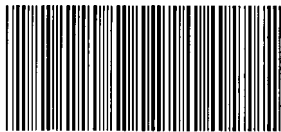


Федеральное бюджетное учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук



005048668

*На правах рукописи*

**БУКАЛОВ СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ**

**СТРОЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
ПОЛИДИ-*n*-АЛКИЛСИЛАНОВ – ЛИНЕЙНЫХ  $\sigma$ -СОПРЯЖЁННЫХ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

**24 ЯНВ 2013**

Москва 2013

Работа выполнена в Лаборатории молекулярной спектроскопии Федерального бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Официальные оппоненты:

академик РАН,  
**МУЗАФАРОВ Азиз Мансурович**  
(ИНЭОС РАН)

доктор физико-математических наук, профессор  
**ГОРЕЛИК Владимир Семёнович**  
(Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН)

заслуженный деятель науки РФ,  
доктор физико-математических наук, профессор  
**ЖИЖИН Герман Николаевич**  
(ИТЦ Уникального приборостроения РАН)

Ведущая организация:

Федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет

Защита диссертации состоится 21 февраля 2013 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета 002.250.02 по защите диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук при ИНЭОС РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Вавилова д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан «16» января 2013 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета 002.250.02,  
кандидат химических наук



Беломоина Наталия Михайловна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Полидиалкилсиланы (ПС) - линейные элементоорганические полимеры общей формулы  $[\text{Alk}_2\text{Si}]_n$ , основная цепь которых состоит только из атомов кремния, представляют большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Несмотря на то, что макромолекулы ПС включают только ординарные  $\sigma$ -связи, по своим свойствам эти вещества гораздо ближе к  $\pi$ -сопряженным полимерам, чем к нормальным алканам.. Это позволяет идентифицировать ПС как системы с делокализацией  $\sigma$ -электронов вдоль основной цепи и привлекает внимание исследователей к нетривиальному явлению  $\sigma$ -сопряжения.

Такие свойства ПС, как способность к поглощению и испусканию УФ-видимого света, фотореактивность, подвижность носителей заряда, определяют уникальный комплекс их оптоэлектронных и электрофизических свойств, перспективных с точки зрения современных высоких технологий. ПС обладают потенциальными возможностями в качестве фотопроводников и полупроводников с дырочной проводимостью, материалов с нелинейными оптическими свойствами с эффективной электро- и фотолюминесценцией, а также в микроэлектронике, что обуславливает большой интерес к ним со стороны прикладной науки. Многие из возможных применений основаны на наличии у ПС фазовых переходов (ФП) первого рода типа порядок-беспорядок, сопровождающихся скачкообразным изменением их базовых физических характеристик. В основе ФП лежат конформационные изменения кремниевой цепи и боковых алкильных групп.

Изучение физических и химических свойств полисиланов – это на сегодня новая обширная область знания, которая постоянно совершенствуется с развитием экспериментальной техники и теоретических подходов. Поиск литературы по ПС за последние 6 лет, проведённый в 2012 г., выдал несколько тысяч ссылок и показал, что центр тяжести в этой области постепенно переходит от фундаментальных исследований ПС к возможности их промышленного использования в самых различных областях, начиная от микроэлектроники и кончая кожевенной индустрией и зубоврачебной практикой. Поэтому очевидно, что эта область науки является чрезвычайно актуальной.

Однако множественность публикаций демонстрирует не только широту охвата, она выявляет и области нерешённых проблем и поверхностных, непрофессиональных трактовок; нередко результаты разных авторов, касающиеся природы процесса, происходящего в данном ПС, но полученные разными методами, а иногда и одним и тем же методом, не согласуются друг с другом. В расчёт не берётся, что разные физические методы предъявляют разные требования к подготовке образца, механическая и термическая предыстория которого сильно влияет на результаты измерений. Часто общие выводы базируются на одном-двух примерах, отсутствует системный подход. Недостаточность и противоречивость фундаментальной информации, в свою очередь, тормозит создание высокотехнологичных материалов. В промышленности на сегодня используются только химические свойства ПС (как предшественники Si-C керамик и одномерных кремниевых полупроводников, как фоторезисты в литографическом процессе), тогда как их уникальные электронные и фотофизические свойства

пока не нашли широкого применения. Хотя на основе ПС созданы и описаны такие востребованные ныне устройства как, например, светодиоды (OLED) и преобразователи световой энергии в электрическую (photovoltaics), они не внедрены в промышленность. Последний обзор, посвященный ПС (Adv. Polym.Sci. 2011), прямо констатирует, что несмотря на все свои достоинства, эти полимеры «не достигли коммерциализации». Выяснение причин того, почему огромный потенциал ПС до сих пор не реализован, и обусловило проведение нами систематического - от простого к сложному - комплексного исследования строения и фазовых переходов ПС, исключающего неоднозначности в экспериментальных результатах и их трактовках. Результаты этого исследования представлены в настоящей диссертационной работе.

**Цель работы, подходы и методы исследования.** Цель работы состояла в систематическом сравнительном исследовании большого числа высокомолекулярных симметрично и несимметрично-замещённых поли(ди-н-алкилсиланов) типа  $[\text{R}_2\text{Si}]_n$  и  $[\text{R}^n\text{R}'\text{Si}]_n$  с различными R в широком диапазоне температур. При этом решались следующие задачи:

1. определение строения полимера, конформации главной цепи и боковых групп при данной температуре; 2. выявление фазовых переходов и установление их природы; 3. выведение на основе полученных результатов общих закономерностей типа структура- свойство.

В качестве основного метода исследования выбрана оптическая спектроскопия (спектры электронного поглощения и испускания, обычные и прeredезонансные спектры КР, ИК спектры поглощения), поскольку ПС – это идеальные объекты для совместного применения этих методов. Действительно, метод КР позволяет легко идентифицировать нормальные колебания с участием атомов Si по увеличенной интенсивности соответствующих линий КР в силу повышенной поляризуемости атомов Si по сравнению с атомами C и H. Ценную информацию о симметрии повторяющегося звена данного полимера можно в ряде случаев получить путем выявления действующих правил отбора при сравнении КР и ИК спектров в области частот скелетных колебаний. Хорошо известна чувствительность методов колебательной спектроскопии к конформационной изомерии. Параметры полос поглощения в электронных спектрах ПС также оказались конформационно зависимыми. Интенсивность линий в спектрах КР совместно с УФ спектроскопией позволяют охарактеризовать степень сопряжения молекулярной системы (П.П.Шорыгин, М.В.Волькенштейн). Комплементарное применение всех этих методов даёт возможность решать задачи первого типа.

Поскольку изученные ФП полисиланов – это переходы типа порядок-беспорядок, в работе особо подчёркивается необходимость чётко различать три типа упорядочения в ПС:

а. на уровне фазового состояния (аморфное, мезоморфное, кристаллическое); б. на уровне конформационного упорядочения основной цепи (в силу низкой величины барьера вращения вокруг связей Si-Si цепь может быть либо статистически разупорядочена, либо принимать определённые конформации); в. на уровне упорядочения боковых n-алкильных цепей, которые также могут принимать различные конформации за счёт заторможенного внутреннего вращения вокруг связей C-C и Si-C.

Изменение фазового состояния ПС (т.е. наличие ФП и его характеристики) в данной ра-



боте устанавливали путём исследования температурной зависимости УФ, КР, ИК спектров с привлечением по мере необходимости дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА). Упорядочение главной цепи полимера наиболее ярко проявляется в изменении параметров полос в УФ спектрах. Весьма информативным с этой точки зрения является также и температурная зависимость интенсивности линий в спектрах КР, поскольку последняя очень чувствительна к сопряжению. Степень  $\sigma$ -сопряжения у ПС (и следовательно, все их важные физические свойства, перечисленные выше) напрямую определяется конформацией кремниевой цепи. Экспериментальные и расчетные данные показывают, что наиболее благоприятные условия для  $\sigma$ -сопряжения возникают при плоском зигзагообразном *транс* (*anti*, *all-A*) строении скелета. Поэтому предрезонансное усиление линий КР, соответствующих валентным колебаниям скелета, является диагностическим для *all-A* конформации основной цепи. Степень упорядочения боковых заместителей выявляли путём исследования температурного поведения КР и ИК спектров в области частот 800-1460  $\text{см}^{-1}$ , где расположены внутренние колебания алкильных групп. Таким образом, использование возможностей УФ, КР и ИК спектроскопии позволило судить обо всех трех вышеназванных уровнях упорядочения в ПС.

**Научная новизна исследования.** Впервые разработана методика, позволяющая получать разными методами (УФ, КР, ИК спектроскопии и РФА) строго сопоставимые результаты с использованием одного и того же образца – специально изготовленной однородной плёнки. Это позволило исключить неоднозначности в соответствующих экспериментальных результатах и их трактовках.

Впервые экспериментально показано на примере ПС, что  $\sigma$ -сопряжение проявляется в спектрах КР так же, как и  $\pi$ -сопряжение: а именно, оно приводит к многократному увеличению интенсивности линий КР, соответствующих симметричным валентным колебаниям сопрягающихся связей.

Впервые проведено систематическое сравнительное температурное исследование оптических спектров высокомолекулярных симметрично-замещённых полидиалкилсиланов типа  $[\text{R}_2\text{Si}]_n$ , где  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Pent}, \text{Hex}, \text{Dec}$ , некоторых несимметрично замещённых типа  $[\text{R}^a\text{R}^b\text{Si}]_n$  с постепенно удлиняющимся  $\text{R}^a$ , ПС с боковыми группами, включающими атом кислорода (всего более 50 объектов), а также, для сравнения, аналогично построенных полигерманов и полистаннанов типа  $[\text{R}_2\text{M}]_n$  при  $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$  и  $\text{R} = \text{Bu}, \text{Hex}$ . В изученных полимерах идентифицированы ФП и определен их температурный интервал, а также охарактеризованы участвующие в них модификации.

Впервые показано, что у ПС с длинными боковыми цепями фазовые переходы типа упорядочения имеют сложную природу с одновременной реализацией нескольких модификаций (конформационный полиморфизм). Состояние такого полимера не является однозначной функцией температуры, но зависит от молекулярного веса, от термической и механической предыстории образца, от скорости изменения температуры. Знание этих зависимостей позволяет целенаправленно управлять свойствами образца.

Сравнение результатов, полученных для полисиланов, с таковыми для полигерманов и

полистаннанов (все эти полимеры объединены названием «полиметалланы») типа  $[R_2M]_n$  с теми же заместителями R, позволило впервые показать, что фазовое поведение полиметалланов определяется в первую очередь межмолекулярными взаимодействиями алкильных групп, а не природой атомов M.

Впервые предложен подход к определению конформации бокового алкильного заместителя у ПС на основе результатов изучения температурной зависимости колебательных спектров мономерных силанов с теми же заместителями, поскольку внутренние колебания алкильных групп, связанных с атомом Si в мономерной молекуле, почти не отличаются от таковых в соответствующей полимерной молекуле.

Впервые показано, что указанные выше три уровня упорядочения, возможные для ПС, не обязательно взаимосвязаны. Встречаются как ФП, включающие реализацию всех трех уровней упорядочения, так и структурные переходы в пределах одного полиморфа.

Предложено новое расширенное определение термохромизма. Под этим термином предлагается понимать не только температурный сдвиг положения полосы поглощения  $\lambda_{\text{max}}$  в УФ спектре при ФП, но и скачкообразное изменение полуширины и контура полосы. Неучёт последних двух параметров во многих работах приводил к изрядной путанице и неверным трактовкам.

Впервые на примере спектров КР ПС получено экспериментальное подтверждение справедливости основной формулы полуклассической теории интенсивности КР, предложенной П.П. Шорыгиним.

В принципе, полученные результаты могут служить основой нового научного направления в области элементоорганических полимеров – оптическая спектроскопия полиметалланов.

**Практическая значимость** заключается в разработке надежных методов и подходов, позволяющих однозначно определять структуру ПС. Установленные закономерности и выявленные особенности ФП в этих полимерах, обладающих ценными оптоэлектронными и электрофизическими свойствами и соответственно являющихся перспективными в прикладном аспекте, позволяют понять причины, затруднявшие практическую реализацию этих свойств до настоящего времени. Они также могут послужить основой неdestructивных методов диагностики состояния полимера для контроля и повышения эффективности технологических процессов (например, создания на основе этих полимеров светодиодов либо полупроводниковых материалов).

**Публикации.** Основные результаты исследований по теме диссертации представлены в виде 27 статей в рецензируемых отечественных и международных научных журналах, включая два обзора и две обзорные главы в книгах, а также в виде 38 тезисов докладов на различных конференциях.

**Апробация работы.** Основные материалы диссертационной работы неоднократно докладывались на конференциях-конкурсах на лучшую научно-исследовательскую работу ИНЭОС РАН (1999, 2001, 2005), а также на Всероссийских и Международных конференциях и симпозиумах: XII Всесоюзное совещание по применению спектроскопии в химии, Минск

1989; IX International Symposium on Organosilicon Chemistry, UK 1990; X International Symposium on Organosilicon Chemistry, Poland 1993; XIV International Conference on Raman Spectroscopy, Hong Kong 1994; XI European Symposium on Polymer Spectroscopy, Spain 1994; «Андрриановские чтения», Москва 1995; 27 Organosilicon Symposium, USA 1994; XV International Conference on Raman Spectroscopy, USA 1996; XI International Symposium on Organosilicon Chemistry, France 1996; International Conference «Organometallic Chemistry on the Eve of 21 Century», Нижний Новгород 1998; 3d International Symposium on Advanced Infrared and Raman Spectroscopy, Austria 1998; XVI International Conference on Raman Spectroscopy, South Africa 1998; 32 Organosilicon Symposium, USA 1999; XII International Symposium on Organosilicon Chemistry, Japan 1999; Конференция к 100-летию со дня рождения акад. А.Н. Несмеянова «Металлоорганическая химия на рубеже XXI века», Москва 1999; Международная конференция «Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия» (III Рazuвaевские чтения), Нижний Новгород 2000; Xth International Conference on Coordination and Organometallic Chemistry of Ge, Sn and Pb, France 2001; 34 Organosilicon Symposium, USA 2001; XVIII International Conference on Raman Spectroscopy, Hungary 2002; 3-ья Каргинская конференция «Полимеры-2004», Москва 2004; 4th European Silicon Days, UK 2007; International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, Nizhny Novgorod 2008; Всероссийская конференция «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений», посвященная 110-летию со дня рождения акад. А.Н.Несмеянова, Москва 2009; XI Andrianov Conference «Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications», Moscow 2010; Всероссийская конференция «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров», Москва 2012.

