

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2004, том 46, № 10, с. 1653–1663

СИНТЕЗ,
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:539.2:547.1'128

СИНТЕЗ ДИСКОТИЧЕСКИХ ЗВЕЗДОПОДОБНЫХ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С МЕЗОГЕННЫМИ ЦИАНОБИФЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ¹

© 2004 г. Н. В. Чижова, Н. Н. Макарова, Т. В. Астапова,
А. В. Казначеев, П. В. Петровский, Л. М. Волкова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 10.12.2003 г.

Принята в печать 12.04.2004 г.

Синтезированы звездоподобные циклосилоксаны – первые представители дискотических жидкокристаллических соединений с различной степенью симметрии. Реакциями гетерофункциональной конденсации и гидросилилирования получены *цис*-[тетраakis-(4'-цианобифен-4-ил-10-карбонилосидецилен-8-диметилсилоксил-2-диметилсилокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилокси)]-2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксан и *цис*-[гексаakis-(4'-цианобифен-4-ил-10-карбонилосидецилен-8-диметилсилоксил-2-диметилсилокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилокси)]-2,4,6,8,10,12-гексафенилциклогексасилоксан, а также *цис*-[гексаakis-(2-гекса-хлор-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилокси)]-2,4,6,8,10,12-гексафенилциклогексасилоксан. Строение этих соединений доказано методами спектроскопии ИК, ЯМР ¹H и ЯМР ²⁹Si. С помощью методов ДСК, поляризационной микроскопии и термооптического анализа определены температуры фазовых переходов и показана их обратимость. Установлено, что гептамер проявляет способность к полиморфизму и имеет фазовые переходы $I \rightleftharpoons SmA \rightleftharpoons SmA' \rightleftharpoons Dh$, его можно отнести к классу колончатых дискотических ЖК-соединений.

В последнее время в литературе появляются работы, касающиеся нового класса ЖК-соединений с дископодобной архитектурой молекул [1–5] на основе трифениленовых, трициклонозолиновых и антрахиноновых производных, образующие звездоподобные дискотики с гексагональным колончатым типом упаковки в ЖК-состоянии.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32585) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии наук о материалах Российской академии наук “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

E-mail: nmakar@ineos.ac.ru (Чижова Наталья Викторовна).

Ранее была показана склонность циклолинейных полиограносилоксанов (ЦЛПОС) к мезоморфизму в отсутствие классических мезогенных группировок, связанная с увеличением их равновесной жесткости [6]. Кроме того, установлено, что некоторые гидроксидекаорганосилоксаны со степенью полимеризации 3–5 [7] и дигидроксидисилоксаны различного строения способны к упорядочению в ЖК-состоянии; они были отнесены к колончатому типу упаковки [8, 9].

Цель настоящего исследования – синтез новых дискотических звездоподобных ЖК-циклосилоксанов с разной степенью симметрии, а именно получение пентамерного органоцикло-

силоксана на основе *цис*-тетрагидрокситетрафенилциклотетрасилоксана (ТФЦС) и гептамерного – на основе *цис*-гексагидроксигексафенилциклогексасилоксана (ГФЦС), соединенных с окси-(2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметциклогексасилоксан)-илом (ЦГС) с диметилсилоксановы-

ми мостиками между центральным и периферийными циклами и терминальными 4'-цианобифениленовыми мезогенными группами на концах лучей, а также полифункционального гептамерного соединения на основе ГФЦС и ЦГС, соединенными непосредственно через кислород:

