

Исследование термотропных превращений трис–цис–трис–транс–додекафенилциклододекасилоксандодекаола – прекурсора для получения фенилсилсесквиоксановых полимеров необычной архитектуры

О. И. Щеголихина,^{a@} Е. В. Матухина,^b А. А. Анисимов,^a Ю. А. Молодцова,^a
М. И. Бузин,^a К. А. Лысенко,^a А. М. Музафаров^{a,c}

Посвящается Академику РАН О. Г. Синяшину по случаю его 60–летнего юбилея

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

^bМосковский педагогический государственный университет, 119882 Москва, Россия

^cИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, 117393 Москва, Россия

@E-mail: olga@ineos.ac.ru

Образцы трис-цис-трис-транс-додекафенилциклододекасилоксандодекаола (додекаол) с различной кристаллической структурой были исследованы с помощью методов ТГА и РСА. Было установлено, что эти образцы проявляют мезоморфные свойства. Их температурное поведение и тип образуемых ими мезофаз напрямую связаны с типом Н-связанных макроциклосилоксановых фрагментов, формирующих исходную кристаллическую структуру. В свою очередь, тип упорядочения мезофазы определяет структуру конечных продуктов поликонденсации. Показано, что полифункциональный макроциклический силоксановый додекаол может быть использован как мономер для получения ковалентно связанного «двухъячевого листового полимера».

Ключевые слова: Каркасные органометаллосилоксаны, макроциклические силоксановые полиолы, мезоморфные свойства, мезофаза, поликонденсация.

Study of Thermotropic Transformation of Tris–cis–tris–trans–dodeca–phenylcyclododecasiloxanedodecaol – Precursor for the Preparation of Phenylsilsesquioxane Polymers of Unusual Architecture

О. I. Shchegolikhina,^{a@} E. V. Matukhina,^b A. A. Anisimov,^a Yu. A. Molodtsova,^a
M. I. Buzin,^a K. A. Lyssenko,^a and A. M. Muzafarov^{a,c}

*Dedicated to Academician of Russian Academy of Sciences Oleg. G. Sinyashin
on the occasion of his 60th birthday*

^aA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^bMoscow State Pedagogical University, 119882 Moscow, Russian Federation

^cN.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, 117393 Moscow, Russian Federation

@Corresponding author E-mail: olga@ineos.ac.ru

The samples of tris-cis-tris-trans-dodecaphenylcyclododecasiloxanedodecaol (dodecaol) with different crystalline structure have been investigated by means of TGA and X-ray methods. The samples obtained have exhibited mesomor-

phic properties, the thermal behavior and the type of mesomorphic ordering being directly associated with the type of the main H-bonded unit forming the initial crystalline structure. In turn, the type of an ordering in the mesophase has determined the structure of the final products of polycondensation. It was shown that the multifunctional tris-cis-tris-trans-dodecaphenylcyclododecasiloxanedodecaol can be used as possible monomer precursor for the covalent-bonded "double-chain sheet polymer".

Keywords: Framework organometallosiloxanes, cyclosiloxane polyols, carbonic acid, mesomorphic properties, polycondensation.

Введение

Получение полифенилсилесквиоксановых (ПФСС) полимеров различной молекулярной массы и различной архитектуры – актуальная задача современного материаловедения, которая обусловлена комплексом ценных физико-химических свойств подобных полимеров.^[1] В литературе имеется большое количество работ по синтезу и исследованию таких систем.^[2-5]

Синтез циклосилоксановых тетролов, как исходных мономерных блоков для целенаправленного синтеза полиорганосилесквиоксанов различной структуры и свойств, является областью активной научной деятельности.^[6-12] Однако используемые в мировой практике методы для достижения этой цели,^[6-10,12] основанные на гидролитической конденсации разнообразных органохлоро- и алкоксисиланов в различных условиях, обладают рядом недостатков, например: необходимость введения акцепторов HCl, многостадийность и неселективность. Ранее разработанный нами метод,^[11] использующий принцип координационной самосборки органосилоксановых фрагментов под управляющим действием катионов металлов, а также метод последующего выведения этих катионов из силоксановой матрицы с образованием функциональных групп у атома кремния (в том числе силанольных), позволяют селективно и с высоким выходом синтезировать циклические силоксановые полиолы различного размера и стереорегулярности. Другим достоинством данного метода является возможность управления супрамолекулярной архитектурой полиола условиями синтеза и выделения (в том числе при перекристаллизации).