**Личный вклад автора.** Вся экспериментальная работа, описанная в диссертации, выполнена лично автором и руководимыми им стажерами, дипломниками и аспирантами лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС РАН. Выбор темы, постановка задач и целей исследования, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулирование научных положений и выводов, которые выносятся на защиту, принадлежат лично автору настоящей работы.

В ходе выполнения диссертационной работы соискатель в качестве руководителя подготовил нескольких дипломников из Высшего химического колледжа, МГУ и МИТХТ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, экспериментальной части, выводов и списка литературы (251 ссылка). Материал диссертации изложен на 249 страницах и включает 12 таблиц и 165 рисунков. Работа проводилась в ИНЭОС РАН при поддержке РФФИ, Программы поддержки ведущих научных школ Президента РФ, грантов CRDF, INTAS, COBASE и Программы ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций»).

Автор выражает глубокую благодарность В.В.Деметьеву, инициировавшему в 1989 году данное направление исследований, Р.Весту и сотр. (Университет штата Висконсин, Медисон), М.П.Егорову и И.В.Крыловой (ИОХ РАН), Т.Д.Тилли и сотр. (Университет штата

Калифорния, Беркли), А.И. и Н.А.Чернявским и Н.Н.Макаровой (ИНЭОС РАН) за синтез и предоставление образцов для исследования, Р.Р.Айсину, М.П. Смирнову, В.С. Папкову, М. Бузину, Я.В. Зубавичусу, А.А. Корлюкову и И.С. Бушмаринову а также М.Стаковски и Р. Бенедера за помощь в выполнении диссертационной работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**I. Исследование строения и свойств симметрично замещённых ПС типа  $[R_2Si]_n$  с короткими боковыми цепями ( $R=Me, Et, ^iPr$ ).**

### **I.1. Колебательные спектры. Конформация основной цепи.**

Простейшим представителем в ряду ПС является полидиметилсилан  $[Me_2Si]_n$ , представляющий собой белый нерастворимый кристаллический порошок. Он впервые был синтезирован Буркхардом еще в 1949 году, однако структура макромолекулы этого полимера к моменту начала нашего исследования (1989 г.) не была известна. Нами впервые получены полные ИК и КР спектры этого ПС. Необычно малое значение полуширин линий, относящихся к полносимметричным колебаниям скелета ( $3-4\text{ см}^{-1}$ ), а также отсутствие в спектре полос, относящихся к колебаниям  $\nu(Si-H)$ ,  $\nu(SiOSi)$ ,  $\nu(SiOH)$ , позволило сделать вывод, что исследованный образец  $[Me_2Si]_n$  является при комнатной температуре (r.t.) гомогенным высокомолекулярным и высококристаллическим полимером, поскольку присутствие существенного количества дефектов в цепи, либо низкомолекулярных цепочек с концевыми группами приводило бы к дефазировке колебаний, и, следовательно, к уширению линий. При сравнении КР и ИК спектров обнаружено, что в области частот скелетных колебаний ниже  $700\text{ см}^{-1}$  соблюдается альтернативный запрет, то есть линии КР не имеют аналогов в ИК спектре и наоборот (рис. I.1). Этот факт однозначно свидетельствует о центросимметричном строении повторяющейся структурной единицы полимера, состоящей из двух атомов кремния и четырех метильных групп. Наблюдаемая спектральная картина может соответствовать лишь плоской зигзагообразной *транс* конформации кремниевой цепи (рис. I.2). В этом случае фактор-группа линейной группы изолированной бесконечной цепи макромолекулы изоморфна точечной группе  $D_{2h}$ , и колебания скелета распределяются по типам симметрии следующим образом:

$$\Gamma = 3A_g + 1A_u + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + 1B_{3g} + 2B_{3u}$$

Колебание класса  $A_u$  неактивно, четные (*gerade*) колебания активны только в спектре КР, остальные нечетные (*ungerade*) – только в ИК спектре. В частности, при *транс* конформации цепи валентные колебания  $\nu(Si-Si)$  попадают в классы  $A_g$  и  $B_{2g}$  и не могут быть активны в ИК спектре. Очевидно, что сюда относятся наблюдаемые линии КР при  $373$  и  $482\text{ см}^{-1}$ , не имеющие ИК аналогов.

Принадлежность линии  $373\text{ см}^{-1}$  к классу  $A_g$  подтверждается ее большой интенсивностью и малой полушириной, а также близостью по частоте к колебанию  $\nu^s(Si-Si)$  *транс* конформера декаметилтетрасилана. Валентные колебания связей Si-C должны принадлежать следующим типам симметрии:  $A_g, B_{1g}, B_{2u}$  и  $B_{3u}$ , первые должны быть активны в КР, послед-

ние – в ИК спектре, что и наблюдается в действительности (см. рис. I.1). Низкочастотные колебания также подчиняются альтернативному запрету. Внутренние колебания метильных групп подчиняются, как всегда, локальной симметрии  $C_{3v}$ .

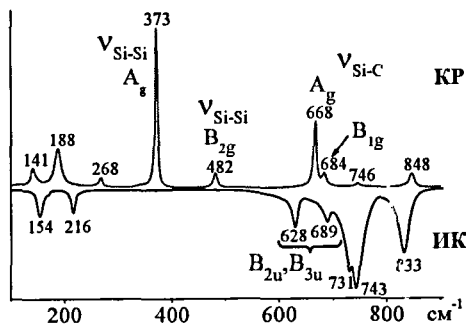


Рис. I.1. Сравнение КР и ИК спектров  $[Me_2Si]_n$ , в области частот скелетных колебаний (r.t.)

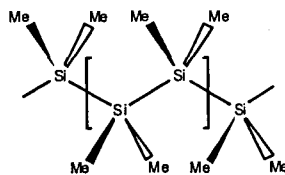


Рис. I.2. Структура полимера  $[Me_2Si]_n$  (выделена «повторяющаяся единица»)

Такой же подход был применён к анализу колебательных спектров нерастворимых поликристаллических полимеров  $[Et_2Si]_n$  и  $[^nPr_2Si]_n$  и получен аналогичный результат. Наши работы, содержащие вывод о *транс* конформации кремниевой цепи у первых трёх членов ряда  $[R_2Si]_n$ , были опубликованы в период 1989-1994 гг. В те же годы (одновременно и независимо или позже) этот вывод был сделан на основе дифракционных методов в группах Ловинджера и Фурукавы.

## I.2. Спектры электронного поглощения при комнатной температуре.

Нами впервые получен УФ спектр полимера  $[Me_2Si]_n$  в твердом состоянии в интервале температур от комнатной до  $180^\circ$  (рис. I.3). Отметим, что неизменное в данном интервале

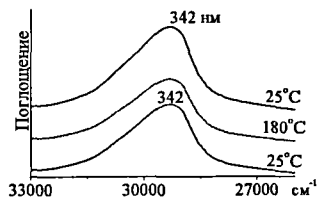


Рис. I.3. Температурные измерения УФ спектра  $[Me_2Si]_n$ . Нижний спектр зарегистрирован после нагревания и охлаждения образца до r.t.

значение  $\lambda_{max}$  342 нм много выше, чем предельная величина  $\lambda_{max} \approx 300$  нм, обнаруженная ранее (Bobersky, 1975) в УФ спектрах растворов олигомерных полидиметилсиланов типа  $X[SiMe_2]_nX$  при  $n \geq 50$ . Ещё более высокие значения  $\lambda_{max}$  352 и 355 нм, соответственно, показали в УФ спектре при r.t. исследованные нами образцы  $[Et_2Si]_n$  и  $[^nPr_2Si]_n$ . Это и не удивительно, поскольку в растворах полисиланов существуют, как правило, спиральные конформации цепи, а не *транс*.

## I.3. Температурные измерения. Фазовые переходы.

Ранее для полимера  $[Me_2Si]_n$  различными авторами методами РФА, ДСК и твердотельного  $^{29}Si$  ЯМР были зафиксированы два ФП при  $160^\circ C$  и  $230^\circ C$ . Первый ФП трактовали как межмолекулярный, с небольшим увеличением объема ячейки на 7.8 %, при сохранении

транс конформации цепи. Утверждалось, что выше 160°C полимер находится в мезоморфном состоянии. Второй переход связали с конформационным разупорядочением и начинающейся деградацией образца. Для проверки этих результатов мы провели прецизионные исследования температурного поведения  $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$  в широком интервале от -100 до ~200°C методами ДСК, КР и РФА. Кривые ДСК выявили два ФП: с центрами при -40° и 140°C с очень малыми тепловыми эффектами  $\Delta H=0.038$  и 0.095 ккал/моль. Исследование выше 200°C не имело смысла, так как при этом, по данным ТГА, происходит существенная потеря массы.

Сохранение значения  $\lambda_{\text{max}}$  УФ полосы поглощения вплоть до 180°C (рис. 1.3) и малый тепловой эффект перехода при 140° С указывают на отсутствие принципиальных изменений в состоянии полимера, что противоречит данной ранее трактовке об образовании мезофазы. Температурная зависимость спектра КР  $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$  при нагревании до 200°C также не выявила существенных изменений в положении и интенсивности линий. Обращают на себя внимание лишь кривые температурной зависимости полуширин ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) некоторых линий в низкочастотной области, которые обнаруживают особенность в области ~150°C (т.е. там, где имеет место ФП), что можно связать с увеличением подвижности цепей за счёт увеличения объёма ячейки. Природу низкотемпературного перехода позволили выяснить данные РФА (рис. 1.4), из которых следует, что при -40°C происходит небольшое уменьшение объёма ячейки (в основном, за счёт уменьшения параметра  $c$ ), но пространственная группа  $P2_1 (C_2^2)$  сохраняется. Можно предположить, что ФП при -40°C связан с уменьшением амплитуды поворотов метильных групп. вследствие уменьшения объёма. Таким образом, нами показано, что в интервале от -100°C до температуры разложения кристаллический  $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$  сохраняет транс конформацию цепи. Подтверждено наличие ФП при ~150°C и найден новый ФП при -40°C, оба связаны с изменением молекулярной подвижности. (Необходимо отметить, что оба перехода у  $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$  являются, строго говоря, структурными или «условно-фазовыми»).

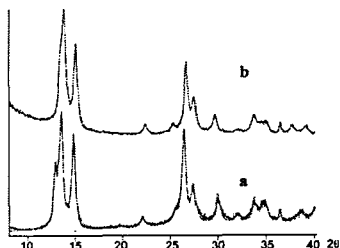


Рис. 1.4. Рентгенограммы  $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$  до (25°C, а) и после (-85°C, б) фазового перехода в области -40°C.

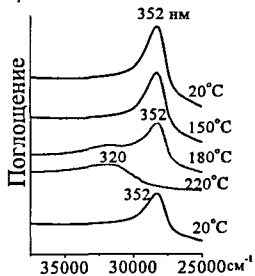


Рис. 1.5. Температурная эволюция УФ спектра поглощения  $[\text{Et}_3\text{Si}]_n$ . Нижний спектр получен после охлаждения образца.

или «условно-фазовыми»).

ФП полимера  $[\text{Et}_2\text{Si}]_n$  изучены методами УФ и КР спектроскопии, а также ДСК и РФА. Данные ДСК обнаружили пики в областях ~35° и ~190°C с тепловыми эффектами 0.29 и 0.61 ккал/моль. В УФ спектре при нагревании до 35°C изменений не наблюдается, но при ~180°C у полосы при 352 нм появляется низкочастотное плечо с  $\lambda_{\text{max}}$  320 нм, интенсивность которого растёт, а полоса при 352 нм при 220°C исчезает (рис. 1.5). Эти изменения обратимы. Значение 320 нм характерно для гексагональной колончатой мезофазы (*hcm*) ПС. В спектре КР в том же

температурном интервале  $\sim 200^\circ\text{C}$  наблюдается общее ослабление интенсивности и уширение линий валентных колебаний.

Таким образом, УФ и КР спектры свидетельствуют, что при  $\sim 200^\circ\text{C}$  у полимера  $[\text{Et}_2\text{Si}]_n$  имеет место обратимый термохромный ФП из кристаллической фазы в гексагональную колончатую мезофазу (*hcm*). Природу ДСК сигнала около  $35^\circ\text{C}$  с малым тепловым эффектом удалось выяснить с помощью методов КР и РФА. В спектре КР  $[\text{Et}_2\text{Si}]_n$  наблюдается слабая линия при  $358\text{ см}^{-1}$ , имеющая ИК аналог. На основании расчётов колебаний для молекул этилсиланов (Пентин и сотр.) ее можно однозначно отнести к деформации угла  $\text{SiCC}$  ( $\delta(\text{SiCC})$ ). Простая картина, наблюдающаяся в области конформационно чувствительных колебаний  $\delta(\text{SiCC})$  и  $\nu(\text{Si-C})$  при r.t. приводит к заключению, что все звенья  $\text{Si-Et}$  в полимере имеют одинаковую конформацию относительно связей  $\text{Si-C}$ . При нагревании до  $\sim 40^\circ\text{C}$  в этих областях спектра наблюдаются чёткие изменения. В области  $\delta(\text{SiCC})$  появляется и растёт с температурой линия  $311\text{ см}^{-1}$ , тогда как линия  $\sim 358\text{ см}^{-1}$  уменьшается (рис. 1.6а). Компьютерное разложение сложного контура в области колебаний  $\nu(\text{Si-C})$  (рис. б) показывает, что при нагревании в интервале  $20\text{--}70^\circ\text{C}$  линии при  $641\text{ см}^{-1}$  ( $A_g$ ) и  $685\text{ см}^{-1}$  ( $B_{1g}$ )

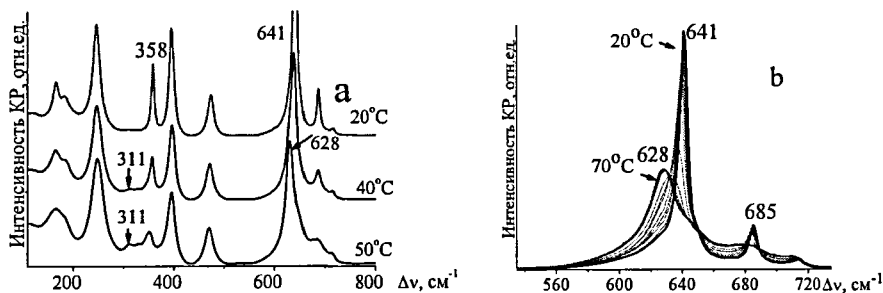


Рис.1.6. Температурная эволюция спектра КР  $[\text{SiEt}_2]_n$  в области частот  $100\text{--}700\text{ см}^{-1}$  (а); детальное представление области  $\nu(\text{Si-C})$  (б).