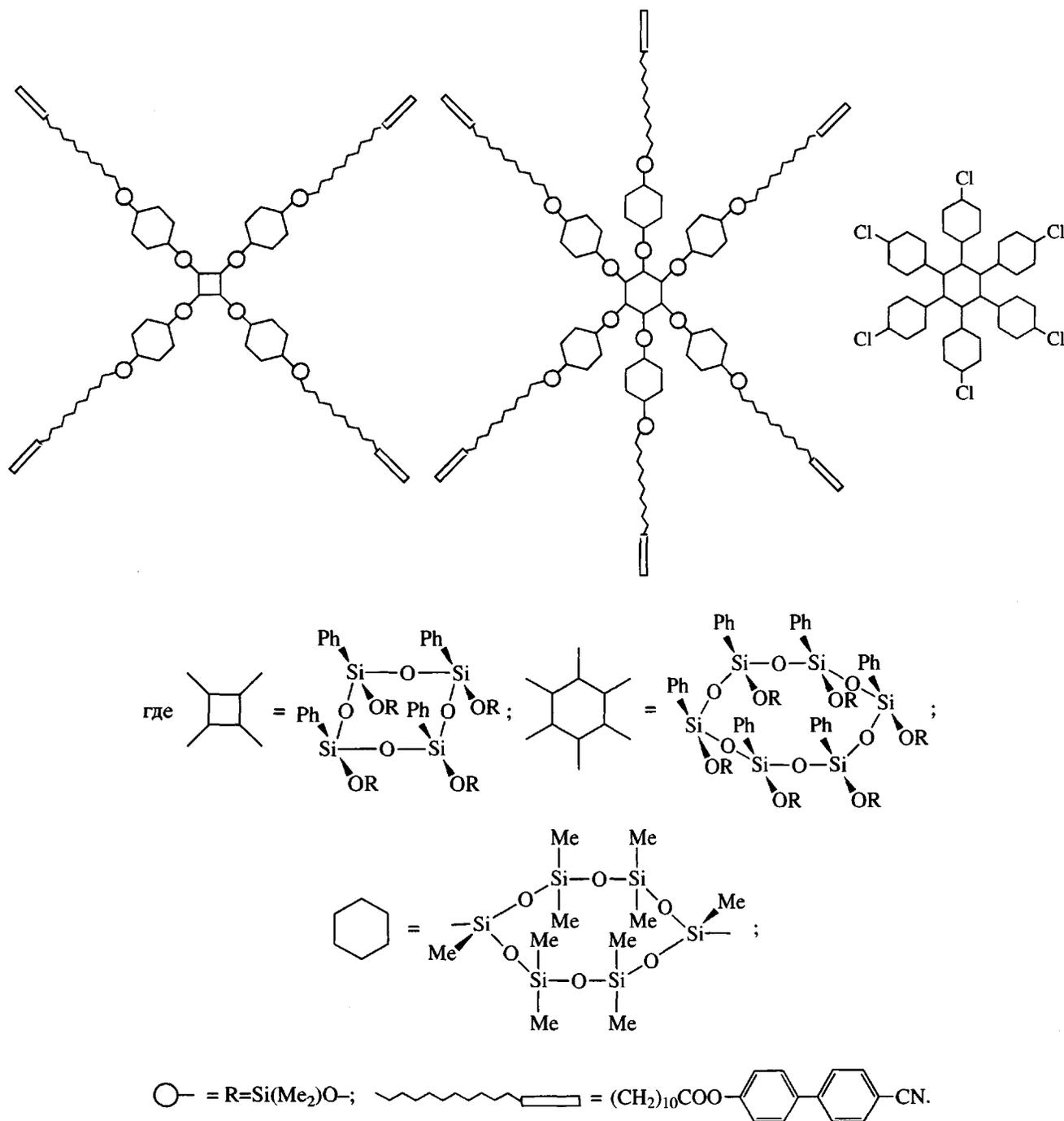


Схема 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в среде абсолютированных растворителей. Для реакции гидросилилирования использовали катализатор Карстеда – Pt(0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс в растворе ксилола фирмы “Aldrich Chemical Company”.

Приборы и оборудование

Хроматографический анализ выполняли на приборе ЛХМ-80, длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, сорбент Chromaton N-AW-HMDS 0.16–0.20 с фазой SE-30 (5%), газ-носитель гелий (30 мл/мин), температура испарителя 290°C, детектор катарометр, программированное повышение температуры колонки от 50 до 300°C со скоростью 25 град/мин.

ИК-спектры регистрировали в области 400–2500 см⁻¹ на спектрофотометре “Specord M-82” в виде таблеток с KBr.

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ²⁹Si снимали на спектрометре “Bruker AMX-400”, рабочая частота 400.13 МГц. Спектры ЯМР ²⁹Si записывали в отсутствие эффекта Оверхаузера, время задержки 20 с.

Температуру фазовых переходов определяли методами ДСК на приборе фирмы “Perkin-Elmer” (модель ДСК-7) со скоростью нагревания 10 град/мин и оптической поляризационной микроскопией на микроскопе “Axiolab Pol” (“Zeiss”) с нагревательным столиком (“Linkam”).

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре “ДРОН-2” (CuK_α-излучение).

Синтез исходных соединений

2,8-Дихлор-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксан с T_{кип} = 55–57°C/133–266 Па (1) и транс-2,8-дигидрокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксан (2) с T_{пл} = 97–98°C получали по методике [10]; цис-тетрагидрокси(тетрафенил)циклотетрасилоксан (3) [11], выделяли дробной перекристаллизацией из смеси растворителей толуол–эфир с T_{пл} = 185°C – по методике [12]; (4'-цианобифенил-4-ил)ундецилен-10-оат (4) с T_{пл} = 49.5°C – по методике [13].

2-Гидрокси-8-диметилсилоксил-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксан (5) получали по схеме

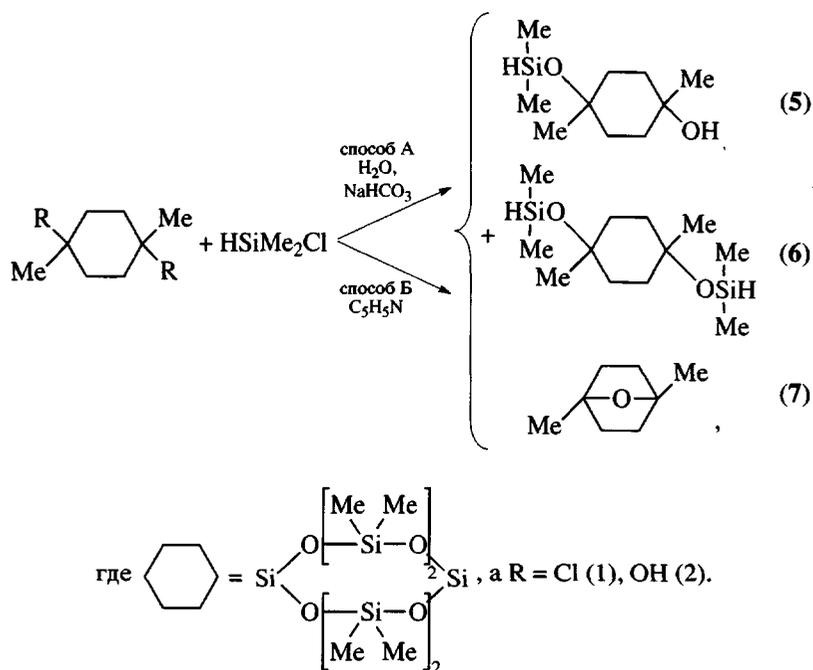


Схема 2

Согидролиз хлорсиланов (способ А). 1. К раствору 6.0 ммоль диметилхлорсилана (ДМХС) в 1.0 мл эфира при 0°C медленно прибавляли 1.3 ммоль прокаленного NaHCO_3 , 8.0 ммоль H_2O , а затем раствор 4.0 ммоль соединения 1 в 5.0 мл эфира. Контроль над протеканием осуществляли по данным ГЖХ-анализа. По окончании реакции в реакционную смесь добавляли избыток NaHCO_3 до pH 7, затем прокаленный MgSO_4 выдерживали 2 ч, фильтровали, сушили и перегоняли в вакууме. Выход смеси соединений 2, 5, 6 и 7 составляет 30%; состав смеси по данным ГЖХ-анализа 3, 32, 48 и 17% соединений 2, 5, 6 и 7 соответственно.