Ранее нами были исследованы возможности перехода в мезоморфное состояние *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола (**Тетрол**) и *цис*-гексфенилциклогексасилоксангексаола (**Гексол**),^[13] а также получения продукта их поликонденсации с низкоразмерной упорядоченной структурой. Экспериментально было доказано, что **Тетрол** и **Гексол** способны формировать низкоразмерные структуры, и определены условия получения, перекристаллизации и последующей термообработки, необходимые для формирования таких структур.

Было показано, что изменение размера циклического фрагмента от тетра- до гексациклосилоксанола не приводит к существенным и качественным изменениям характера термотропных необратимых структурных переходов. Однако структура мезофазы и конечных продуктов поликонденсации тетрамера и гексамера различна, хотя и относится к колончатому типу. Это, безусловно, связано с симметрией циклического фрагмента, которая определяет характер упаковки ОН-связанных колонн.

В связи с этим представляло интерес исследовать циклический силоксанол с большим размером циклического фрагмента – трис-*цис*-трис-*транс*-додекафенилциклододекасилоксандодекаол (**D12-ОН**) и установить влияние существенного увеличения размера циклического фрагмента, его необычной стереорегулярности и увеличения количества силанольных групп, способных образовывать различные структурные ассоциаты Н-связанных циклосилоксановых фрагментов в зависимости от предыстории их получения, и изучить характер термотропных изменений структуры, способность к переходу в мезоморфное состояние и возможность сохранения низкоразмерных упорядоченных структур после протекания процессов конденсации.

Экспериментальная часть

Материалы

Синтез образца трис-*цис*-трис-*транс*-додекафенилциклододекасилоксандодекаола (**Додекаол-1**) проводился по ранее описанной методике.^[11]

Образец **Додекаол-2** был получен перекристаллизацией образца **Додекаол-1** из разбавленного раствора в ацетоне.

Методы исследования физических и структурных характеристик

Для рентгеноструктурных исследований использовался дифрактометр Дрон-3М (CuK α -излучение, фокусирующий монохроматор – изогнутый монокристалл кварца), снабженный высокотемпературной камерой (точность поддержания температуры $\pm 1^\circ$). Дифрактограммы получены при съемке на просвет.

ДСК-исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре "Mettler-822e" при скорости нагревания 20 град/мин в атмосфере аргона.

Исследования методом термогравиметрического анализа (ТГА) проводили в аргоне на приборе "Derivatograph-C" (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 5 $^\circ\text{C}/\text{мин}$, масса образцов составляла порядка 20 мг.

Обсуждение результатов

Термогравиметрический анализ

Методом ТГА были исследованы два образца додекаола: полученный непосредственно после синтеза (**Додекаол-1**) и перекристаллизованный из ацетона (**Додекаол-2**). Эти два образца додекаола различаются визуально; первый представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета, а второй – прозрачные игольчатые кристаллы.