значительно уширяются, растёт интенсивность линии  $628\text{ см}^{-1}$  за счёт уменьшения интенсивности линии  $641\text{ см}^{-1}$ . Эти результаты позволяют заключить, что ФП у  $[\text{SiEt}_2]_n$  при  $\sim 35^\circ\text{C}$  не включает изменения конформации кремниевого скелета, т.к. положение УФ полосы не изменяется, но при этом «размораживается» поворотная изомерия этильных групп вокруг связей  $\text{Si-C}$ . Чтобы установить конкретный вид конформаций этильных групп, существующих выше и ниже температуры ФП, мы прибегли к методическому исследованию температурного поведения модельной молекулы  $\text{Et}_2\text{SiCl}_2$ . Выбранная модель с точки зрения механики колебаний представляется достаточно удачной, поскольку симметрия молекулярного остова модельной молекулы  $-\text{C}_2\text{SiCl}_2-$  и скелета элементарного звена полимера  $-\text{C}_2\text{SiSi}_2-$  одинакова, а массы атомов  $\text{Cl}$  и  $\text{Si}$  — одного порядка.  $\text{Et}_2\text{SiCl}_2$  при r.t. представляет собой жидкость, кристаллизующуюся при охлаждении до  $-96^\circ\text{C}$ . Нами изучена температурная зависимость колебательного (ИК и КР) спектра соединения  $\text{Et}_2\text{SiCl}_2$  в широком температурном интервале. Проведён также квантово-химический расчёт на уровне DFT частот и форм нормальных ко-

лебаний (NCA) и их ИК и КР интенсивностей для конформеров молекулы  $\text{Et}_2\text{SiCl}_2$ , определены их энергетические характеристики. Результаты для изолированной молекулы  $\text{Et}_2\text{SiCl}_2$  показали, что на поверхности потенциальной энергии имеется четыре минимума, соответствующие возможным конформерам. Из оптимизации геометрии следует, что они несколько различаются величинами углов  $\text{CSiC}$  и  $\text{SiCC}$  (рис. 1.7).

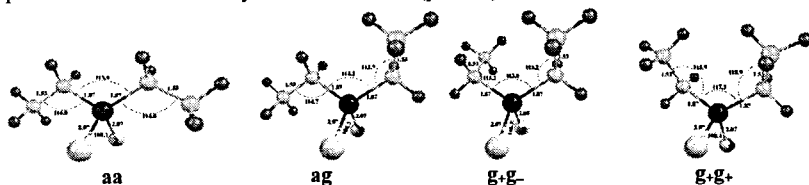


Рис. 1.7. Возможные конформеры молекулы  $\text{Et}_2\text{SiCl}_2$ .

Разность энергий конформеров очень мала ( $\sim 1$  ккал/моль). Результаты расчёта NCA оказались неожиданными и очень полезными. Они показали, что спектры конформеров должны сильно различаться, т.к. изменение конформации приводит к драматическим изменениям форм некоторых нормальных колебаний, что с необходимостью влечёт за собой заметное изменение их частот. Совместное рассмотрение результатов расчётов и температурного поведения колебательных спектров (рис.1.8) позволяет заключить, что в кристалле молекула  $\text{Et}_2\text{SiCl}_2$  существует в виде наиболее энергетически устойчивого *aa* конформера, а в жидкости реализуется смесь несколько менее выгодных и почти изоэнергетических *ag* и *g+g-* конформеров.

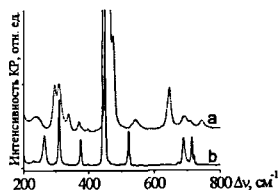


Рис. 1.8. Спектры КР диэтилдихлорсилана (а) жидкость, (б) кристалл

Из сравнения спектров мономера и полимера очевидно, что в полимере, нагретом выше  $35^\circ\text{C}$ , наблюдаются две конформации этильных заместителей (как в жидком мономере), а в полимере при г.т. — одна (как в кристаллическом мономере). Обнаруженная выше  $\sim 35^\circ$  поворотная изомерия в этильных заместителях у  $[\text{Et}_2\text{Si}]_n$  была бы маловероятна в плотно упакованном кристалле, поскольку взаимное превращение конформеров требует некоторого дополнительного объема, обеспечивающего необходимую молекулярную подвижность. Именно эти соображения заставили нас провести исследование  $[\text{Et}_2\text{Si}]_n$  также и методом РФА. Результаты показали, что рассматриваемый ФП при  $\sim 35^\circ\text{C}$  сопровождается изменением объема элементарной ячейки на 5% без изменения симметрии кристаллической решетки (происходит скачкообразное увеличение параметра решетки *b* на 0.08 нм). Очевидно, что увеличение объема, в частности, расстояния между цепями, делает возможным появление второго конформера.

Таким образом, на основании данных КР и УФ спектроскопии, а также РФА и ДСК нами показано, что при комнатной температуре и вплоть до  $\sim 200^\circ\text{C}$  полимер  $[\text{Et}_2\text{Si}]_n$  имеет и сохраняет плоское *транс* строение основной цепи. Термохромный ФП с превращением кристалла в *hct* мезофазу происходит лишь при  $\sim 200^\circ\text{C}$ . При  $\sim 35^\circ\text{C}$  обнаружен переход перво-



го рода типа разупорядочения, суть которого состоит в увеличении объема элементарной ячейки, за счёт чего «размораживается» поворотная изомерия вокруг связей Si-C в этильных заместителях. На примере  $[Et_2Si]_n$  мы приходим к важному выводу, что появление беспорядка в боковых группах не обязательно влечёт за собой разупорядочение конформации главной цепи полисилана.

Теми же методами проведено аналогичное исследование ФП полимера  $[Pr_2Si]_n$ . Обнаружено также два ФП первого рода типа порядок-беспорядок: термохромный ФП при нагревании в интервале  $222\pm 235^\circ C$  с  $\Delta H=1.74$  ккал/моль (он аналогичен переходу у  $[Et_2Si]_n$  при  $\sim 200^\circ C$ ) и менее энергетичный ФП в интервале  $-17\sim -29^\circ C$  с  $\Delta H=0.15$  ккал/моль, аналогичный низкотемпературному ФП у  $[Me_2Si]_n$ . Судя по спектрам КР, у полимера  $[Pr_2Si]_n$ , в отличие от  $[Et_2Si]_n$ , с повышением температуры не наблюдается признаков конформационной изомерии в боковых заместителях, что очевидно связано с большим объемом пропильных групп по сравнению с этильными.

Итак, на ранних стадиях исследования нами показано методами колебательной и электронной спектроскопии, что кремниевый скелет макромолекул первых трёх членов гомологического ряда  $[R_2Si]_n$ , которые являются при р.т. нерастворимыми кристаллическими порошками, представляет собой плоскую зигзагообразную *транс* цепочку. Эти данные позволили нам отвергнуть бытовавшую в 90е годы точку зрения, что только длинный алкильный заместитель (от *n*-гексила и длинее) вынуждает основную цепь принять плоскую *транс* конформацию.

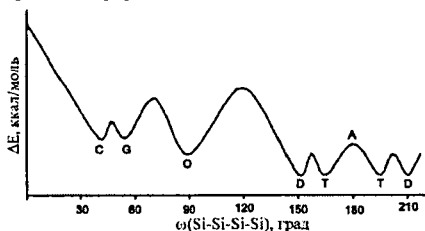


Рис. 1.9. Зависимость энергии ПС (DFT) от двугранного угла  $\omega$ . (Michl J., West R.)

Авторы считают, что и в длинной полисилановой цепи могут в принципе реализоваться подобные углы и их различные комбинации. Ими было рекомендовано впредь использовать для конформаций кремниевой цепи новые обозначения, например, называть плоскую зигзагообразную *транс* конформацию макромолекулы *all-A (anti)*,  $7/3$  спираль - *all-D*, и т.д. Однако, необходимо подчеркнуть, что все результаты, на которых базируются выводы этих авторов, получены для олигомеров и для изолированных молекул; очевидно, что длина полимерной цепи, принцип наиплотнейшей упаковки в кристалле и другие факторы окружения будут

До начала XXI века считалось, что двугранные углы  $\omega$  во фрагменте  $SiSiSiSi$  линейной цепи ПС могут принимать значения  $\omega=180^\circ$  (*trans*, *T*) или  $60^\circ$  (*gauche*, *G*), как у нормальных алканов. Однако, в работах Michl J., West R. (2000-2003) на основе результатов квантово-химических расчётов для изолированных молекул олиго(ди-*n*-алкилсиланов) и некоторых экспериментальных данных утверждается, что у систем такого типа из-за взаимодействия объёмных алкильных заместителей *транс(anti)* конформация кремниевой цепи является невыгодной, ей соответствует максимум на энергетической кривой между двумя минимумами, соответствующими цепи с двугранными углами  $\omega \sim \pm 165^\circ$  (*transoid*, *T*) (см. рис. 1.9), менее глубокие минимумы соответствуют также значениям  $\omega = \pm 154^\circ$  (*deviant*, *D*),  $\pm 90^\circ$  (*ortho*, *O*). Авторы

вносить свои коррективы.

Поскольку для кристаллического полиди-н-гексилсилана (для него плоская *транс* конформация считается твёрдо установленной, см. ниже) в УФ спектре наблюдается полоса ~375 нм, а не 342-355 нм, как у полимеров, описанных выше, авторы приписали последним

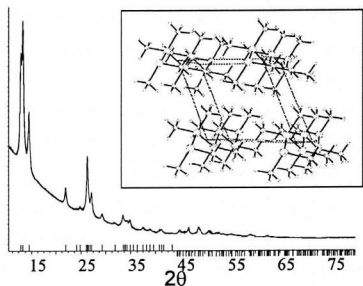


Рис. 1.10. Новые РФА данные для  $[Me_2Si]_n$  при комнатной температуре и элементарная ячейка полимера, полученная на их основе.

не *all-A*, а *all-T* конформации, что противоречит выводам из экспериментов, приведённых выше, а также данным PCA (Shimomura et al, 1996) о плоском скелете *c all-A* конформацией у линейного олигомера  $Si_{12}Me_{26}$

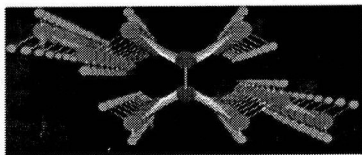
Для того, чтобы снять возникшие противоречия, нами было решено в 2010 г. вернуться к проблеме конформации  $[Me_2Si]_n$  с учетом прогресса экспериментальной техники и методов обработки результатов. Однако, измерения на заново синтезированном идеально чистом образце  $[Me_2Si]_n$  при новом уровне техники воспроиз-

извели ранее полученные результаты. Кроме того, был проведен рентгенофазовый анализ порошка  $[Me_2Si]_n$  при комнатной температуре, результаты которого однозначно подтвердили плоскую *all-A* конформацию кремниевого скелета (рис. 1.10). Следовательно, вывод Веста и Михла, базирующийся на результатах расчётов и некоторых экспериментальных данных для коротких цепей, о том, что УФ полоса с  $\lambda_{max}$  ниже 375 не может соответствовать плоской *all-A* конформации кремниевого скелета ПС, не соответствует действительности.

## II. Конформационный полиморфизм у полисиланов типа $[RR'Si]_n$ с н-алкильными заместителями, не сильно различающимися по длине

Несимметрично замещённые полимеры  $[Me^nPrSi]_n$ ,  $[Et^nPrSi]_n$  и  $[nBu^nHexSi]_n$  растворимы и, следовательно, пригодны для изготовления плёнок, т.е. для непосредственного изучения их электрооптических свойств с целью дальнейшего применения. Как сказано выше, при изучении ПС различными физическими методами, как правило, используют по-разному приготовленные образцы (кусочки полимера, по-разному приготовленные плёнки различной толщины) разного молекулярного веса, и поэтому приводимые результаты, строго говоря, нельзя сравнивать, чем и объясняются разногласия, встречающиеся в литературе. Это в полной мере относится к результатам, опубликованным ранее для  $[Me^nPrSi]_n$ , который часто используют как типичный представитель ПС для иллюстрации их характерных свойств.

II.1. Поли(метил-н-пропилсилан). Структура  $[Me^nPrSi]_n$  в элегантной, но нереальной синдиотактической *all-A* конформации представлена на рис. II.1.