2. К раствору 7.0 ммоль ДМХС в 17 мл эфира при 0°C медленно прибавляли 14.7 ммоль NaHCO_3 и 96.6 ммоль H_2O , затем 4.0 ммоль соединения 1 в 3.0 мл эфира. После нейтрализации эфирный раствор реакционной смеси декантировали с осадка, осадок промывали эфиром, объединяли с основным раствором; эфир отгоняли. Выход смеси 60.2%. Образовавшееся в результате гидролиза соединение 2 выпадало из концентрированного эфирного раствора при охлаждении до -10°C. Выход 30%, $T_{\text{пл}} = 96-98^\circ\text{C}$. Смесь перегоняли в вакууме: первая фракция ($T_{\text{кип}} = 124-130^\circ\text{C}/266$ Па), по данным ГЖХ-анализа, содержала 40, 8 и 22% соединений 5, 6 и 7; вторая фракция ($T_{\text{кип}} = 130-135^\circ\text{C}/266$ Па) содержала 72, 6 и 13% соединений 5, 6 и 7.

ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1080 (SiOSi), 1266 (SiMe), 900 и 2135 (SiH), 2850-2960 (CH_3).

Гетерофункциональная конденсация (ГФК) (способ Б). 1. К раствору 0.379 ммоль соединения 2, 0.400 ммоль пиридина и 0.04 ммоль 4-(диметиламино)пиридина [14] в 15 мл эфира медленно при комнатной температуре прибавляли 1.516 ммоль ДМХС в 3 мл эфира и кипятили 12 ч. После фильтрования реакционную смесь вакуумировали при $p = 133$ Па. С выходом 67.4% выделено хроматографически чистое соединение 6.

2. К смеси 2.3 ммоль соединения 2, 2.3 ммоль пиридина и 0.04 ммоль 4-(диметиламино)пиридина в 15 мл эфира медленно прикапывали 4.6 ммоль ДМХС в 6 мл эфира, перемешивали 2 ч при комнатной температуре, затем при кипении еще 6 ч. После фильтрования и отгонки растворителя с выходом 73% получили смесь соединений. Смесь перегоняли в вакууме и собирали фракцию

с $T_{\text{кип}} = 90-117^\circ\text{C}/133$ Па, которая, по данным ГЖХ-анализа, содержала 2.4, 49.6, 48.3 и 2.7% соединений 2, 5, 6 и 7 соответственно.

3. К раствору 2.568 ммоль соединения 2, 2.568 ммоль пиридина и 0.0226 ммоль 4-(диметиламино)пиридина в 33 мл эфира при комнатной температуре в течение 30 мин прибавляли 2.568 ммоль ДМХС в 16.5 мл эфира. Реакционную смесь фильтровали и вакуумировали. Выход 81.9%, состав смеси, по данным ГЖХ-анализа, состоял из 3.3, 53.3 и 43.3% соединений 2, 5 и 8. Из реакционной массы после выдержки при -10°C выделили 0.21 ммоль соединения 2 ($T_{\text{пл}} = 96-98^\circ\text{C}$ [10]).

2-Хлордиметилсилокси-8-диметилсилоксил-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилоксан (8) получали следующим образом:

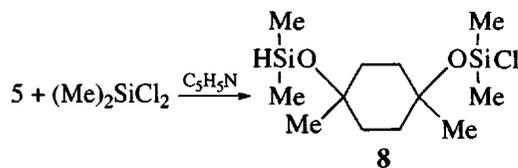


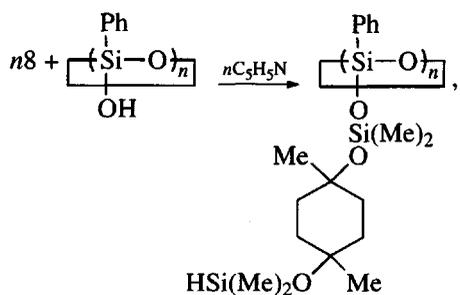
Схема 3

К смеси 7.35 ммоль диметилдихлорсилана (ДМДХС) в 14.2 мл эфира при комнатной температуре медленно прибавляли 0.9050 г смеси соединений 5 и 6 (расчет загрузки соединения 5 (1.78 ммоль) проводили по данным ГЖХ-анализа) в 7.1 мл эфира. Реакцию проводили до исчезновения пика соединения 5 по данным ГЖХ-анализа. Реакционную смесь фильтровали, отгоняли растворитель и избыток ДМДХС сначала при $p = 1330$ Па, затем при 60°C/133 Па. Выход 87.2%, состав смеси 39.3 и 56.2% соединений 6 и 8.

ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 650 (SiCl), 1080 (SiOSi), 1266 (SiMe), 900 и 2135 (SiH), 2850-2970 (CH_3).

Синтез пентамерного и гептамерных соединений

Цис-2,4,6,8-[тетракис-(8-диметилсилоксил-2-диметилсилокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилокси)]-2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксан (9) получали так:



где $n = 4$ (3, 9); 6 (10, 11).

