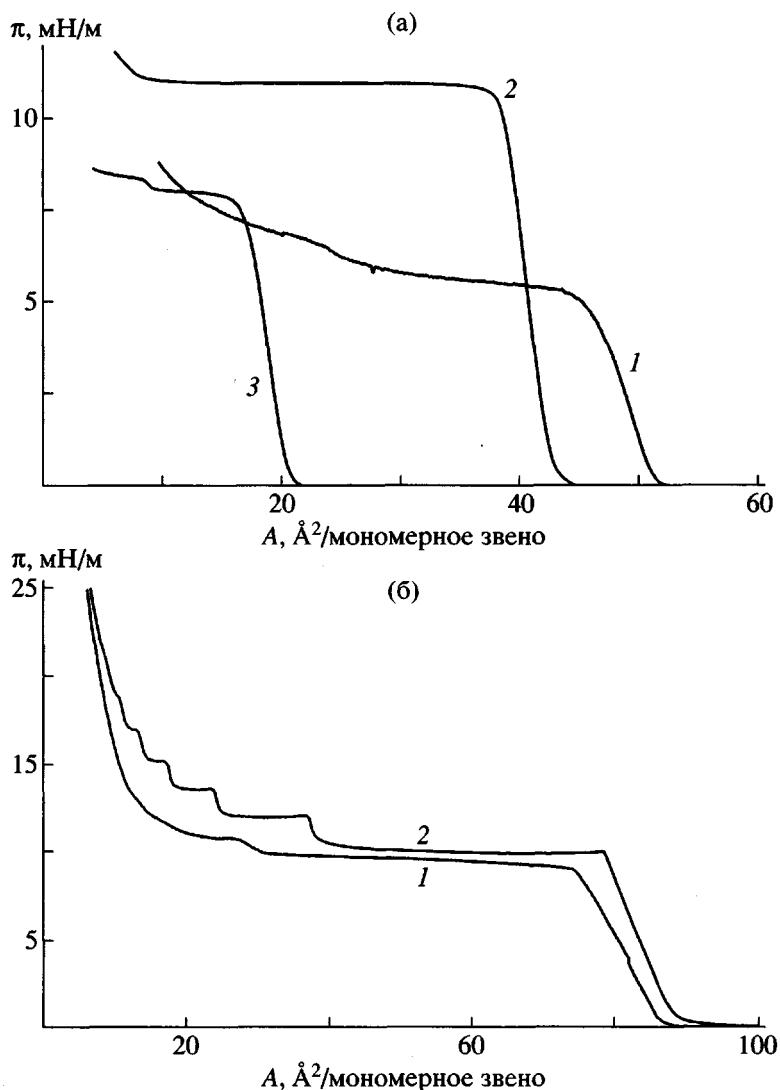
Соединения 3а и 3б синтезировали реакцией гетерофункциональной поликонденсации дихлорметилдиоксатрисилаклоалканов 1а и 1б с соответствующими *транс*-дигидроксипроизводными 2а и 2б в бензоле или в его смеси с  $\text{Et}_2\text{O}$  при концентрациях от 1.5 до 4.0 моль/л в присутствии акцептора хлористого водорода. Синтез соединения 6 проводили в аналогичных условиях из соответствующих дихлор-(4) и дигидроксидекаметилкарбациклогексасилоксанов (5).

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений 3а и 3б наблюдаются три группы сигналов с хим. сдвигами, смещеными в более слабое поле по сравнению с хим. сдвигами соответствующих протонов в соединениях 2а и 2б, как наиболее близких по строению элементарного звена, но все сигналы уширены. Для соединения 3а в области 0.187–0.231 м. д. имеется четыре сигнала: два синглета при 0.187 и 0.191 м. д., характерные соответственно для *транс*-, *цис*-протонов метильных групп  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  группировки в силоксаалкановом цикле, а также 0.221 и 0.231 м. д., относящиеся к *транс*-, *цис*-протонам метильных групп в узлах циклосилоксановой цепи. Кроме того, имеется два мультиплета при