Анализ литературных данных показывает, что данный полимер претерпевает термохромный ФП с  $T_c$  в интервале 35÷55°C; что некоторые свойства полимера (термические характеристики, подвижность зарядов, УФ спектр) сильно зависят от термической предыстории образца и его молекулярного веса. Однако, вывод в литературе о том, что в

упорядоченной фазе скелет  $[Me^pPrSi]_n$  имеет *all-A* конформацию, вызывает возражения, поскольку литературное значение  $\lambda_{max}$  УФ полосы (325 нм) не соответствует такой структуре. Поэтому именно этот полимер мы выбрали для методического исследования зависимости свойств ПС от его МВ и от способа приготовления образца. Чтобы получить строго сравнимые результаты, нами была разработана специальная методика получения однородных плёнок и сбора УФ, РФА и КР данных от одного и того же образца плёнки. Изучено 4 набора образцов. Набор 1 представлял собой ориентированные волокна ( $M_w \approx 1.5 \times 10^4$ ), которые можно исследовать без дополнительной подготовки только методами КР и РФА, но не УФ. Поэтому был подготовлен второй набор образцов путём осторожного аккуратного уплотнения волокна. Набор 3 составили плёнки толщиной от 3 до 0.3  $\mu m$ , приготовленные путём растворения вышеуказанных волокон в циклогексане. Набор 4 составили плёнки, полученные аналогичным путём, но из полимера с большим молекулярным весом ( $M_w \approx 3.5 \times 10^5$ ).

УФ спектры при г.т. были измерены многократно (рис. II.2) для образцов уплотнённого волокна (а) и плёнок (б), (наборы 2 и 3). Обе полосы поглощения (кривые а и б) имеют кажущийся максимум при 325 нм, но совершенно разные контуры. На спектре уплотнённых волокон (а) ясно видно плечо с низкочастотной стороны. Компьютерный анализ сложных контуров выявил в спектрах типа а (рис. II.2) три полосы: с  $\lambda_{max} \sim 300$  нм (полоса I), 325 нм (II) и 340 нм (III) и только две из них – при 300 нм и 325 нм с теми же полуширинами в спектре плёнок второго набора (б).

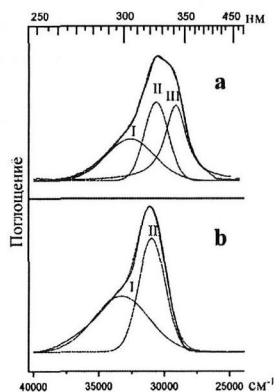


Рис. II.2. УФ спектры при г.т.: (а) уплотненного волокна, (б) плёнки, отлитой из раствора волокна, а также результаты разложения контуров.

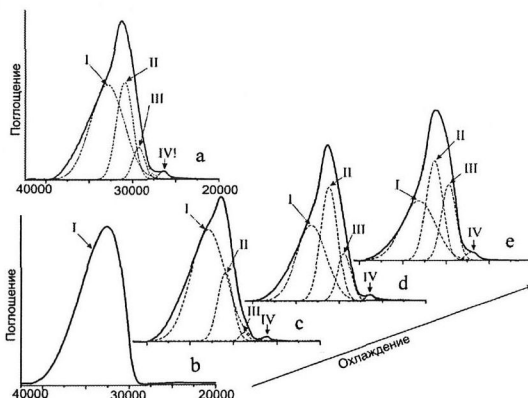


Рис. II.3. Температурная эволюция УФ спектра плёнки более высокомолекулярной фракции  $[Me^pPrSi]_n$  и результаты компьютерного разложения контуров. (а) исходная плёнка, г.т.; (б) выше  $T_c$  (80°C), (с-е) охлаждение от 30° до 0°C и до -40°C.

УФ спектр более высокомолекулярной плёнки из набора 4 при г.т. (рис. II.3а) сходен с таковым для уплотнённых волокон (рис. II.2а.), но с другим соотношением полос I, II, и III и с неожиданным дополнением – слабой, но отчётливо видной полосой IV при 378 нм. Очевидно, что во всех этих образцах полимера присутствует одновременно несколько модифи-

каций, они обозначены теми же римскими цифрами, что и соответствующие УФ полосы. Из данных УФ спектроскопии следует, что плёнки, полученные из растворённого волокна (набор 3) содержат только модификации I и II, уплотнённые волокна (набор 2) - модификации I, II и III, тогда как плёнки из образцов более высокомолекулярного полимера (набор 4) содержат все модификации I-IV.

Отнесение УФ полос можно сделать на основании литературных данных. Широкая полоса I при  $\sim 300$  нм характерна для аморфного состояния ПС с неупорядоченной главной цепью. Полоса II при 325 нм относится к более упорядоченной мезофазе, характеризующейся *all-D* (ранее – 7/3-спиральной) конформацией скелета. Узкие полосы в области 340-350 нм характерны, как было показано выше, для кристаллических модификаций ПС с короткими алкильными цепями, которые сначала все авторы относили к плоской *транс* конформации кремниевой цепи. Однако в последнее время, как уже говорилось, их модно относить к *all-T* конформации. Очевидно, что полоса III полимера  $[\text{Me}^n\text{PrSi}]_n$  имеет ту же природу, и мы будем называть соответствующую форму (только для удобства, см. ниже!) *all-T/all-A*, чтобы отличить её от модификации IV при 375 нм. Отнесение последней к *all-A* конформации общепринято, полосы в районе 370-380 нм соответствуют наиболее длинным участкам вытянутой полисилановой цепи, для которых  $\sigma$ -сопряжение максимально. Если же по-прежнему считать, что полосы в районе 340-355 нм также относятся к *all-A* конформации скелета (в соответствии с данными колебательной спектроскопии и РФА), то различие между модификациями III и IV можно приписать их разной морфологии – надмолекулярной структуре, которая влияет на эффективную длину наиболее  $\sigma$ -сопряженных *anti* (*транс*) последовательностей. Известно, что высокомолекулярные ПС с короткими алкильными заместителями кристаллизуются с образованием ламелей толщиной не более 10 нм, причём длинная ось макромолекулы ориентирована перпендикулярно боковой поверхности ламели (рис. II.4.). Это означает, что полимерная цепь внутри ламели сложена в несколько раз, что понижает эффективную длину  $\sigma$ -сопряженных *anti* сегментов по сравнению с таковой у полисиланов с более вытянутыми цепями, характеризующимися УФ полосой IV при  $\sim 375$  нм.

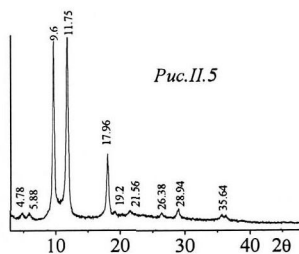


Рис. II.5

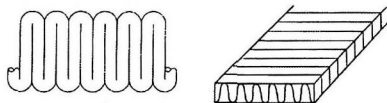


Рис. II.4.

Данные РФА были получены для образцов из наборов 1-3. Рентгенограмма для ориентированного волокна содержит до 12 чётких рефлексов, аморфное гало отсутствует (рис. II.5), что свидетельствует о высокой степени кристалличности образца. В её малоугловой части наблюдается два слабых рефлекса, не описанные ранее. Соответствующие им значения межплоскостных расстояний представляют собой точное удвоение значений  $d$  двух наиболее интенсивных рефлексов (18.57 и 15.08 Å). Их присутствие может указывать на наличие некой

суперструктуры. Индексация показала, что наблюдаемые рефлексы имеют двухмерный характер и могут быть достаточно хорошо отнесены как  $hk0$  рефлексы С-центрированной ромбической ячейки с  $a=37.18 \text{ \AA}$  и  $b=16.56 \text{ \AA}$ . Поскольку дифракционная картина для ориентированного волокна не содержит рефлексов с вкладом по оси  $c$ , то очевидно, что из этих данных нельзя извлечь никакой информации о периодичности вдоль кремниевого скелета.

Данные РФА для образцов из наборов 2 и 3, измеренные при г.т., приведены на рис. II.6.

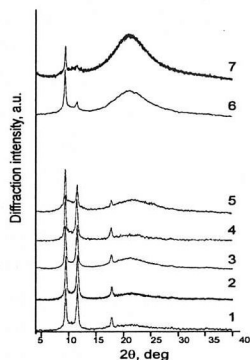


Рис II.6. Данные РФА для уплощенных волокон  $[\text{Me}^n\text{PrSi}]_n$  (кривые 1-5) и для соответствующих плёнок (кривые 6-7); г.т.

Рентгенограммы содержат те же три основных узких рефлекса при  $2\theta=9.60, 11.75$  и  $17.96$  град, которые наблюдались для ориентированного волокна, однако, теперь их относительные интенсивности сильно меняются от образца к образцу. Из анализа данных рис. II.5 и II.6 очевидно, что чёткий рефлекс при  $2\theta=9.60$  град наблюдается как для *all-D* модификации II с её УФ полосой при 325 нм, так и для модификации III, тогда как рефлексы при  $2\theta=11.75$  и  $17.96$  град. характерны только для модификации III с её УФ полосой при 340 нм. Отсюда следует, что в образцах уплощенных волокон (кривые 1-5 рис. II.6) содержатся как модификация II, так и III, но их относительные количества варьиру-

ются. На некоторых рентгенограммах видны также широкие гало при значениях  $2\theta$  около 10 и 20-30 град, что говорит о присутствии аморфной фазы, которой в УФ спектре соответствует полоса I при 300 нм. Два аморфных гало интенсивны у

плёнок (кривые 6-7) и менее заметны у уплощенных волокон. Таким образом, данные РФА и УФ спектров хорошо согласуются между собой и показывают, что уплощенные волокна содержат три модификации полимера  $[\text{Me}^n\text{PrSi}]_n$ , но только две из них присутствуют в плёнках набора 3.

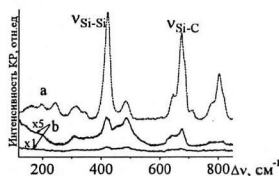


Рис. II.7. Спектры КР (а) исходного волокна  $[\text{Me}^n\text{PrSi}]_n$  и (б) плёнки, отлитой из раствора этого же волокна.

Решающим доказательством присутствия модификации III с «*all-T/all-A*» конформацией цепи в волокне и её отсутствия в плёнках набора 3 являются их различные спектры КР. В спектре КР исходного ориентированного волокна, в отличие от слабого спектра приготовленной из него плёнки, интенсивность линий, соответствующих колебаниям  $\nu^s(\text{Si-Si})$  при  $422 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu^s(\text{Si-C})$  при  $675 \text{ см}^{-1}$  сильно увеличена и зависит от возбуждающей линии.

Такое предрезонансное усиление характерно только для *all-A* и гипотетической «*all-T/all-A*» конформаций кремниевой цепи как наиболее  $\sigma$ -сопряженных (см. ниже, гл. VI). Таким образом, все полученные результаты показывают, что образцы полимера  $[\text{Me}^n\text{PrSi}]_n$  при комнатной температуре могут одновременно содержать четыре различные модификации: (а) аморфную с разупорядоченной, (б) мезоморфную со спиральной (*all-D*), (с) кристаллическую с «*all-T/all-A*» и (д) высокоупорядоченную кристаллическую с *all-A* конформацией скелета,

т.е. имеет место **конформационный полиморфизм**. Доля каждой модификации существенно зависит от условий приготовления образца и его молекулярного веса, а также от температуры.

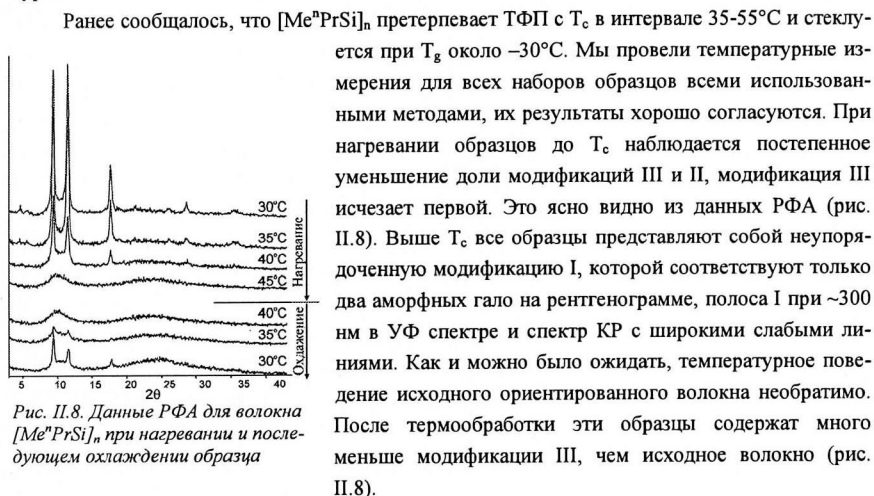


Рис. 11.8. Данные РФА для волокна  $[Me^oPrSi]_n$  при нагревании и последующем охлаждении образца

Интересный случай представляет собой ФП более высокомолекулярного образца (набор 4). Температурная зависимость соответствующего УФ спектра дана на рис. 11.3. Исходная плёнка, нагретая выше  $T_c$ , находится в аморфном состоянии с УФ полосой I (рис. 11.3б.). В процессе её охлаждения до 30°C в УФ спектре появляются полосы II, III и IV (рис. 11.3с), причём две последние — с малой интенсивностью. Особенного внимания заслуживает восстановление полосы IV. При дальнейшем охлаждении (рис. 11.3д,е) интенсивность полос II и III возрастает за счёт уменьшения полосы I, но полоса IV не растёт! Причина этого, по нашему мнению, заключается в том, что в атактическом полимере  $[Me^oPrSi]_n$  идеально упорядоченные домены с длинными *anti* последовательностями не могут образоваться в большом количестве. В неравновесных системах они могут возникать только в результате статистических флуктуаций, и ясно, что их доля будет мала. При -40°C процесс ФП прекращается из-за стеклования и УФ спектр не изменяется вплоть до -190°C.