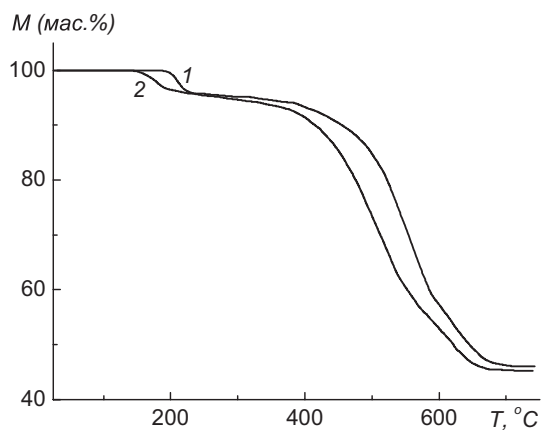


Рисунок 1. Кривые ТГА для Додекаола-1 (1) и Додекаола-2 (2) при скорости нагрева 10 °С/мин на воздухе.

На кривых ТГА для изученных образцов трис-цис-трис-транс-додекафенилциклододекасилоксандодекаола (Рисунок 1) присутствуют две области потери массы, первая – низкотемпературная, в интервале температур 140–230 °С, и вторая, протекающая в широком температурном интервале 400–700 °С. Первая область потери связана с поликонденсационными процессами, протекающими по гидроксильным группам образцов додекаола. На этом этапе теряется порядка 5 % от исходной массы образца, что близко к удалению расчетного количества конденсационной воды. Начало этого этапа смещено в область более высоких температур для образца Додекаол-1, полученного непосредственно из синтеза, и лежит вблизи 200 °С, тогда как в образце Додекаол-2, перекристаллизованном из ацетона, поликонденсационные процессы начинаются при существенно более низкой температуре – в области 140 °С. Второй этап – разложение – связан непосредственно с термоокислительной деструкцией продукта поликонденсации, в процессе которой происходит отрыв органического обрамления у атомов кремния, и количество твердого остатка (45 %) близко к расчетному.

Термотропные переходы трис-цис-трис-транс-додекафенилциклододекасилоксандодекаола, полученного после синтеза

Схематический вид молекулы макроциклического полиола представлен на Рисунке 2.

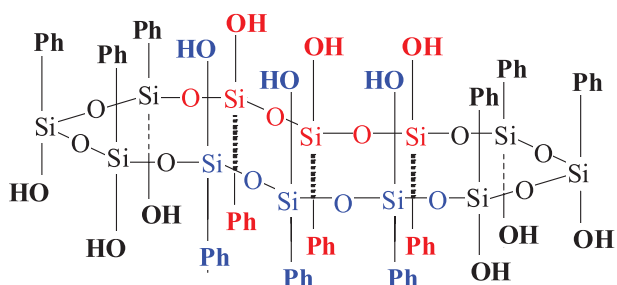


Рисунок 2. Молекула D12-OH (схематический вид).

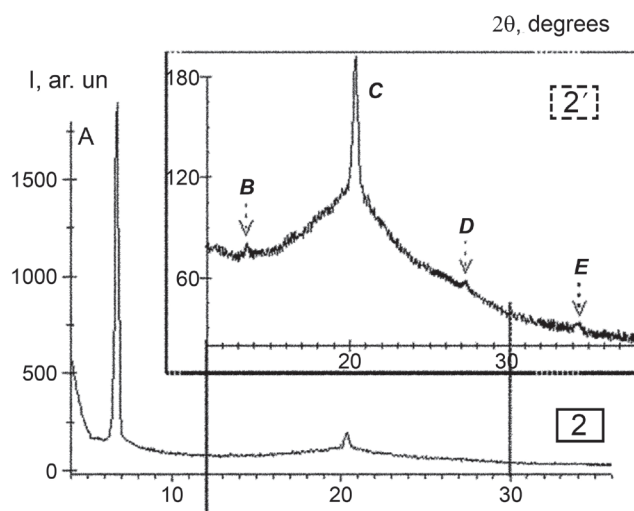
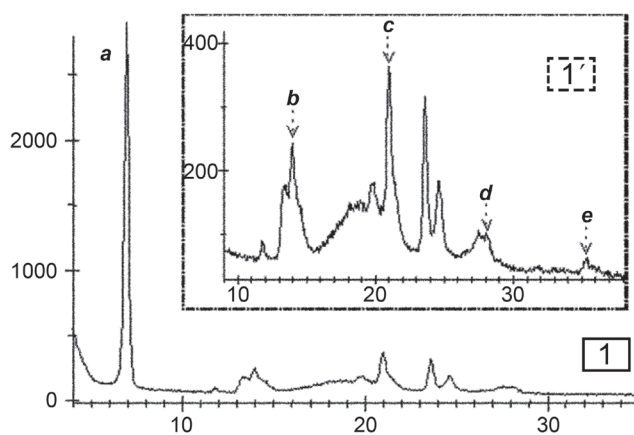