0.812–0.920 м. д. и при 1.820–1.852 м. д., характерные для метиленовых протонов в группировке  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$  и центральной группы  $\text{CH}_2$  в пропиленовой группировке соответственно. Для соединения 3б в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  проявляются сигналы метильных протонов 0.17 и 0.18 м. д., характерные для группировки  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  и при 0.206 м. д., относящийся к метильным протонам в узлах циклосилоксановой цепи. Кроме того, имеется мультиплет в области 0.62–0.87 м. д., характерный для группировки  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ . Интегральные интенсивности протонов соответствуют рассчитанным для элементарных звеньев соединений 3а и 3б.

Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  полимеров 3а и 3б также идентичны. В них имеются три группы сигналов -17.76; -17.55 и -15.42; -15.67 м. д., характерные для группировки  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ , а также сигналы -19.99, -19.95, -19.91 м. д. и -18.99, -19.08, -19.17 м. д., относящиеся к фрагменту  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ , соответственно для соединений 3а и 3б. Проявление трех последних сигналов в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  обусловлено наличием *цис*-*транс*, *транс*-*транс* и *транс*-*цис*-сочетаний циклов в цепи полимера, как для поликси(декаорганоциклогексасилоксан)диолов [2]; в случае использования *транс*-дигидроксиорганоциклогексасилоксана *цис*-*цис*-сочетания в полимерной цепи отсутствуют.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  олигомера 6 имеется мультиплет неэквивалентных сигналов в области 0.051–0.140 м. д., относящийся к метильным протонам, причем наиболее интенсивны сигналы 0.051 м. д. –  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})$ , 0.062 и 0.096 м. д. –  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ . Метильным протонам группировки  $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2$  соответствуют сигналы



**Рис. 1.** Зависимость поверхностного давления  $\pi$  от площади слоя  $A$ , приходящиеся на одно мономерное звено: а: 1 – полимер 3а, 2 – полициклотетрасилоксан [5]; 3 – ПДМС [7]. б: 1 – олигомер 6, 2 – полидиметилциклогексасилоксан [8].

0.119 и 0.136 м. д. В спектре исходного дигидрокси-производного 5 наблюдается только пять эквивалентных сигналов в области 0.036–0.151 м. д.

В спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигомера 6 наблюдаются два синглета при 6.59 м. д., характерные для группировки  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ , и при –19.50 м. д., относящиеся к группировке  $\text{SiOSi}$ . Кроме того, сигнал группировки  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$  в отличие от аналогичного сигнала в соединении 5, сдвинут в более сильное поле и проявляется квартетом при –67.26, –67.23, –67.21, –67.18 м. д., что обусловлено атактическим строением полимерной цепи олигомера 6.

Таким образом, соединения 3а и 3б, а также 6 имеют атактическое строение циклолинейной цепи, обогащенное *транс-транс*-последовательностями.

В таблице приведены физико-химические и теплофизические свойства соединений 3а, 3б и 6 и некоторые характеристики ультратонких пленок. Видно, что в случае соединения 3а с высоким выходом выделена фракция с  $\eta_{\text{пп}} \approx 0.27$  дL/g, которая по данным ГПХ имеет полидисперсность 8.1, а кривая ММР имеет слабый бимодальный характер в высокомолекулярной области. Олигомер 3б получен с узким ММР ( $M_w/M_n = 1.7$ ). По данным

PCA было показано, что оба продукта аморфны, а методом ДСК установлено, что они имеют одинаковое значение  $T_c$ . Отсутствие процессов самоорганизации в исследованных образцах За и 3б по-видимому, обусловлено не только асимметрическим строением элементарного звена, но и атактическим строением МЦСА цепи, поскольку в реакции гетерофункциональной поликонденсации использовали только *транс*-изомер дигидроксипроизводного.