## 11.1. Поли(н-бутил-н-гексилсилан).

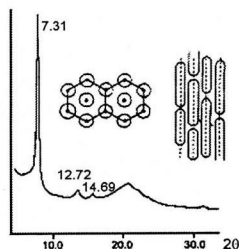


Рис. 11.9

Вышеприведённые результаты демонстрируют возможность сосуществования нескольких модификаций полисилана в образце между  $T_c$  и  $T_g$ . (конформационный полиморфизм) Не менее сложное полиморфное поведение обнаруживает полимер  $[BuHexSi]_n$ . Его изучению было посвящено несколько работ, выводы которых не согласуются. Нами исследован мономодальный образец этого полимера с  $M_w = 2 \times 10^6$ . При r.t. он представляет собой резиноподобное вещество, которое, согласно

данным РФА (рис II.9), образует гексагональную колончатую мезофазу (*hcm*), о чём свидетельствуют интенсивный межцепной пик при  $2\theta = 7.31$  град ( $d = 12.09$  Å) и слабые рефлексы при  $2\theta = 12.72$  и  $14.69$  град, соответствующие значениям  $d/\sqrt{3}$  и  $d/\sqrt{4}$ . Данные ДСК показали, что при охлаждении  $[\text{BuHexSi}]_n$  претерпевает два ФП: переход первого рода при  $-22^\circ\text{C}$  ( $T_c$ ) с  $\Delta H = 4.6$  кал/г и стеклование при  $-40^\circ\text{C}$  ( $T_g$ ). Нами детально исследованы температурные зависимости УФ и КР спектров  $[\text{BuHexSi}]_n$  для двух типов образцов: кусочки исходного полимера и тонкие плёнки, полученные из его раствора в гексане. В УФ спектре плёнки при  $27^\circ\text{C}$  наблюдается одна широкая полоса с  $\lambda_{\text{max}}$  321 нм (рис. II.10), характерная для двухмерно упорядоченных *hcm*. Процесс трансформации УФ спектра при охлаждении оказался сложным, и на этом примере нами снова продемонстрирована существенная зависимость состояния образца от его термической предыстории.

При охлаждении плёнки от  $27^\circ\text{C}$  до  $-23^\circ\text{C}$  (рис. II.10) положение  $\lambda_{\text{max}}$  слегка смещается

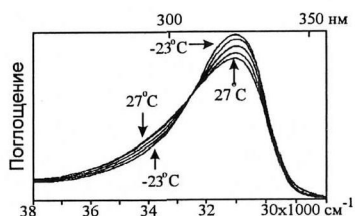


Рис. II.10. Эволюция УФ спектра пленки  $[\text{BuHexSi}]_n$  выше  $T_c$ .

и контур полосы заметно изменяется, при этом наблюдается изобестическая точка. Такое поведение характерно для УФ полос всех ПС со статистически разупорядоченным скелетом. При охлаждении количество звеньев в цепи, которые ослабляют или нарушают  $\sigma$ -сопряжение, уменьшается, и максимум полосы поглощения сдвигается в сторону низких энергий. Вблизи  $T_c$  результаты сильно зависят от условий охлаждения.

Медленное охлаждение плёнки от  $-23^\circ\text{C}$  до  $-25^\circ\text{C}$  в течение часа с последующим выдерживанием при  $-25^\circ\text{C}$  в течение 18 часов приводит к появлению в УФ спектре и росту интенсивности плеча при 339 нм, обращает на себя внимание изобестическая точка (рис. II.11). Очевидно, что в полимере рождается некая новая модификация. Если же охлаждать плёнку достаточно быстро ( $1^\circ/\text{мин}$ ), то контур основной полосы внезапно резко изменяется (рис. II.12). Её пиковая интенсивность растёт, уменьшается полуширина, контур становится симметричным, значение  $\lambda_{\text{max}}$  слегка сдвигается до 316 нм. При этом, согласно данным РФА, дифрактограмма практически не изменяется. Эти явления безусловно отражают скачкообразное изменение конформации скелета (термохромный структурный переход) в рамках мезофазы. По аналогии с данными для полимеров  $[\text{Bu}_2\text{Si}]_n$  и  $[\text{Pent}_2\text{Si}]_n$  (см ниже), очевидно, что разупорядоченная кремниевая цепь принимает *all-D* конформацию (7/3 спираль).

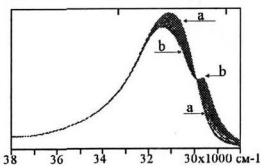


Рис. II.11. Изотермическая трансформация УФ спектра пленки  $[\text{BuHexSi}]_n$  в окрестности  $T_c$  при  $-25^\circ\text{C}$ . (а) первоначальный УФ спектр; (б) - после 18 часового выдерживания.

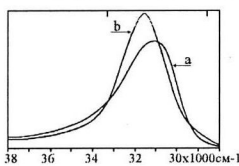


Рис. II.12. Скачкообразная трансформация УФ спектра пленки  $[\text{BuHexSi}]_n$  при быстром охлаждении (а)  $-23^\circ\text{C}$ ; (б)  $-28^\circ\text{C}$ .





при  $692\text{ см}^{-1}$ , характерная для ПС, имеющих плоскую *all-A* (либо *all-T/all-A*) конформацию скелета.

Таким образом, на основании данных УФ и КР спектров можно заключить, что у полимера  $[\text{BuHexSi}]_n$  при  $-23^\circ\text{C}$  начинается и до  $-60^\circ\text{C}$  длится сложный процесс термохромного ФП первого рода типа упорядочения. В зависимости от способа охлаждения вблизи  $T_c$  этот процесс может протекать по-разному, но он с необходимостью включает стадию резкого превращения разупорядоченного скелета в спиральную конформацию внутри *hcm* с одновременным зарождением кристаллической фазы с *all-A/all-T* конформацией скелета.

Отметим, что значения  $\lambda_{\text{max}}$  всех УФ полос несколько зависят от температуры, но по-разному. Полоса, соответствующая неупорядоченному скелету, при охлаждении сдвигается в красную область, тогда как полосы, соответствующие всем более упорядоченным конформациям, включая спиральную - в синюю. Это позволяет легко различить разупорядоченную и спиральную формы, хотя  $\lambda_{\text{max}}$  соответствующих им полос находятся в одной области -  $310\text{--}325\text{ нм}$  (см. Сводную Таблицу на стр.40).

### III. Полисиланы типа $[\text{Alk}_2\text{Si}]_n$ с более длинными алкильными группами

3.1. Поли(ди-н-бутилсилан) и поли(ди-н-пентилсилан). Полимеры  $[\text{Bu}_2\text{Si}]_n$  и  $[\text{Pent}_2\text{Si}]_n$  представляют собой воскообразные растворимые вещества. Они были активно исследованы в основном двумя группами - Miller'a и Zeigler'a в США в период 1985-95 гг методами РФА, ДСК, УФ, ИК и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектроскопии. Согласно многочисленным данным, эти ПС при *r.t.* находятся в мезоморфном состоянии (*hcm*) и имеют спиральную *all-D* конформацию скелета (УФ полоса  $\sim 315\text{ нм}$ ). Сообщалось, что перевести их в кристаллическую *all-A* форму (с УФ полосой, батохромно сдвинутой до  $\sim 355\text{ нм}$ ) обычным понижением температуры не удастся. Мы подтвердили это для плёнки  $[\text{Bu}_2\text{Si}]_n$  методом КР (рис. III.1). Спектр КР при *r.t.* отличается от спектра *all-A/all-T* форм, т.к. интенсивность полос скелетных колебаний в нём сравнима с таковой для полос  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп в обл.  $\sim 1400\text{ см}^{-1}$ , т.е. резонансного усиления не наблюдается (рис. III.1а). Спектр совсем не изменяется даже при охлаждении до  $-180^\circ\text{C}$ . Особо отметим неизменность области  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , детально представленной на рис. III.1б, где расположены полосы, характеризующие *транс* ( $1060\text{ см}^{-1}$ ) и *гаш* ( $1080\text{ см}^{-1}$ ) звенья в алкильных заместителях, что указывает на одинаковую степень

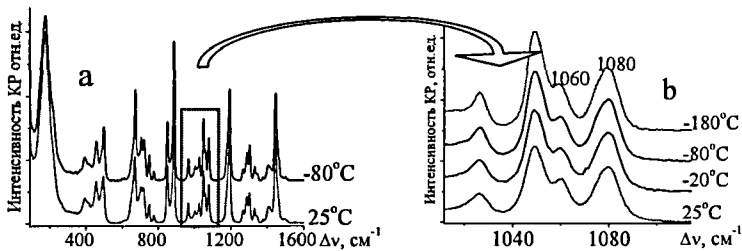


Рис. III.1. Температурные исследования спектра КР полимера  $[\text{Bu}_2\text{Si}]_n$

разупорядочения н-бутильных групп во всём изученном интервале температур. Перевести

этот полимер в кристаллическую *all-A/all-T* форму возможно, но для этого надо применять особые условия, например, повышать давление («пьезохролизм»).

Фазовое поведение  $[^n\text{Pent}_2\text{Si}]_n$ , по данным Miller et al, сильно зависит от молекулярного веса полимера. Высокомолекулярный полимер ( $\sim 1 \times 10^6$ ) при нагревании до  $\sim 75^\circ\text{C}$  претерпевает твердотельный переход с очень малым тепловым эффектом  $\Delta H = 0.45$  ккал/моль, который предполагает небольшую степень разупорядочения. УФ полоса поглощения при этом не сдвигается, из чего авторы заключили, что конформация скелета не изменяется, но «несколько изменяется упаковка». Для проверки этого вывода нами была детально изучена температурная зависимость УФ спектра высокомолекулярного  $[\text{Pent}_2\text{Si}]_n$  (рис. III.2.1). Действительно, при нагревании образца выше  $70^\circ\text{C}$  полоса поглощения почти не сдвигается, но оказалось, что существенно изменяются её полуширина (от 2000 до  $3900\text{ cm}^{-1}$ ) и контур. Точно такую же ситуацию мы наблюдали для полимера  $[\text{BuHexSi}]_n$  (рис. II.12). Эти изменения в совокупности с данными РФА показывают, что выше  $70^\circ\text{C}$  данный образец  $[^n\text{Pent}_2\text{Si}]_n$  претерпевает структурный переход, при котором полимер остаётся в мезоморфном состоянии, но конформация главной цепи из спиральной *all-D* переходит в разупорядоченную. Этот переход проявляется и в спектре КР (рис. III.2.2), где тщательный анализ выявляет небольшие, но чёткие изменения полос в области  $\nu(\text{Si-Si})$  и  $\nu(\text{Si-C})$ , аналогичные таковым на рис. II.15.

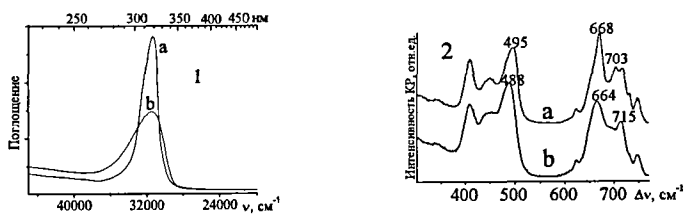


Рис. III.2. УФ (1) и КР (2) спектры образца высокомолекулярного полимера  $[^n\text{Pent}_2\text{Si}]_n$  ниже (а,  $50^\circ\text{C}$ ) и выше (б,  $75^\circ\text{C}$ ) структурного перехода из спиральной конформации в разупорядоченную.

Таким образом, наши данные позволяют изменить трактовку перехода при  $\sim 70^\circ\text{C}$ , опубликованную ранее.

Низкомолекулярный образец  $[^n\text{Pent}_2\text{Si}]_n$  ( $\sim 4.6 \times 10^3$ ) обнаруживает, по данным Rabolt et al, иное фазовое поведение. На кривой ДСК наблюдается два пика: интенсивный при  $35^\circ$  и слабый ( $\Delta H = 0.68$  ккал/моль) при  $56^\circ\text{C}$ . Мы исследовали эти переходы методом КР (рис. III.3). Высокотемпературный переход (с-б) аналогичен изображённому на рис. III.2.2. Однако при охлаждении спектр КР низкомолекулярного образца резко отличается от такового для высокомолекулярного образца. При  $23^\circ\text{C}$  он приобретает повышенную интенсивность, особенно бросается в глаза «возгорание» линии  $690\text{ cm}^{-1}$ , что указывает на появление в образце некоторого количества кристаллической модификации с *all-A* конформацией скелета. Ниже  $35^\circ\text{C}$  соотношение полос  $1060/1080\text{ cm}^{-1}$ , которое характеризует конформационное состояние алкильных заместителей, изменяется в пользу увеличения количества *транс*-звеньев (рис. III.3 справа).

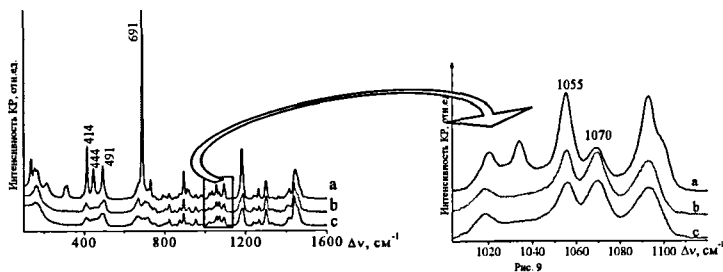


Рис. III.3. Спектры КР низкомолекулярного образца  $[Pent_2Si]_n$ , а. 23 С, б. 40 С, в. 72 С

Итак, совместное рассмотрение литературных и наших результатов демонстрирует, что фазовое поведение полимеров  $[^nBu_2Si]_n$  и  $[^nPent_2Si]_n$  отличается от такового как для первых трёх членов ряда  $[^nAlk_2Si]_n$ , так и для последующих (см. ниже). При r.t. они находятся в мезоморфном состоянии со спиральной конформацией скелета; перевести полимеры этого типа в высокоупорядоченную кристаллическую фазу путём охлаждения удаётся только для низкомолекулярных образцов.

На основании данных УФ и КР спектров в сочетании с ДСК нами предложена новая трактовка высокотемпературных переходов этих полимеров как термохромных структурных переходов в границах мезоморфной фазы, при которых происходит разупорядочение спиральной *all-D* конформации скелета. Таким образом, мы расширяем понятие «термохромный переход», включая в него не только температурный сдвиг положения УФ полосы поглощения, но изменение всех её параметров в совокупности ( $\lambda_{max}$ , полуширина, контур), которые отражают скачкообразное изменение конформации скелета. Исходя из такого определения, вышеуказанные переходы являются термохромными, хотя значение  $\lambda_{max}$  при этом изменяется незначительно (см. рис. III.2.1).