Рисунок 3. Дифрактограммы Додекаол-1 и их фрагменты в увеличенном формате при 20 °С (1,1') и 120 °С (2,2').

Исследование соединения Додекаол-1 методом РСА показало, что структурные изменения в образце начинают протекать при температурах ниже температуры начала протекания в нем поликонденсационных процессов.

Как видно из Рисунка 3, дифрактограмма исходного Додекаол-1 при 20 °С содержит ряд узких рефлексов, интенсивность которых резко падает с увеличением угла рассеяния. Для рефлексов а, b, с, d, е значения $\text{Sin}^2\theta$ находятся в соотношении 1:4:9:16:25, а полуширина $\Delta_{1/2}$ возрастает с увеличением угла рассеяния. Так, $\Delta_{1/2}$ составляет 0.18, 0.30, 0.30, 0.37, 0.47° для рефлексов а, b, с, d, е, соответственно.

При нагревании от 20 до 100 °С наблюдаются обратимые изменения в картине дифракции. Однако характер этих изменений не совсем типичен для кристаллических систем. Так, угловые положения рефлексов а, b, с, d, е очень чувствительны к повышению температуры, что не характерно для угловых положений других рефлексов. Нагревание Додекаол-1 выше 100 °С приводит к необратимым изменениям дифракционной картины: ряд рефлексов вначале уменьшается по интенсивности, а затем пропадает. Необратимый характер этих изменений может быть обусловлен как разрушением исходной сетки ОН-связей, так и плавлением метастабильных кристаллов.

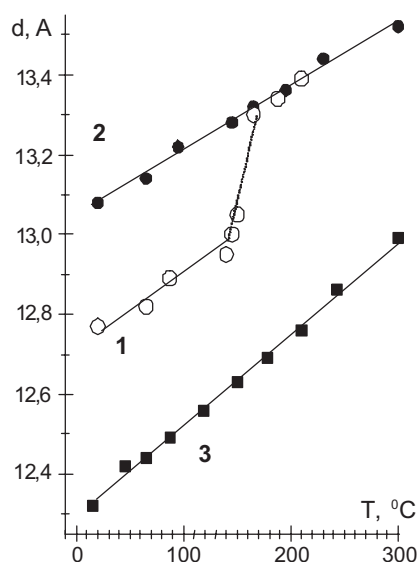


Рисунок 4. Температурные зависимости межслоевого расстояния d_L для кристаллической (1), 1D-структуры (2) соединения **Додекаол-1**, а также межплоскостного расстояния d_{100} гексагональной колончатой мезофазы ПФСС – лестничного фенилсилсесквиоксана (3).^[14]

Из Рисунок 3 видно, что при 120 °С дифрактограмма **Додекаол-1** содержит только пять рефлексов a, b, c, d, e, для которых значения $\text{Sin}^2\theta$ для рефлексов находятся в соотношении 1:4:9:16:25, и широкое аморфное гало при 2 θ ~20°. Полученная дифракционная картина (Рисунок 3, кривая 2) типична для мезоморфных систем с дальним одномерным позиционным порядком в расположении слоев при отсутствии дальнего порядка внутри слоя, то есть для структур 1D-типа.