Схема 4

К смеси 0.4082 ммоль соединения 8 (с примесью б) в 4.0 мл эфира прибавляли 0.1044 ммоль соединения 3 и 0.6421 ммоль пиридина в 10 мл эфира при комнатной температуре. Продолжительность реакции 4 ч. Реакционную смесь фильтровали, вакуумировали сначала при $p = 1330$ Па, затем при $T = 60^\circ\text{C}/133$ Па. Выход 83.6%. Продукты реакции очищали возгонкой летучих продуктов (соединений 6 и 8) от высококипящей фракции при $T_{\text{кип}} = 162\text{--}170^\circ\text{C}/1.33$ Па. Выход соединения 9 – 40.0%.

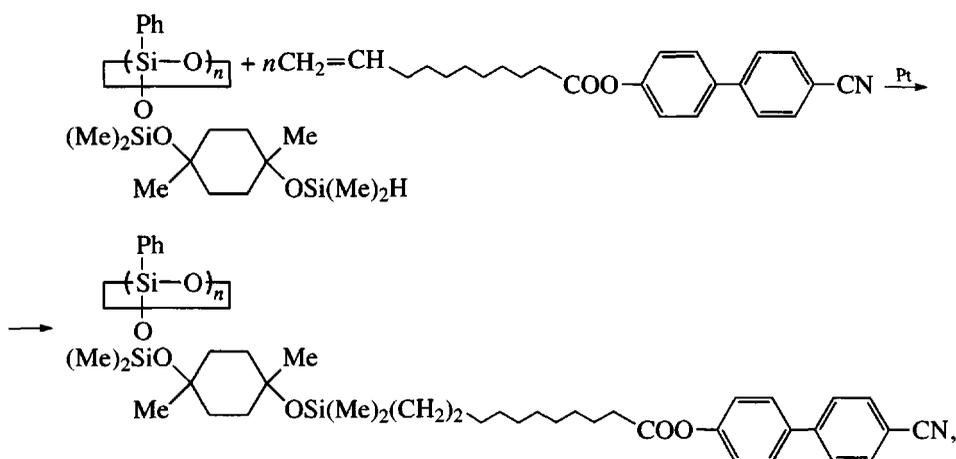
ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1080 (SiOSi), 1266 (SiCH₃), 1430 (SiPh), 900 и 2143 (SiH), 2850–2970 (CH₃).

Цис-2,4,6,8,10,12-[гексакис-(8-диметилсилоксил-2-диметилсилокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилокси)]-2,4,6,8,10,12-гексафенилциклогексансилоксан (10) получали как соединение 9.

К смеси 0.4111 ммоль соединения 8 (с примесью б) в 3 мл эфира прибавляли смесь 0.6852 ммоль соединения 11 (гексафенилгексагидроциклогексасилоксана) и 0.5810 ммоль пиридина в 5 мл эфира при комнатной температуре. Продолжительность реакции 4 ч. Непрореагировавшее соединение 8 гидролизовали, добавив смесь 0.05 мл пиридина и 0.01 мл воды. Перемешивали 2 ч, фильтровали и отгоняли растворитель при пониженном давлении. Продукты реакции очищали возгонкой летучих соединений при $138\text{--}154^\circ\text{C}/1.33$ Па. Выход соединения 10 – 89%.

ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1080 (SiOSi), 1266 (SiCH₃), 1430 (SiPh), 900 и 2143 (SiH), 2850–2970 (CH₃).

Цис-2,4,6,8-[тетракис-(4'-цианобифен-4-ил-10-карбонилокси)децилен-8-диметилсилоксил-2-диметилсилокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилокси)]-2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксан (12) получали по схеме



где $n = 4$ (9, 12); 6 (10, 13).

Схема 5

К смеси 0.01967 ммоль соединения 9 и 0.07868 ммоль соединения 4 в 1.0 мл сухого толуола в аргоне при 70°C добавляли 0.262 мкл катализатора Карстеда. Продолжительность реакции

13 ч. Контроль над ходом реакции осуществляли по уменьшению полосы поглощения SiH-связи в ИК-спектре. Продукты реакции очищали от катализатора на колонке высотой 33 мм, диаметром

0.5 мм, заполненной силикагелем марки "Kieselgel 60" с размером зерна 0.063–0.100 мм, фирмы "Merck" в гексане, элюент толуол. Выход 77.2%. Для очистки от низкомолекулярных примесей и избытка мезогена осуществляли трехкратное пересаживание из бензольного раствора в метанол. Выход соединения 12 – 16.8%.

ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1080 (SiOSi), 1266 (SiMe), 1430 (SiPh), 2234 (CN), 1770 (COO), 2850–2970 (CH_3).

Цис-2,4,6,8,10,12-[гексакис-(4'-цианобифен-4-ил-10-карбонилксидецилен-8-диметилсилоксил-2-диметилсилокси-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилокси)]-2,4,6,8,10,12-гексафе-

нилциклогексасилоксан (13) получали как соединение 12.

К смеси 7.905×10^{-2} ммолья соединения 10 и 8.2×10^{-1} ммолья соединения 4 в 1.3 мл сухого толуола в аргоне при 80°C при перемешивании прибавляли 9.5 мкл катализатора Карстеда, выдерживали 1 ч, затем еще 5 ч при $50\text{--}55^\circ\text{C}$ до полного исчезновения полосы поглощения SiH-связи в ИК-спектре. Продукт очищали как при получении соединения 12. Выход соединения 13 составлял 28.7%.

ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1080 (SiOSi), 1266 (SiMe), 1430 (SiPh), 2234 (CN), 1770 (COO), 2850–2970 (CH_3).