III.2. Поли(ди-*n*-гексилсилан) – наиболее изученный из всех полисиланов. Он растворим в обычных растворителях, легко образует плёнки, удобные для исследования. Начиная с 1985 года, ему посвящено более ста работ (в основном, из групп Miller'a и Zeigler'a). На примере  $[^nHex_2Si]_n$  изучены все возможные аспекты науки о полисиланах: электронное строение, термохромизм в твёрдом состоянии и в растворе, различные электрофизические и оптические свойства, области потенциального применения в электронике и оптике (см. стр. 1). При этом использован весь арсенал современных физико-химических методов. Имеются теоретические оценки конформационных энергий. Однако, именно на примере этого полимера ясно видно, как различаются результаты разных авторов и разных методов, как небрежно иногда проводятся эксперименты и как зачастую поверхностны трактовки.

Твёрдый  $[Hex_2Si]_n$  претерпевает ФП первого рода типа упорядочения в удобной для изучения области с  $T_c$  42-55°C. Считается общепринятым, что выше  $T_c$  полимер существует в виде гексагональной колончатой мезофазы (*hcm*) (фаза I), главная цепь макромолекулы и боковые цепи разупорядочены. Мезофаза характеризуется широкой УФ полосой поглощения с

обычным значением  $\lambda_{\max} \sim 315$  нм (полоса I) и характерной рентгеновской дифрактограммой. Ниже  $T_c$  полимер является кристаллическим, скелет макромолекулы принимает плоскую зигзагообразную *all-A (транс)* конформацию (модификация II). Боковые группы также считаются упорядоченными. Почти во всех работах указано, что модификация II имеет УФ полосу поглощения при  $\sim 370$  нм (полоса II). При г.т. полимер представляет собой как правило смесь этих двух форм, относительная доля которых зависит, как заметили уже Ловинджер и сотр. в 1986 г, от деталей эксперимента и условий кристаллизации. Нами предпринято детальное методическое исследование природы ФП  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  методами температурной УФ и КР спектроскопии в интервале от 60 до  $-180^\circ\text{C}$ . Исследованный нами образец мономодален с  $M_n = 1\,708\,000$ , полидисперсность 2.3. Именно для этого полимера нам впервые удалось получить данные РФА, а также УФ, КР и ИК спектры для одного и того же образца – специально приготовленной однородной плёнки (рис. III.4) на подложке из CsI. Очевидно, что эти результаты строго сравнимы.

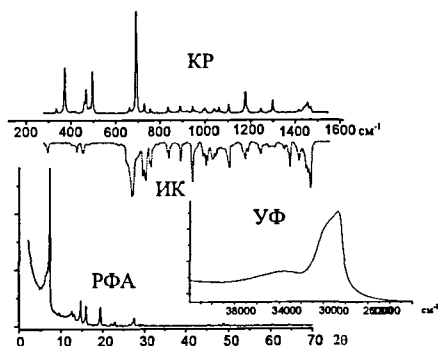


Рис. III.4. Строго сравнимые результаты: данные РФА а также УФ, КР ( $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$  нм) и ИК спектры, полученные при г.т. для одной и той же тонкой плёнки полимера  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  на подложке из CsI.

Помимо этого, использовали и различные другие методы приготовления образца. Были изучены плёнки, полученные с использованием разных растворителей и при разной температуре, плёнки типа Лэнгмюра-Блоджетт, а также объёмные кусочки полимера.

**III.2.1. УФ спектры.** Результаты показали, что термохромный ФП  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$ , как и многих других ПС, происходит не в точке, но занимает некоторый температурный интервал между  $T_c$  и  $T_g$ . Значение  $T_c$  (равновесная температура ФП) изменяется для  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  от 42 до  $55^\circ\text{C}$  в зависимости от молекулярного веса полимера, механической и термической истории образца и скорости охлаждения/нагрева. Выше  $T_c$  наблюдается действительно одна широкая асимметричная полоса I с  $\lambda_{\max} \sim 315$  нм, характерная для *hct* состояния с разупорядоченным скелетом макромолекул. Характеристики этой полосы (сд  $\lambda_{\max}$ , полуширина и контур) закономерно зависят от температуры, аналогично тому, что наблюдалось для соответствующей полосы полимера  $[\text{BuHexSi}]_n$ . При охлаждении ниже  $T_c$  в УФ спектре появляется и растёт новая более длинноволновая полоса II. Однако, наши исследования показали, что она имеет сложную структуру. Чаще всего она имеет асимметричный контур с  $\lambda_{\max} \sim 375$  нм и коротковолновым плечом при  $\sim 365$  нм (рис. III.5). Этот рис. предупреждает, как опасно бы-

строе неравновесное «обращение» с плёнкой ПС, поскольку процесс её изотермической релаксации при г.т. занял целые сутки.

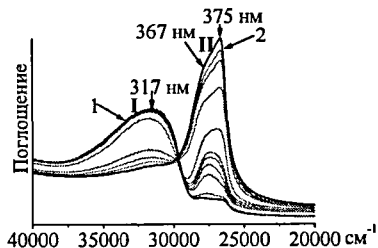


Рис III.5. Процесс релаксации свежеприготовленной плёнки полимера  $[^n\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  при г.т., отражающийся в УФ спектре: 1 – начальное состояние, 2 – конечное состояние.

Исследовав много разных образцов, мы обнаружили, что в зависимости от метода приготовления плёнки и варьирования условий эксперимента, значения  $\lambda_{\text{max}}$  и полуширины полосы II, а также её контур могут сильно изменяться. Пределы изменения  $\lambda_{\text{max}}$  велики и составляют 340÷380 нм, полуширины 1000÷2500  $\text{cm}^{-1}$ .

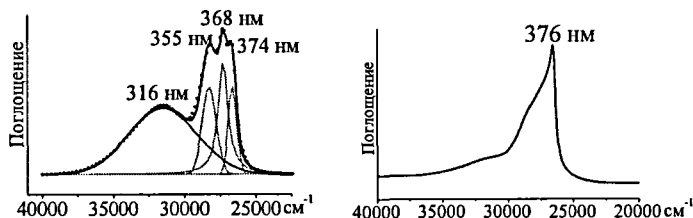
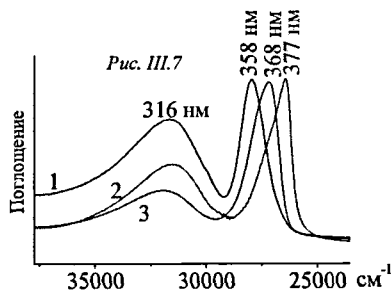


Рис. III.6. Примеры различных УФ спектров, зарегистрированных при г.т. для плёнок полимера  $[^n\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  имеющих различную термическую предысторию.



Однако полоса II не обязательно всегда имеет сложный контур. В результате многих опытов, при очень медленном ступенчатом изменении температуры образца в окрестности  $T_c$ , когда имеет место зарождение упорядоченной фазы II внутри фазы I, и осторожно варьируя условия эксперимента, нам впервые удалось получить спектры, в которых наряду с обычной полосой I при ~315 нм наблюдалась каждый раз только одна симметричная узкая полоса II (с полушириной  $\leq 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), но имеющая разные значения  $\lambda_{\text{max}}$ : IIa ~375 либо IIб ~365 либо IIс ~355 нм (см. рис. III.7). В результате разложения УФ контуров с помощью компьютерных программ нам удалось показать, что все другие наблюдавшиеся в разных экспериментах УФ полосы II являются результатом перекрывания этих узких симметричных полос в различных соотношениях. Полученные результаты приводят к заключению, что так называемая упорядоченная кристаллическая фаза  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$ , в которой макромолекулам обычно приписывают

*all-A* конформацию скелета, может включать в себя по крайней мере три различные модификации. Относительно природы соответствующих им узких полос II-с с различными значениями  $\lambda_{\max}$  существует два объяснения: 1. эти полосы принадлежат модификациям с различными конформациями цепи, 2. они отражают различную эффективную длину сегментов цепи с *anti* (*транс*) последовательностями.

1. Как уже говорилось выше, согласно расчётам для ПС, *anti* (*транс*) конформация не соответствует энергетическому минимуму, это переходное состояние между двумя *transoid* (*T*) минимумами с  $\phi \sim \pm 165^\circ$  (рис. I.13). Однако, разница в энергии между *A* и *T* конформациями мала, так что *all-A* конформация в кристалле, имеющая УФ полосу II с  $\lambda_{\max}$  375 нм, может образоваться в силу требования наиплотнейшей упаковки. УФ полосы с  $\lambda_{\max}$  365 (IIb) и 355 нм (IIc) нм могли бы принадлежать другим, несколько менее совершенным модификациям, образующимся в несколько других условиях, и имеющим, например, *all-T* и более сложные (*AT*·*AT*· и др.) конформации. Уменьшение степени  $\sigma$ -сопряжения у таких форм по сравнению с *all-A* формой обуславливает уменьшение значения  $\lambda_{\max}$ . Данной точки зрения придерживаются, например, Michl и Winokur.

2. Альтернативное объяснение состоит в том, что в частично закристаллизованных образцах образуются *all-A* сегменты разной длины. Известно, что зарождающиеся в недрах неупорядоченной фазы кристаллиты сильно зависят от условий кристаллизации (температура, скорость охлаждения). При быстрой кристаллизации образуется много «первичных» неравновесных микро-зародышей, представляющих собой многократно сложенную единичную макромолекулу, где длина результирующих *транс*-последовательностей невелика. «Вторичные» зародыши содержат более вытянутые макромолекулы в результате двухмерной агрегации *транс*-участков. И наконец в равновесных условиях вырастают термодинамически стабильные трёхмерно упорядоченные кристаллиты с максимально вытянутыми макромолекулами, находящимися в *all-A* конформации. Таким образом, разницу в значениях  $\lambda_{\max}$  у наблюдающихся узких УФ полос II-с можно объяснить различной длиной  $\sigma$ -сопряжённых *транс*-участков и взаимодействием между ними. Мы придерживаемся именно этой точки зрения, её разделяют Шимомура и сотр. Сложная структура УФ полос, соответствующих наиболее упорядоченным формам, наблюдается и для других ПС (см. ниже).

Какой бы вид ни имела УФ полоса II, при дальнейшем охлаждении её интенсивность растёт за счёт полосы I. При очень медленном ступенчатом охлаждении в адиабатических условиях нам удалось наблюдать равновесие с участием только двух модификаций (полосы I и IIa), о чём свидетельствует наличие в УФ спектре изобестической точки (рис. III.8). Таким путём процесс ФП удаётся довести почти до конца, т.е. перевести почти весь полимер в наиболее упорядоченное кристаллическое *all-A* состояние. Температура, при которой это происходит, зависит от условий охлаждения. Если процесс ФП не завершается до  $T_g$ , то в этой точке он прекращается, как и для других ПС.

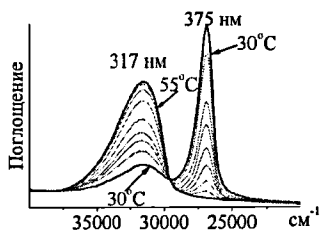


Рис. III.8. Равновесный процесс термохромного фазового перехода в плёнке полимера  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$ , по данным УФ спектров.

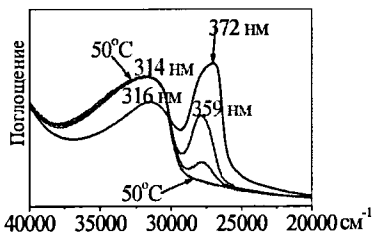
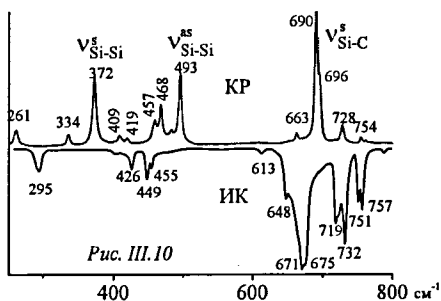


Рис. III.9. Температурная эволюция УФ спектра "bulk" образца  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  (охлаждение от 50°C до *r.t.*)

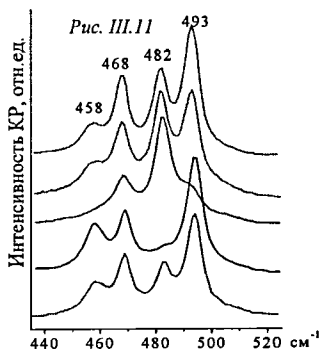
Чтобы иметь возможность сравнить УФ результаты, полученные в одинаковых условиях для  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  и для нерастворимых низших гомологов  $[\text{R}_2\text{Si}]_n$ , были изучены также УФ спектры «объёмных» образцов  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$ , представляющих собой кусочки полимера, зажатые двумя между кварцевыми пластинками (рис III.9). В данном случае полоса упорядоченной формы сначала имеет  $\lambda_{\text{max}}$  359 нм, при дальнейшем охлаждении она уширяется и приобретает сложный контур за счёт появления полосы с  $\lambda_{\text{max}}$  ~375 нм и их перекрывания.

III.2.2. Исследование различных модификаций полимера  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  с помощью колебательных спектров. Как и для низших полимер-гомологов, мы устанавливали конформацию скелета кристаллической и *hct* модификаций  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  путём выявления действующих правил отбора в областях расположения колебаний  $\nu(\text{Si-Si})$  и  $\nu(\text{Si-C})$ .



Были измерены КР и ИК спектры  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  при различных температурах в интервале от 50 до  $-190^\circ\text{C}$ . Результаты, полученные при  $-190^\circ\text{C}$  сопоставлены на рис. III.10. Там же дано отнесение колебаний, из которого очевидно наличие альтернативного запрета, характерного для колебаний скелета при *транс* (*all-A*) конформации цепи.