Температурная зависимость межслоевого расстояния d_L , рассчитанного из углового положения рефлекса a , носит линейный характер (Рисунок 4, кривая 1). Выше 160 °С значение d_L скачкообразно возрастает, а в области 160–350 °С зависимость d_L - T опять имеет линейный характер (Рисунок 4, кривая 2). При охлаждении от температур выше 160 °С, значения d_L лежат выше зависимости d_L - T для исходного, но совпадают с экстраполяцией зависимости d_L - T , полученной выше 160 °С на область более низких температур. Из отмеченных особенностей значений d_L , а также данных ТГА (Рисунок 1), следует, что выше 160 °С происходят необратимые процессы поликонденсации. Отметим, что в силу специфики проведения температурного РСА могут на-

блюдаться расхождения по температуре протекания химических превращения с данными динамического ТГА, так как опыт температурного РСА проводится в течение нескольких часов, тогда как при ТГА реализуется нагрев с постоянной скоростью. Это может приводить к тому, что необратимые изменения в образцах, регистрируемые РСА, могут происходить при заметно более низких температурах. Напомним, что начальный этап области протекания поликонденсационных процессов согласно ТГА для **Додекаол-1** лежит вблизи 200 °С.

Структура конечного продукта поликонденсации **Додекаол-1** имеет ярко выраженную 1D-структуру. Субъединицы, в расположении которых наблюдается дальний позиционный порядок, не являются ковалентно связанными, о чем свидетельствует существенное увеличение значения d_L с температурой, причем имеющее место и в исходном образце. Следовательно, процессы поликонденсации затрагивают только внутрислоевую структуру. Отсюда следует, что Ph-группы расположены между слоями толщиной d_L . Значения $\text{Sin}^2\theta$ для рефлексов конечного продукта находятся в соотношении 1:4:9:16:25, но интенсивности рефлексов с увеличением угла рассеяния уменьшаются не монотонно, наблюдается более сильное погасание четных порядков. Следовательно, можно полагать, что в направлении нормали к слою существует не один, а два максимума электронной плотности. Из вышеизложенного следует, что конечный продукт поликонденсации образца **Додекаол-1** представляет собой хорошо организованный ковалентно связанный двутяжевой листовый полимер. Пластина полимера имеет бислоевую структуру, схематически представленную на Рисунок 5. В направлении нормали к плоскости пластины полимера расположены два слоя молекул, ковалентно связанных через атомы кислорода. В расположении циклов вдоль пластины полимера порядок отсутствует, однако -Si-O- остовы молекул практически параллельны и лежат в плоскости полимерной пластины. При этом Ph-группы расположены по обе стороны от плоскости пластины полимера. В пользу реализации такого типа упаковки говорит и сопоставление значений межмолекулярного расстояния d_L с параметрами плоской гексагональной упаковки лестничного полифенилсилсесквиоксана (ПФСС). Действительно, как видно из Рисунок 4, межслоевое расстояние в **Додекаол-1** (13.08 Å) несколько больше, чем межплоскостное расстояние d_{100} ПГ-ячейки ПФСС (12.35 Å), но меньше, чем параметр a ПГ-ячейки (14.26 Å).

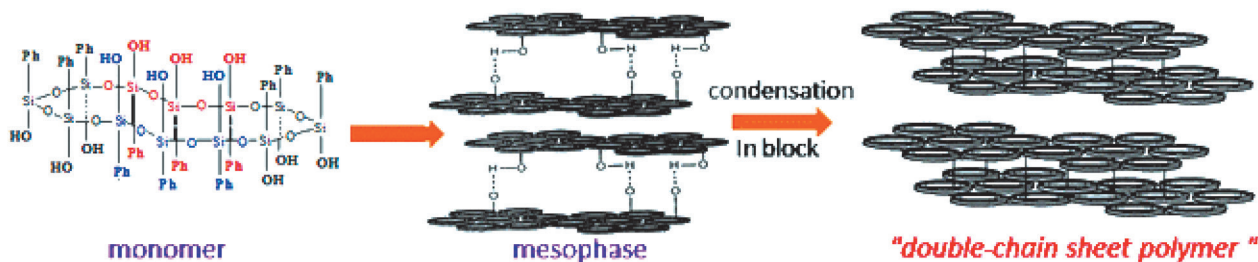


Рисунок 5. Схематическое изображение молекулярной структуры додекаола, слоевой 1D-структуры мезофазы и структуры конечного продукта конденсации **Додекаол-1**.