Цис-2,4,6,8,10,12-[гексакис-(8-хлор-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-декаметилциклогексасилокси)-2-ил]-2,4,6,8,10,12-гексафенилциклогексасилоксан (14) получали по схеме

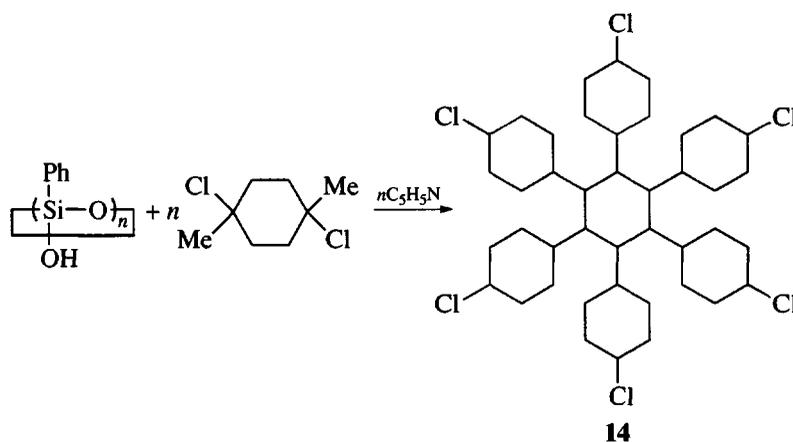


Схема 6

К раствору 2.393 ммолья соединения 1 в 12.5 мл эфира в аргоне прикапывали раствор 0.239 ммолья соединения 11 и 3.680 ммолья пиридина в 17.5 мл эфира в течение 2 ч при комнатной температуре и перемешивали еще 4 ч. После фильтрования, отгонки растворителя и непрореагировавшего соединения 1 при 160°C продукты реакции очищали возгонкой летучих соединений при $150\text{--}165^\circ\text{C}/1.33$ Па. Выход соединения 14 – 65.2%.

ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 650 (SiCl), 1080 (SiOSi), 1266 (SiCH), 1430 (SiPh), 2850–2970 (CH_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза дискотических звездчатых пента- и гептамерных циклоорганосилоксанов с терминальными мезогенными группировками в

качестве исходных соединений необходимо было получить циклоорганосилоксаны с различными функциональными группами в молекуле. Производное циклоорганосилоксана с группой OH и активным водородом в одной молекуле синтезировали двумя методами (схема 2): способ А – реакцией согидролиза 2,8-дихлордекаметилциклогексасилоксана (1) с ДМХС в присутствии NaHCO_3 [14] и способ Б – реакцией гетерофункциональной конденсации (ГФК) 2,8-дигидрокси-декаметилциклогексасилоксана (2) с ДМХС в присутствии пиридина и 4-(диметиламино)пиридина. Способ А осложняется строго определенной дозировкой воды и NaHCO_3 и порядком их введения в реакционную смесь. На основании данных ГЖХ-анализа установлено, что в процессе синтеза помимо образования основного продукта реакции – соеди-

Таблица 1. Данные спектров ЯМР исходных соединений

соединения	растворители	Значения δ_{1H} , м.д.				Значения δ_{29Si} , м.д.			
		SiH	SiMe ₂ (линейные)	SiMe ₂ (циклические)	MeSiO _{1.5}	SiR	SiH	Si(CH ₃) ₂	SiO _{1.5}
6	CCl ₄ + C ₆ D ₆	4.753–4.734	0.202 0.195	0.128, 0.102	0.084	–	–6.84	–22.12	–65.76
Смесь (5 + 6 + 7)	CCl ₄ + C ₆ D ₆	4.767–4.748	0.206	0.150, 0.136	0.104	–55.44*	–6.45	–19.52	–64.77
			0.201	0.128, 0.110	0.092		–6.83	–20.39	–65.76
Смесь (8 + 6)	CCl ₄ + C ₆ D ₆	4.880–4.852	0.243	0.223, 0.218	0.168	3.39**	–6.65	–19.39	–63.87
			0.241	0.209, 0.204	0.161		–6.71	–21.38	–65.64
			0.236	0.183, 0.176			–6.98	–21.51	–66.30
				0.172				–21.87	–67.19
							–21.01		
							–22.07		
Смесь (8 + 6)	CCl ₄ + CDCl ₃	4.701–4.672	0.197 0.190	0.132, 0.116 0.100	0.078 0.066	–	–	–	–

* SiOH.

** SiCl.

нения 5, одновременно образуется соединение 6, а также происходит частичный гидролиз соединения 1 с образованием соединения 7. По способу Б при pH 7 идет только реакция замещения. Поскольку при получении бифункционального циклоорганосилоксана 8 с хлордиметилсилокси- и диметилсилоксигруппировками исходным является соединение 5 (схема 3), а соединения 6 и 7 не участвуют в реакции с ДМДХС, была взята их смесь без разделения.

Для получения циклоорганосилоксанов с различной степенью симметрии и создания предпосылок к формированию дискотических ЖК-фаз в них в качестве остова были использованы тетра- (3) и гексафункциональные соединения (11) (схема 4). Реакцией ГФК на их основе в присутствии пиридина были получены промежуточные тетра- и гексафункциональные соединения с активными атомами водорода 9 и 10, а затем реакцией гидросилилирования с 4'-цианобифенил-4-илундецилен-10-ноатом (5) в присутствии катализатора Карстеда синтезированы соответственно соединения 12 и 13 (схема 5).

Для получения звездоподобного циклоорганосилоксана не содержащего диметилсилоксановых группировок между остовом и промежуточными циклами (схема 6), т.е. непосредственно связанных только через атом кислорода, реакцией ГФК дихлорциклогексаорганосилоксана с ГФЦС синтезировано гексахлорпроизводное 14, однако провести дальнейшие превращения на его основе были затруднены из-за его чрезвычайно высокой реакционной способности.

Структура полученных соединений была доказана методами спектроскопии ИК, ЯМР ¹H и ЯМР ²⁹Si. В табл. 1 и 2 приведены хим. сдвиги в спектрах ЯМР ¹H и ЯМР ²⁹Si соединений 5–14. Отнесения сигналов протонов метильных групп и кремния сделаны на основе литературных данных для циклоорганосилоксанов различного строения [15, 16]. Интерпретация спектров в области, характерной для протонов групп CH₃ при атоме кремния в цикле в интервале 0.200–0.001 м.д., является сложной в связи с неэквивалентностью всех сигналов.