Однако, область  $\nu^{\text{as}}(\text{Si-Si})$  в спектре КР  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  оказалась усложнённой. В зависимости от термической предыстории образца, в этой области наблюдались различные мультиплеты (см. рис III.11), которые могли переходить друг в друга при изменении температуры и мощности лазера. В них можно различить четыре узкие полосы переменной интенсивности с частотами при 458, 468, 482 и 493  $\text{cm}^{-1}$ . Однако, лишь одна из них присутствует всегда – это линия при  $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ . Поэтому разумно отнести её к колебанию  $\nu(\text{Si-Si})$  класса  $\text{B}_{2g}$  кристаллической *all-A* фазы. Можно полагать, что все компоненты этих мультиплетов имеют ту же природу, что и узкие полосы Па-с в УФ спектре. Только линия КР при  $\sim 455 \text{ cm}^{-1}$  имеет аналог в ИК спектре, указывая, что это колебание принадлежит участкам макромолекул с нецентросимметричной конформацией цепи.



ти внутренних колебаний алкильных групп, выше  $750\text{ см}^{-1}$ . При комнатной температуре мономер  $^{\text{н}}\text{Hex}_2\text{SiCl}_2$  представляет собой жидкость, в которой могут сосуществовать все возможные поворотные изомеры относительно связей Si-C и C-C. После заморозания ( $T_{\text{пл}} = -50^\circ\text{C}$ ) в кристаллическом образце остается наиболее устойчивый *ttt* конформер и спектр заметно упрощается. На рис. III.12 сопоставлены спектры КР в этой области для *hcm* (а) и упорядоченной кристаллической модификации (д) полимера и для жидкого (б) и кристаллического (с) мономера. Из рис. можно заключить, что выше  $T_c$  н-гексильные группы полимера полностью разупорядочены, как и у жидкого мономера, тогда как ниже  $T_c$  происходит их частичное упорядочение. Из сравнения спектров (с) и (д) очевидно, что конформационное состояние н-гексильных групп в кристаллическом полимере более сложное, чем в кристаллическом мономере, это не чистая *ttt* конформация.

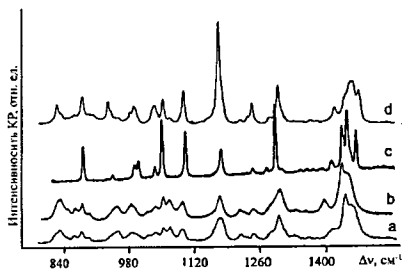


Рис. III.12. Спектры КР, отражающие конформационные изменения в боковых группах полимера  $^{\text{н}}\text{Hex}_2\text{Si}$ , выше (а) и ниже (д) фазового перехода и для мономера  $^{\text{н}}\text{Hex}_2\text{SiCl}_2$  в жидком (б) и кристаллическом (с) состояниях.

Ранее мы обращали внимание на различие в положении УФ полос, соответствующих упорядоченной модификации, у разных образцов  $^{\text{н}}\text{Hex}_2\text{Si}$ , (полосы IIa-c, рис. III.7). Представляло интерес выяснить, имеются ли различия для этих образцов в спектре КР. Для этого мы постарались приготовить образцы плёнок  $^{\text{н}}\text{Hex}_2\text{Si}$ , в УФ спектре которых наблюдалась бы только одна из полос IIa-c, и получили спектры КР именно от этих плёнок. Все эти спектры КР оказались **одинаковыми**, усиленными за счёт предрезонанса, что характерно для сопряженных систем. Эти данные укрепили нас во мнении, что все УФ полосы IIa-c соответствуют *all-A* конформации главной цепи полимера, но принадлежат дискретным популяциям кристаллитов, имеющих различную эффективную длину хромофорных *anti* последователь-

При нагревании образца до  $T_c$  все узкие линии спектра КР, относящиеся к симметричным колебаниям скелета  $[-\text{SiC}_2-\text{SiC}_2-]_n$ , постепенно уменьшаются и уширяются. Выше  $T_c$  спектр во много раз ослабляется (см. ниже, рис. VI.4). При этом перестаёт действовать правило альтернативного запрета, т.к. все скелетные полосы спектра КР теперь имеют ИК аналоги. Эти факты согласуются со статистической разупорядоченностью скелета макромолекул в *hcm* выше  $T_c$ .

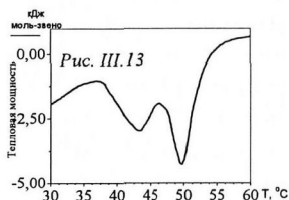
Для установления конформационных состояний н-гексильных групп были изучены колебательные спектры модельного соединения —  $^{\text{н}}\text{Hex}_2\text{SiCl}_2$  — в обла-

сти внутренних колебаний алкильных групп, выше  $750\text{ см}^{-1}$ . При комнатной температуре мономер  $^{\text{н}}\text{Hex}_2\text{SiCl}_2$  представляет собой жидкость, в которой могут сосуществовать все возможные поворотные изомеры относительно связей Si-C и C-C. После заморозания ( $T_{\text{пл}} = -50^\circ\text{C}$ ) в кристаллическом образце остается наиболее устойчивый *ttt* конформер и спектр заметно упрощается. На рис. III.12 сопоставлены спектры КР в этой области для *hcm* (а) и упорядоченной кристаллической модификации (д) полимера и для жидкого (б) и кристаллического (с) мономера. Из рис. можно заключить, что выше  $T_c$  н-гексильные группы полимера полностью разупорядочены, как и у жидкого мономера, тогда как ниже  $T_c$  происходит их частичное упорядочение. Из сравнения спектров (с) и (д) очевидно, что конформационное состояние н-гексильных групп в кристаллическом полимере более сложное, чем в кристаллическом мономере, это не чистая *ttt* конформация.



ностей. В итоге, для широко изученного полимера  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  нам удалось получить следующий принципиально важный результат: его ФП имеет сложную природу: упорядоченная кристаллическая *all-A* фаза может содержать несколько модификаций, различающихся длиной эффективных *транс* последовательностей и, следовательно, степенью  $\sigma$ -сопряжения. В зависимости от термической предыстории образца и условий опыта эти формы могут присутствовать в данном образце при данной температуре в различных соотношениях, что будет безусловно сказываться на измеряемых промышленно-значимых физических свойствах этого полимера.

**III.3. Изучение сложного термохромного ФП у поли(ди-н-децилсилана)** В 1993 г. было опубликовано РФА/УФ исследование [KariKari et al] нескольких полисиланов с длинными боковыми цепями  $\text{C}_n$ ,  $n=9-14$ , в котором сообщалось, что низкотемпературная кристаллическая фаза образована макромолекулами, имеющими *TTTT'* конформацию (*AGAG'*, по новой номенклатуре), которая характеризуется в УФ спектре полосой с  $\lambda_{\text{max}} \sim 350$  нм. При нагревании происходит фазовый переход в жидкокристаллическую фазу. Детальное изучение природы термохромного ФП одного из таких ПС мы провели методами температурной УФ и КР спектроскопии и ДСК на примере полимера  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$ , для которого в литературе уже отмечалась сложная природа его ФП, полиморфизм и сильная зависимость процессов от условий экспериментов.



Чтобы исключить влияние на результаты термической предыстории образца и иметь возможность строго сравнивать данные, полученные разными методами, УФ и КР спектры регистрировали от одного и того же образца — тонкой пленки полимера ( $M_w=412\,000$ ,  $M_w/M_n=2$ ). На кривой ДСК (при скорости нагревания  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ , которая, как показали дальнейшие спектральные эксперименты, не дает образцу возможно-

сти равновесно «отследить» температурное воздействие) ясно видны два широких сигнала в температурном интервале  $35-60^\circ\text{C}$  (рис. III.13).

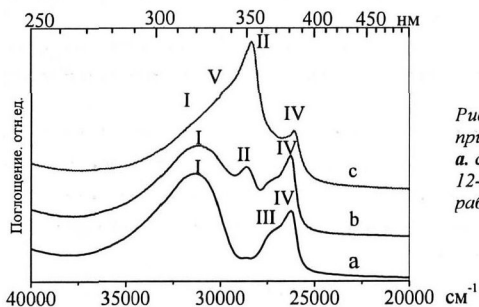
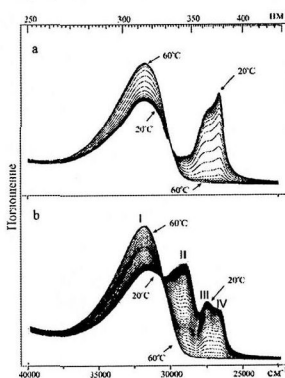


Рис. III.14. УФ спектры плёнки  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  при комнатной температуре а. свежеприготовленная пленка; б. после 12-часовой релаксации; в. после термообработки.

Рис. III.14 демонстрирует сильную зависимость УФ спектра  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  от термической предыстории плёнки. В УФ спектре свежеприготовленной пленки при  $19^\circ\text{C}$  (кривая а) широкая полоса I с  $\lambda_{\text{max}} 320$  нм соответствует, как известно, гексагональной колончатой мезофазе

(*hcm*). В том же спектре различаются максимумы ~365 нм (полоса III) и ~380 нм (полоса IV). После 12-ти часового выдерживания плёнки при г.т. спектр существенно изменился (кривая б): четко выявилась новая полоса при 350 нм (полоса II). (Полосы с  $\lambda_{\max}$  350 и 378 нм у  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  наблюдали ранее, их относили к *TTTT'* (AGAG') и *all-A* конформациям макромолекул в кристаллических модификациях). Обозначая модификации полимера, как всегда, теми же цифрами, что и соответствующие им УФ полосы, можно констатировать, что в полимере после выдерживания при г.т. наблюдается сосуществование *hcm* с неупорядоченным скелетом (I) и трех более упорядоченных (II-IV) модификаций. Выше  $T_c$  в спектре остаётся лишь полоса I (*hcm*). Изучение температурной зависимости УФ спектра данной пленки проводили в течение 385 часов в квази-равновесных условиях. Спектры записывали непрерывно, каждая запись занимала 3 мин. Несколько циклов "нагревание-охлаждение" привело к уменьшению содержания *hcm* и обогащению образца модификацией II (кривая с), очевидно, что образование последней кинетически затруднено.

Полученные результаты показывают, что в интервале температур от  $T_c \sim 60^\circ\text{C}$  до температуры стеклования  $T_g \sim 5^\circ\text{C}$  в полимере происходит обратимый термохромный ФП сложной природы. Зависимость соотношения присутствующих модификаций от термической предис-



тории образца наглядно демонстрируют не только рис. III.14, но и рис. III.15, где приведена температурная эволюция УФ спектров при самопроизвольном охлаждении (от  $T_c$  до комнатной температуры) других образцов  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  — как свежеприготовленной пленки, нагретой до  $T_c$  (а), так и пленки, нагретой до  $T_c$  повторно (б). Эти две картины различаются не только наличием полосы II, но и относительной интенсивностью полос III и IV.

Рис. III.15. Температурная эволюция УФ спектров разных образцов  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  нагретых выше  $T_c$  при их самопроизвольном охлаждении до г.т.. а. свежеприготовленная пленка; б. пленка после повторного нагревания.

Из всех приведённых выше результатов видно, что наблюдаемые в процессе ФП контуры УФ поглощения ПС часто являются сложными, поскольку представляют собой результаты перекрывания нескольких индивидуальных полос. Для нахождения последних мы прибегали к компьютерному разложению регистрируемого контура. (Пример такого разложения УФ спектра  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  приведён на рис. III.16). Эта процедура, как хорошо известно, является, вообще говоря, неоднозначной. Однако в результате систематизации и анализа УФ спектров многих изученных ПС мы убедились, что каждая из модификаций, образуемых макромолекулами ПС, характеризуется своей УФ полосой поглощения, обладающей определенными значениями  $\lambda_{\max}$  и полуширины  $\Delta\nu_{1/2}$ , а также определенным контуром. Чем более упорядочена модификация полимера, тем более сужена и сдвинута в красную область соответствующая полоса. Обнаружено также, что эти параметры слабо, но закономерно зависят от температуры (все результаты суммированы в Сводной Таблице, стр. 40).

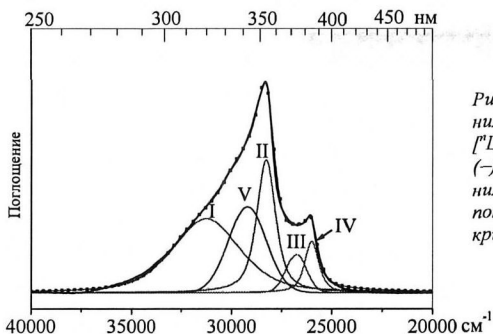


Рис. III.16. Пример компьютерного разложения сложного контура УФ поглощения  $[^n\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  на 5 составляющих полос. (—) экспериментальная кривая после вычитания базовой линии; I-V - индивидуальные компоненты разложения; (- - -) их суммарная кривая.

В процессе ФП с участием нескольких конформационных полиморфов наблюдается закономерная эволюция сложного контура УФ поглощения, обусловленная лишь постепенным перераспределением интенсивностей этих полос без существенного изменения их параметров. Поэтому, если параметры полос поглощения, характеризующих каждую из модификаций, известны хотя бы приблизительно, то разложение сложного контура уже не является столь произвольным. Так, детальный анализ некоторых из УФ контуров для  $[^n\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  показал, что их не удастся описать лишь на основе суммирования полос I-IV, как бы ни варьировать их интенсивности. Отсюда вытекает необходимость введения в разложение еще одной, новой полосы V с  $\lambda_{\text{max}}$  около 340 нм и полушириной  $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. III.16). Это означает, что существует еще одна, пятая модификация, которая может принимать участие в сложном ФП  $[^n\text{Dec}_2\text{Si}]_n$ . Сходную полосу в этой же области мы ранее наблюдали в определенных условиях и для полимеров  $[\text{BuHexSi}]_n$  и  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$ . Её природа ещё требует выяснения.