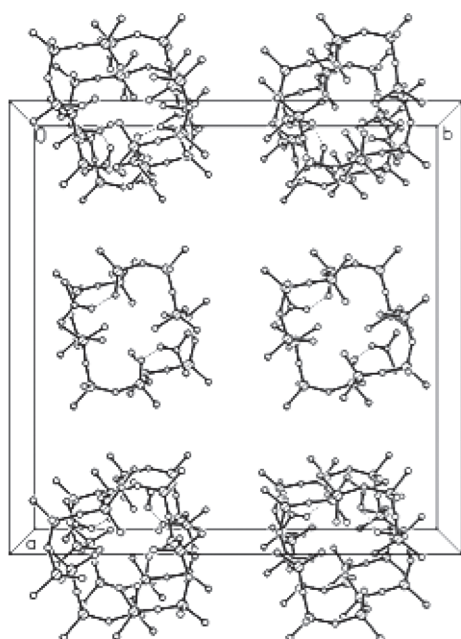


Рисунок 6. Молекулярная упаковка в кристалле Додекаол-2 (проекция на плоскость (ab)).

В исходном кристалле также присутствует набор рефлексов, соответствующих слоевой структуре. Значение межслоевого расстояния d в кристалле 12.70 Å несколько меньше, чем в слоевой структуре конечного продукта при одинаковой температуре ($d=12.70$ и 13.08 Å соответственно).

*Термотропные переходы
в перекристаллизованном образце
трис-цис-трис-транс-додекафенилцикло-
додекасилоксандодекаола (Додекаол-2)*

Как отмечалось ранее, образцы Додекаол-2 представляют собой игольчатые кристаллы, для которых методом монокристалльного РСА были определены параметры ячейки: для него характерна тетрагональная ячейка с параметрами ' a' '= b' '=26.848 Å и ' c' '=13.363 Å (неопубликованные данные). В кристалле молекулы образуют субструктуры – колонны. Схемы молекулярной упаковки в кристалле представлены на Рисунках 6 и 7.

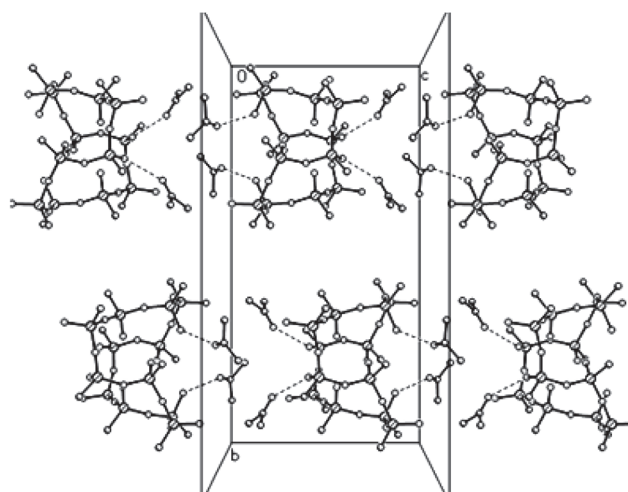


Рисунок 7. Молекулярная упаковка в кристалле Додекаол-2 (проекция на плоскость (bc)).

Дифрактограммы образцов нативного Додекаол-1 и перекристаллизованного Додекаол-2 при 20 °С существенно различаются, что свидетельствует о неидентичности их кристаллических структур. Это видно из сравнения их кривых рассеяния на Рисунке 3 (кривая 1) и Рисунке 8 (кривая 1).