В спектре ЯМР ²⁹Si соединения 5 кроме данных, указанных в табл. 1, присутствует хим. сдвиг

Таблица 2. Данные спектров ЯМР пента- и гептамерных соединений

соединения	растворители	Значения δ_{H} , м.д.				Значения $\delta_{29\text{Si}}$, м.д.			
		SiH	SiMe ₂ (линейные)	SiMe ₂ (циклические)	MeSiO _{1,5}	SiPh	SiH	Si(Me) ₂	SiO _{1,5}
Смесь (9 + 6)	CCl ₄ + C ₆ D ₆	4.904–4.876	0.252, 0.245	0.211, 0.198	0.012–0.005	–80.12	–6.63	–19.27, –20.17	–63.78
			0.238, 0.235	0.189				–21.86, –21.93	–65.56
			0.226					–21.99, –22.02	–66.95
								–22.06	–67.22
10	CCl ₄ + CDCl ₃	4.714–4.688	0.201, 0.194	0.103, 0.085 0.079, 0.070	0.012 –0.005	–	–	–	–
12	CCl ₄ + CDCl ₃	–	0.192, 0.092, 0.071, 0.065, 0.056, 0.045, 0.031, 0.004		–0.023 –0.041	–	–	–	–
13	CCl ₄ + CDCl ₃	–	0.096, 0.081, 0.079, 0.069, 0.057, 0.049		0.002 –0.005	–86.50	–	–21.93, –22.16, –22.34, –22.43	–66.50 –67.31
14	CCl ₄ + C ₆ D ₆	0.446*	0.245, 0.236, 0.215, 0.210, 0.198, 0.170, 0.160		–0.057 –0.084	–	–	–	–

Примечание. Для соединений 12, 13 и 14 отнести хим. сдвиги к линейным и циклическим SiMe₂-группировкам не удалось из-за их перекрытия.

* ClSiCH₃.

–55.44 м.д., относящийся к кремнию в группировке SiOH, а в спектре соединения 8 – хим. сдвиг 3.39 м.д. в группировке SiCl. В спектрах ЯМР ¹H соединений 9–14 также проявляются сигналы при 7.01–7.50 м.д., характерные для протонов дизамещенного фенильного кольца у центрального циклотетра(гекса)силоксанового цикла, а в спектрах соединений 12 и 13 дополнительно имеются хим. сдвиги в области 7.60–7.72 м.д., относящиеся к протонам дифенильной группировки мезогенной группы. Кроме того, в спектрах ЯМР ¹H соединений 12 и 13 наблюдаются сигналы протонов 2.54–2.58 и 1.72–1.78, 1.20–1.42 м.д. в группировках CH₂COO, CH₂CH₂COO и (CH₂)₇ соответственно [16]. Значения интегральных интенсивностей сигналов протонов, характерных для суммарных циклических и линейных силоксановых группировок и фенильных протонов мезогенной группы и центрального силоксанового цикла соединений 12 и 13, в спектрах ЯМР ¹H соответствуют расчетным, а именно, для протонов в группировках (SiCH₃) : (C₆H₅ + 2C₆H₄) расчетные значения равны 21 : 6.5, найденные 23.6 : 6.8 и 21.6 : 7.04 для соединений 12 и 13 соответственно.

В спектре ЯМР ¹H соединения 14, кроме указанных протонов циклосилоксанового кольца, присутствуют хим. сдвиги 7.985, 7.678, 7.652 и 7.173 м.д. фенильных заместителей центрального циклогексаорганосилоксана.

В спектрах ЯМР ²⁹Si соединения 13 имеются сигналы с хим. сдвигами 7.86 и 7.66 м.д. и четыре сигнала в области –21.93...–22.43 м.д., относящиеся к атому кремния в (CH₃)₂SiO-группировке, присоединенной непосредственно к спейсеру (CH₂)₁₀ и атомам кремния в циклоорганосилоксане соответственно, а также два сигнала –66.50 и –67.31 м.д. и сигнал –86.5 м.д., характерные для кремния в группировке SiO_{1,5} и атомов кремния, находящихся в гексафенилциклогексасилоксановом кольце соответственно.

На рис. 1 приведены кривые ДСК соединений 12 и 13, полученные при скорости нагревания 20 град/мин. Если для соединения 12 зафиксирован один скачкообразный переход, то для соединения 13 наблюдается как минимум три четко выраженных фазовых перехода, которые хорошо воспроизводятся как при нагревании, так и при

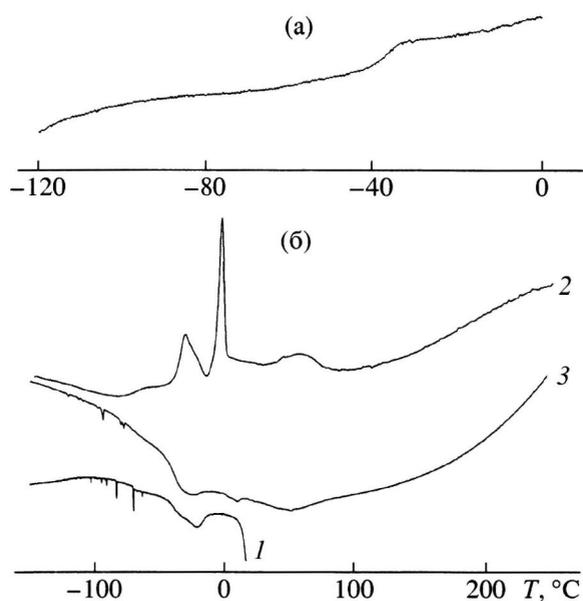


Рис. 1. Кривые ДСК для соединений 12 (а) и 13 (б) при скорости нагревания и охлаждения 10 град/мин: 1 – кривая первого охлаждения наэцентного образца от 20 до -150°C ; 2 – кривая нагревания от -150 до 250°C ; 3 – кривая второго охлаждения от 250 до -150°C .