Замена одного атома кислорода в органоциклогексасилоксана на метиленовую группировку между атомами кремния в олигомере 6, по нашему мнению, должна привести к свойствам, присущим ранее описанному полидиметилциклогексасилоксану [2]. Несмотря на то, что нами был получен только олигомерный продукт с  $M = 6000$  и узким ММР ( $M_w/M_n = 1.38$ ), методом термооптического анализа при 68–85°C был обнаружен фазовый переход, который интерпретирован как переход из мезоморфного в изотропное состояние. Методом ДСК при первичном нагревании (скорость 20 град/мин) был обнаружен скачок температуры в области –90°C, относящийся к температуре стеклования; при охлаждении никаких рефлексов не наблюдалось, а при повторном нагревании характер кривой ДСК сохраняется.

На рис. 1 приведены кривые зависимости площади, приходящейся на одно мономерное звено, на величину поверхностного давления слоя ( $\pi$ – $\text{\AA}$ -изотермы) для полимеров За, 3б и 6. Из рис. 1а видно, что при замене в цикле одной группировки Si–O–Si на  $(\text{CH}_2)_3$  полимер сохраняет способность к образованию истинного ленгмюровского монослоя на поверхности воды. Площади, приходящиеся на мономерное звено, в плотном монослое у этих полимеров сопоставимы и составляют  $50 \text{ \AA}^2$ . Давление коллапса монослоя падает с 11 до 6 мН/м. Это связано с уменьшением относительного содержания атомов кислорода, на долю которых приходится основная часть взаимодействия полимера с поверхностью воды. Как для ПДМС (рис. 1а, кривая 3) на  $\pi$ – $\text{\AA}$ -изотерме образца За наблюдается вторая ступень поверхностного давления. Наличие ее, по-видимому, не может быть объяснено переходом в спиральную конформацию, как предполага-

ется в случае ПДМС [7]. Из рис. 1б видно, что площади, приходящиеся на мономерное звено полимера 6 и его ближайшего аналога – полидиметилциклогексасилоксана [8] и давление коллапса монослоя у них практически одинаковы, но в отличие от последнего для соединения 6 наблюдается только бислоевая ЛБ-пленка, возможно, из-за более низкой ММ образца 6.

Таким образом, были впервые синтезированы поли- и олигоокси(органоциклоксилоксан)дили и с метиленовой, этиленовой и пропиленовой группировками между атомами кремния в силоксановом цикле. Показано, что олигоокси(декаметилкарбоциклогексасилоксан)диил проявляет мезоморфное состояние. Полученные олигомеры образуют ультратонкие пленки на поверхности воды, причем в некоторых случаях наблюдается бислоевая структура ЛБ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makarova N.N., Godovsky Yu.K. // Prog. Polym. Sci. 1997. V. 22. P. 1001.
2. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
3. Sauter E., Белоусов С.И., Pechhold W., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 49.
4. Белоусов С.И., Зауттер Э., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Пеххольд В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1538.
5. Белоусов С.И., Sauter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1722.
6. Егоров Ю.П., Пущевая К.С., Лубуж Е.Д., Вдовин А.Д., Петров А.Д. // Изв. АН СССР. 1963. Т. 5. № 5. С. 822.
7. Белоусов С.И., Зауттер Э., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Пеххольд В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1532.
8. Бузин А.И., Sauter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 782.

**New Oligo(organocyclosiloxaalkanes): Synthesis, Structure, and Properties**

N. V. Chizhova\*, N. N. Makarova\*, Yu. K. Godovsky\*\*,  
and A. I. Buzin\*\*

\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

\*\*State Research Center of the Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow 103064 Russia

**Abstract**—Poly- and oligo(oxymethylcyclocarbosiloxanes) with the variable disilaalkane fragments in a cycle and the varying size of the cycle were synthesized by the heterofunctional polycondensation of dichloro- and dihydroxyorganocyclosiloxaalkanes. The structure of the synthesized polymers was studied by <sup>1</sup>H and <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy; the molecular mass characteristics of these polymers were estimated, and their phase transition temperatures were determined. The effect of the ratio of SiO : SiC groups on the capability of oligo- and polyoxy(organocyclosiloxaalkane)diyls for self-organization in bulk and in ultrathin films was investigated.