При нагревании образца Додекаол-2 до 100 °С картина дифракции качественно не меняется. Существенные изменения наблюдаются при $T=110$ °С: заметно уменьшается число рефлексов, увеличивается их полуширина и возникает аморфное гало в области $2\theta=13-28^\circ$. При этом образец становится прозрачным. Все это дает основание предположить, что в области 110 °С образец претерпевает переход «кристалл-мезофаза». При сопоставлении дифрактограмм мезофаз Додекаол-1 и Додекаол-2 видно, что их структурная организация различна. Учитывая характер молекулярной упаковки в кристалле, можно предположить, что структурной единицей мезофазы является ОН-связанная колонна, и по характеру упорядоченности мезофазу образца Додекаол-2 можно отнести к колончатому типу. Проведенное индентирование рефлексов мезофазы показало, что все они хорошо соответствуют отражениям гексагональной ячейки с параметрами ' a' '=15.00 Å и ' c' '=12.32 Å (Таблица 1). Сумма Ван-дер-Ваальсовых объемов

Таблица 1. Рефлексы мезофазы D12-ОН-2 в предположении гексагональной ячейки: $a=5.00$ Å, $c=12.53$ Å, $V_{дч}=2407.64$ Å³.

	d (obs.)	2Th (obs.)	h	k	l	2Th (calc)
1	12.81	6.85	1	0	0	6.802
2	12.54	7.05	0	0	1	7.054
3	7.53	11.76	1	1	0	11.795
4	6.52	13.58	2	0	0	13.627
5	6.24	14.18	0	0	2	14.134
6	4.91	18.08	2	1	0	18.059
7	4.18	21.25	0	0	3	21.270
8	3.76	23.64	2	2	0	23.717
9	3.62	24.61	3	1	0	24.700
10	3.24	27.57	4	0	0	27.452

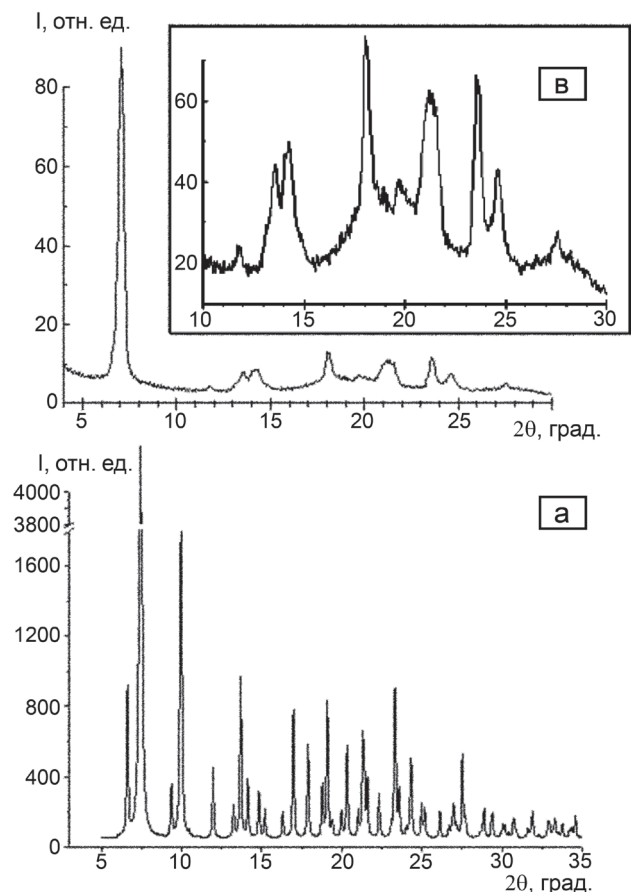


Рисунок 8. Дифрактограммы образца **Додекаол-2** и их фрагменты в увеличенном формате при 20 °C (а) и 120 °C (в).