охлаждении. Значение энтальпии фазовых переходов соединения 13 не противоречат ранее опубликованным данным для димезогенных ЖК-органосилоксанов [17, 18], а также для гребнеобразных метилсилоксановых полимеров с боковыми цианбифенильными группами с алифатическим спейсером $(\text{CH}_2)_{10}$ [19].

На рис. 2 представлена текстура соединения 13 при различных температурах. Из рис. 2а (при 55.0°C – температуре изотропного расплава) видно, что текстура ЖК-соединения 13, наблюдаемая при охлаждении со скоростью 1 град/мин, формируется в виде палочек, длина которых больше, чем их диаметр. При 40.0°C изотропный расплав полностью исчезает. Дальнейшее понижение температуры сопровождается появлением более интенсивной окраски (рис. 2б), которая имеет скачкообразный переход от -9.0 до -11.0°C и цвет изменяется от фиолетового до желтого. Этому переходу на кривой ДСК (рис. 1б, кривая нагревания 2) соответствует слабо выраженный пик при 9.0°C с энтальпией $\Delta H = 1.5$ Дж/г. При понижении температуры до -20.0°C и ниже со скоростью охлаждения 1 град/мин наблюдается резкое изменение текстуры с появлением отчетливо выраженных конусов с четкими линиями дискли-

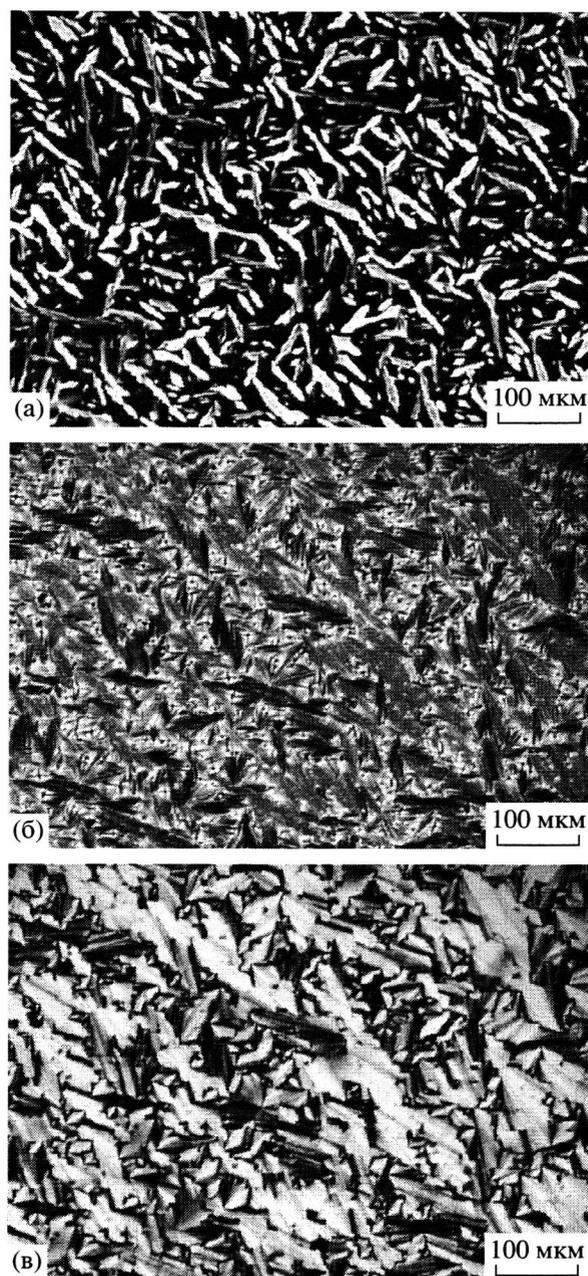


Рис. 2. Оптические микрофотографии текстур соединения 13 при 55 (а), -5 (б), -20°C (в).

нации (рис. 2в). Текстуры, представленные на рис. 2в, соответствуют текстурам, обнаруженным ранее для ряда дискотических органических соединений, образующих гексагональную колончатую фазу [2, 4].

На рис. 3 приведена диффрактограмма соединения 13 при 20°C . Как видно, на диффрактограмме присутствует два аморфных гало $2\theta_{a1}$ и $2\theta_{a2}$ при 10.5° и 20.0° . Относительная интенсивность

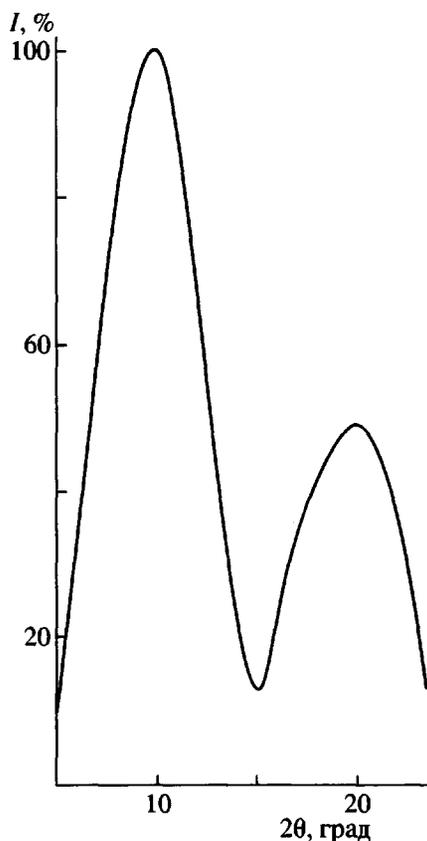


Рис. 3. Диффрактограмма образца соединения 13, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, 20°C .