инкрементов атомов молекулы – $\Sigma \Delta V_i = 1421.04 \text{ \AA}^3$, а объем гексагональной ячейки – $V_{\text{яч}} = 2407.64 \text{ \AA}^3$. Следовательно, колончатую мезофазу можно отнести к классу Col-ho. При этом коэффициент упаковки $k = \Sigma \Delta V_i / V_{\text{яч}} = 0.60$ при $Z=1$, что вполне соответствует характеристикам мезоморфного состояния.

В плоскости (ab) кристаллической ячейки расположены четыре колонны, а в мезофазе – только одна. Удвоенный параметр 'a' ячейки мезофазы сопоставим со значениями параметров 'a' и 'b' кристаллической ячейки. Однако они несколько больше, чем половины аналогичных параметров кристаллической ячейки, что связано с тепловым расширением в плоскости (ab), то есть с раздвижением колонн, которые, согласно Рисунку 6, не связаны ОН-мостиками. В то же время, параметр 'c' ячейки мезофазы несколько меньше аналогичного параметра кристаллической ячейки, что, по-видимому, связано с уходом молекул ацетона, расположенных вдоль оси 'c' (Рисунок 7).

Дальнейшее нагревание образца **Додекаол-2** до 220 °C не приводит к качественному изменению картины дифракции, наблюдается лишь увеличение параметров 'a' и 'b' ячейки мезофазы при практически неизменном параметре 'c'. Это подтверждает данные, представленные на

Рисунках 6 и 7, где молекулы в колонках закреплены ОН-связями, придавая им высокую термостабильность.

Заключение

Таким образом, проведена научная оценка характера термотропных изменений в образцах макроциклического трис-цис-трис-транс-додекаола, полученного напрямую из синтеза и после перекристаллизации образца в ацетоне. Установлено, что предыстория выделения образцов такого большого циклосилоксанового полиола оказывает существенное влияние на его кристаллическую структуру, обеспечивая тот или иной порядок расположения Н-связанных молекул макроциклического полиола, на его переход в мезофазу, на тип мезофазы и, соответственно, на структуру продукта конденсации.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 14-23-00231).

Список литературы

References

1. Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409–1430.
2. Chen Z., Guo H., Zhang J., Ren Z., Yan S., Xie P., Zhang R. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1968–1973.
3. Lee A.S.S., Choi S.-S., Lee H.S., Jeon H.Y., Baek K.-Y., Hwang S.S. *J. Polymer Sci. Part A* **2012**, *50*, 4563–4570.
4. Chang S., Matsumoto T., Matsumoto H., Unno M. *Appl. Organometal. Chem.* **2010**, *24*, 241–246.
5. Wang X., Li J., Wu L. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 2151–2156.
6. Unno M., Kawaguchi Y., Kishimoto Y., Matsumoto H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2256.
7. Feher F.J., Schwab J.J., Soulvong D., Ziller J.W. *Main Group Chem.* **1997**, *2*, 123.
8. Unno M., Takada K., Matsumoto H. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 489.
9. Unno M., Kishimoto Yu., Matsumoto H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6221.
10. Lorenz V., Jacob K., Wagner C., Goerls H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2855.
11. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Molodtsova Yu.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Auner N., Katsoulis D.E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6892.
12. Jutzi P., Strassburger G., Schneider M., Stammer H.-G., Neumann B. *Organometallics* **1996**, *15*, 2842.
13. Matukhina E., Buzin M., Peregudov A., Katsoulis D., Shchegolikhina O. In: *Abstracts of 5th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 4th European Organosilicon Days* (Both, September 9–11, 2007), UK, **2007**, p. 219, p. 194.
14. Tcvankin D.Ya., Levin V.Yu., Papkov V.S., Zhukov V.P., Zhdanov A.A., Andrianov K.A. *Vysokomol. Soed.* **1979**, *21A*, 2126–2134 (in Russ.).

Received 09.12.2015

Accepted 29.12.2015