первого гало в несколько раз больше, чем второго. Ранее первое аморфное гало было отнесено к рассеянию органосилоксановых циклов [18], а второе отвечает рассеянию на мезогенных группах. Поскольку количество силоксановых звеньев в центральном ядре соединения 13 в 9 раз больше, чем в димезогенных ЖК-циклоорганосилоксанах [19], наблюдаемое соотношение интенсивностей между первым $2\theta_{a1}$ и вторым $2\theta_{a2}$ максимумом вполне логично. Исследование малоугловых диффрактограмм при низких температурах будет обсуждено в отдельной публикации.

Методом наклонного поляризованного луча изучено поверхностное двойное лучепреломление в тонких слоях и обнаружен ориентационный эффект в дископодобном соединении 13 на межфазной границе.

Таким образом, из синтезированных новых звездчатых соединений, только гептамерный циклоорганосилоксан с концевыми мезогенными группами является первым представителем

дискотических кремнийорганических ЖК-соединений, который проявляет фазовые переходы $I \rightleftharpoons \text{SmA} \rightleftharpoons \text{SmA}' \rightleftharpoons \text{Dh}$, и его можно отнести к классу колончатых дискотических ЖК-соединений.

Авторы выражают благодарность О.И. Щеголихиной за предоставленный образец гексагидроксигексафенилциклогексасилоксана, а также А.Е. Грищенко за ценные консультации и испытание образцов по методу наклонного поляризованного луча.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keinan E., Kumar S., Singh S.P., Ghirlando R., Wachtel E.J. // *Liq. Cryst.* 1992. V. 11. № 2. P. 157.
2. Plesnivý T., Ringsdorf H., Schunmacher P. // *Liq. Cryst.* 1995. V. 18. № 2. P. 185.
3. Allen M.T., Harris K.D.M., Kariuki B.M., Kumari N., Preece J.A. // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 5. P. 689.
4. Pasard V., Krishnan K., Balagurusamy V.S.K. // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 8. P. 1075.
5. Kopitzke J., Wendorff J.H. // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 5. P. 643.
6. Мамаева И.И., Макарова Н.Н., Петрова И.М., Твердохлебова И.И., Павлова С.-С.А., Жданов А.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 7. С. 1507.
7. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Волкова Л.М., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 2. С. 136.
8. Полищук А.П., Макарова Н.Н., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., Краверс М.С., Стручков Ю.Т. // *Кристаллография.* 1990. Т. 35. С. 446.
9. Полищук А.П., Макарова Н.Н., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю., Лаврентович О.Д., Головина Н.А., Пучковская Б.А., Стручков Ю.Т., Годовский Ю.К. // *Кристаллография.* 1990. Т. 35. С. 452.
10. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Годовский Ю.К., Жданов А.А. // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 269. № 6. С. 1369.
11. Brown J.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87. № 19. P. 4317.
12. Клементьев И.Ю., Шкловер В.Е., Кулиш М.А., Тихонов В.С., Волкова Е.В. // *Докл. АН СССР.* 1981. Т. 259. № 6. С. 1371.

13. Krucke B., Schlossarek M., Zschke H. // Acta Polymerica. 1988. V. 38. P. 607.
14. Miravet J.F., Frechet J.M.J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3461.
15. Макарова Н.Н., Лаврухин Б.Д., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
16. Лаврухин Б.Д., Макарова Н.Н., Петрова И.М. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1993. № 8. С. 1460.
17. Макарова Н.Н., Волкова Л.М., Чижова Н.В., Казначеев А.В., Петровский П.В. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 2003. № 11. С. 2268.
18. Макарова Н.Н., Волкова Л.М., Матухина Е.В., Казначеев А.В., Петровский П.В. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 2003. № 7. С. 1526.
19. Костромин С.Г., Шибеев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 11. С. 1854.

Synthesis of Discotic Star-Shaped Cyclosiloxanes with Mesogenic Cyanobiphenyl Groups

N. V. Chizhova, N. N. Makarova, T. V. Astapova, A. V. Kaznacheev, P. V. Petrovskii, and L. M. Volkova

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Star-shaped cyclosiloxanes—first representatives of discotic liquid-crystalline compounds with different degrees of symmetry—were synthesized. *cis*-[tetrakis(4'-Cyanobiphen-4-yl-10-carbonyloxydecylene-8-dimethylsiloxy)-2-dimethylsiloxy-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-decamethylcyclohexasiloxyl]-2,4,6,8-tetraphenylcyclotetrasiloxane, *cis*-[hexakis(4'-cyanobiphen-4-yl-carbonyloxydecylene-8-dimethylsiloxy)-2-dimethylsiloxy-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-decamethylcyclohexasiloxyl]-2,4,6,8,10,12-hexaphenylcyclohexasiloxane, and *cis*-[hexakis(2-hexa-chloro-2,4,4,6,6,8,10,10,12,12-decamethylcyclohexasiloxyl)-2,4,6,8,10,12-hexaphenylcyclohexasiloxane were prepared by heterofunctional condensation and hydrosilylation reactions. The structure of the compounds under consideration was established by IR and ^1H and ^{29}Si NMR spectroscopy. Using DSC, polarizing microscopy, and thermo-optical analysis, the temperatures of phase transitions were measured and their reversibility was demonstrated. It was shown that the heptamer shows a tendency toward mesomorphism and exhibits phase transitions $I \rightleftharpoons SmA \rightleftharpoons SmA' \rightleftharpoons Dh$; it may be classed with columnar discotic LC compounds.