Результаты всех УФ экспериментов для  $[^n\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  показывают, что хотя модификации III и IV зарождаются из *hcm* наиболее легко, т.к. их полосы появляются в спектре при охлаждении

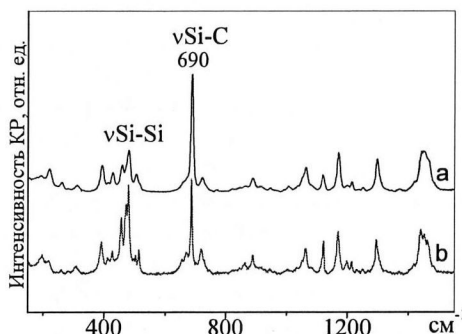


Рис. III.17. Спектры КР  $[^n\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  при r.t. а. образец до температурной обработки, б. тот же образец после отжига.

первыми, наиболее термодинамически стабильной является кинетически затрудненная модификация II. Аналогичные явления отмечены нами и для других ПС. Это наблюдение не является тривиальным, поскольку принято считать, что самой энергетически выгодной является *all-A* конформация цепи, стабилизированная за счет максимального сопряжения, о котором свидетельствует наибольшее значение  $\lambda_{\text{max}}$  соответствующей УФ полосы.

Модификации, образующиеся в процессе ФП  $[^n\text{Dec}_2\text{Si}]_n$ , были оха-

рактированы с помощью спектров КР тех же самых образцов, для которых регистрировали УФ спектры. Рис. III.17 демонстрирует зависимость состояния образца при г.т. от его термической предыстории, на сей раз с помощью спектра КР.

Важно отметить, что спектр КР (а) строго соответствует УФ спектру (b) на рис. III.15, а спектр КР (b) - УФ спектру (c) на рис. III.15. В обоих спектрах КР наблюдаются узкие линии, характерные для кристаллического состояния. Интенсивная узкая линия КР около  $690\text{ см}^{-1}$  указывает, как всегда, на присутствие *all-A/all-T* модификаций. В то же время наблюдаемая в этих спектрах картина в области валентных колебаний  $\nu(\text{Si-Si})$  слишком сложна, чтобы ее можно было объяснить присутствием только этих полиморфов. Спектры КР, как и соответствующий УФ спектр, свидетельствует о наличии в данном образце и другой упорядоченной модификации - II. Отжиг образца (спектр КР b) приводит к заметным изменениям, очевидно, что они обусловлены обогащением образца модификацией II.

Нагревание образца от г.т. до  $60^\circ\text{C}$  приводит к резким изменениям в спектре КР (рис. III.18), которые происходят в два этапа. В интервале от  $20^\circ$  до  $40^\circ\text{C}$  уменьшается, а при  $45^\circ\text{C}$  исчезает интенсивная линия КР  $690\text{ см}^{-1}$ , соответствующая формам III и IV, что согласуется с данными УФ спектроскопии и подтверждает отнесение УФ полос IV с  $\lambda_{\text{max}} \sim 380\text{ нм}$  и III с

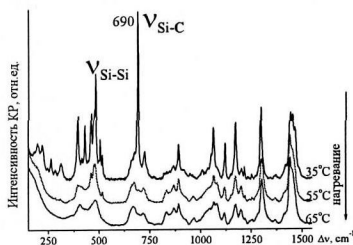


Рис. III.18. Температурная эволюция спектра КР  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  при нагревании.

$\lambda_{\text{max}} \sim 365\text{ нм}$ , данное ранее. Общий вид спектра КР  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$ , наблюдающийся при  $45^\circ\text{C}$ , очень похож на соответствующую картинку, приведенную в литературе для образца поли(ди-н-тетрадецилсилана), характеризующегося УФ полосой  $350\text{ нм}$ , которому на основании данных РФА была приписана  $TGTG'$  ( $AGAG'$ ) конформация. Однако, позже такая конформация ПС была признана (West et al) маловероятной, поскольку для нее значение  $\lambda_{\text{max}}$  УФ полосы должно быть сильно сдвинуто в коротковолновую область. Вместо неё предложена  $AD_+AD_-$  конформация, которая согласуется как с данными

РФА, так и со значением  $\lambda_{\text{max}} \sim 350\text{ нм}$ . При нагревании образца  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  выше  $50^\circ\text{C}$  все узкие интенсивные линии КР исчезают и наблюдается слабый невыразительный спектр с широкими линиями, который характерен для *hcm* с неупорядоченным скелетом.

**Микрокартографирование пленки полимера  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$**

Изложенные выше результаты показывают, что при комнатной температуре в отрелированных пленках  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  сосуществует несколько упорядоченных модификаций с различными конформациями скелета. Интересно было выяснить, можно ли обнаружить в этих образцах локальные домены, представляющие собой каждую из модификаций в чистом виде. Это удалось сделать в результате КР микрокартографирования, которое позволяет производить изучение поверхности образца с пространственным разрешением лучше  $3\text{ мкм}$ . На пленке были обнаружены микроучастки, характеризующиеся различными спектрами КР. В качестве примера на рис. III. 19 представлена наиболее информативная область спектра КР  $\nu(\text{Si-}$

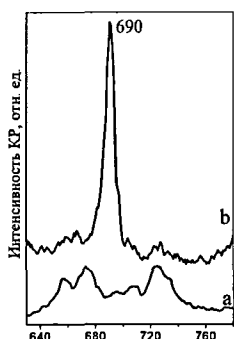


Рис. III.19. КР-микрокартография (область частот  $\nu(\text{Si}-\text{C})$  пленки  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$ . Спектр *a* соответствует индивидуальной модификации II, спектр *b* – модификациям III и IV.

С) –  $560\text{--}760\text{ см}^{-1}$  – для двух микроучастков. Очевидно, что кривая *a* соответствует индивидуальной модификации II с  $AD_+AD_-$  конформацией скелета, тогда как кривая *b* –  $all-A/all-T$  модификациям III и IV.

Таким образом, данные УФ и КР спектроскопии, а также ДСК показывают, что термохромный фазовый переход типа порядок-беспорядок у  $[\text{Dec}_2\text{Si}]_n$  в интервале между равновесной температурой фазового перехода  $T_c$  ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) и температурой стеклования  $T_g$  ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) происходит в две стадии. Выше  $T_c$  полимер существует в виде модификации I, представляющей собой  $hcm$  с разупорядоченным скелетом. Появляющиеся ниже  $T_c$  модификации II–IV являются кристаллическими. Конформация скелета у II – предположительно  $AD_+AD_-$ , у III –  $all-A/all-T$ , у IV –  $all-A$ . Разложение некоторых сложных УФ контуров предполагает наличие пятой, промежуточной модификации. От-

носительное содержание каждой из модификаций в интервале между  $T_c$  и  $T_g$  сильно зависит от термической предыстории образца; температурная обработка способствует обогащению полимера кинетически затрудненной  $AD_+AD_-$  модификацией II.

#### IV. «Хромые» полисиланы типа $[\text{AlkSiMe}]_n$ , $\text{Alk}=\text{Bu-Dodec}$

У некоторых из описанных выше ПС механизм термохромных ФП был сложным и включал несколько модификаций, однако наиболее упорядоченная из них была кристаллической. Со времени синтеза (West, Yuan 1994 г.) аморфных ПС стало очевидно, что ФП не обязательно включает кристаллизацию полимера. Речь идёт о ПС типа  $[\text{RSiMe}]_n$ , у которых боковые группы резко различаются по длине:  $R=\text{Bu}$  (1), Pent (2), Hex (3), Hept (4), Oct (5), Non (6), Dec (7), Undec (8), Dodec (9) – так называемые «хромые» полисиланы. Все они представляют собой бесцветные полупрозрачные резиноподобные вещества. Авторы утверждали, что эти атактические полимеры аморфны как при комнатной температуре, так и при охлаждении до температуры стеклования ( $T_g$ ), которая для данного класса ПС лежит в области  $-40 \div -50^\circ\text{C}$ . Тем не менее, у полимеров с  $R$  длинее, чем Bu, наблюдался, по данным ДСК, некий переход первого рода с небольшим тепловым эффектом, характеризующийся резким изменением положения УФ полосы, т.е. термохромизмом. Было найдено, что температура данного перехода  $T_c$  имеет тенденцию увеличиваться с удлинением  $R$  и лежит в интервале от  $-23^\circ\text{C}$  для 3 до  $+26^\circ\text{C}$  для 9. В 2001 году опубликована статья, где для полимеров 1 и 3 уточнены предыдущие результаты с использованием методов УФ и РФА. Там же подтверждена неизменность аморфной структуры полимера 1 при всех температурах, а для полимера 3 обнаружен полиморфизм.

Представляло интерес уточнить природу переходов у 2–9. Для этого мы впервые изучили температурную зависимость КР и ИК спектров некоторых из этих полимеров, а также провели более тщательное изучение УФ спектров и уточнили данные РФА и ДСК. Как и для

всех ПС, полученные результаты сильно зависят от термической предыстории образца, особенно для ПС с длинными R. Последним требуется много времени, чтобы «отследить» температурное воздействие. Поэтому температурные УФ, КР и ИК эксперименты мы проводили в квази-равновесных условиях, т.е. предоставляя полимеру достаточно времени для релаксации после небольшого изменения температуры. Очевидно, что проводить ДСК эксперимент таким же путём невозможно, поэтому мы рассматриваем полученные ДСК данные (даже при скорости 8°/мин, т.е. меньшей, чем в исходной работе) только как ориентировочные (рис. IV.1-2).

Термограмма для полимера 1 (рис IV.1a) не обнаруживает скачкообразного перехода, наблюдается только слабый всплеск с центром при  $-40^{\circ}\text{C}$ , соответствующий  $T_g$ . На кривой для 2 наблюдается кроме того небольшой смазанный эндотерм, обнаруживающий сильный гистерезис (рис. IV.1b), что согласуется с переходом первого рода. Все термограммы для полимеров с более длинными R (рис. IV.2) содержат отчётливый эндотерм, соответствующий переходу первого рода.

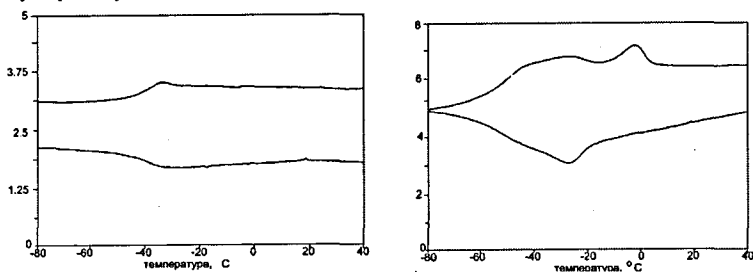
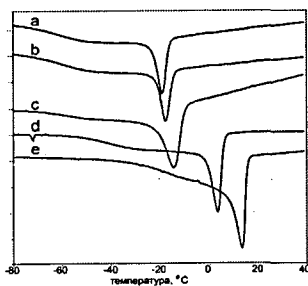


Рис. IV.1. ДСК данные для полимеров  $[\text{BuSiMe}]_n$  (a) и  $[\text{PentSiMe}]_n$  (b)



| Рис.<br>IV.2 | R у по-<br>лимера<br>$[\text{RSiMe}]_n$ | $T_c^{\circ}\text{C}$ |
|--------------|---|-----------------------|
| a            | Hex                                     | -18                   |
| b            | Hept                                    | -16                   |
| c            | Oct                                     | -9                    |
| d            | Dec                                     | 6                     |
| e            | Dodec                                   | 16                    |

По данным РФА и поляризационной оптической микроскопии при г.т. все эти полимеры аморфны, что подтверждает и отсутствие двойного лучепреломления.

Данные РФА (Winokur et al) для 1 (рис. IV.3a) показывают, что 1 аморфен и при охлаждении до  $-30^{\circ}\text{C}$ . То же наблюдалось нами при охлаждении полимера 2 до  $-60^{\circ}\text{C}$  (рис. IV.3b). Что касается 3, то при охлаждении до  $-60^{\circ}\text{C}$  аморфное гало структурируется (рис. IV.3c), что согласуется с данными Winokur et al.

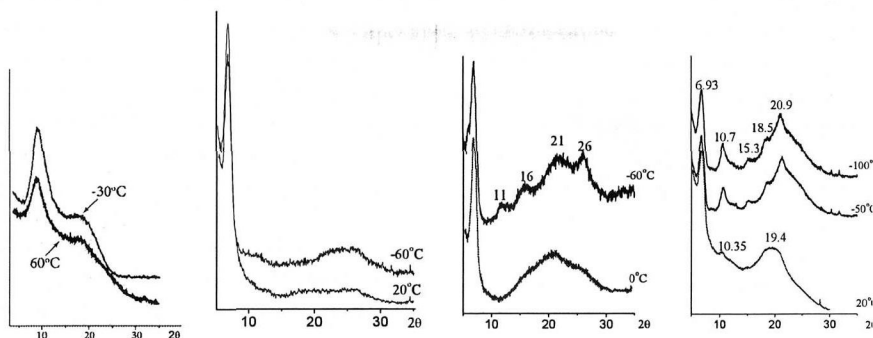


Рис. IV.3. Температурные данные РФА для «хромых полимеров»

(a)  $[BuSiMe]_n$  (Winokur)    (b)  $[PentSiMe]_n$     (c)  $[HexSiMe]_n$     (d)  $[DecSiMe]_n$  7

Аналогичная картина – некоторое структурирование аморфного гало – наблюдается и для  $[DecSiMe]_n$  (рис. IV.3d). Можно предположить, что в обоих случаях в аморфной матрице полимера имеет место образование нано-размерных упорядоченных доменов.

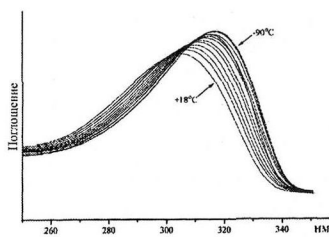


Рис. IV.4. Температурная эволюция УФ спектра плёнки  $[BuSiMe]_n$

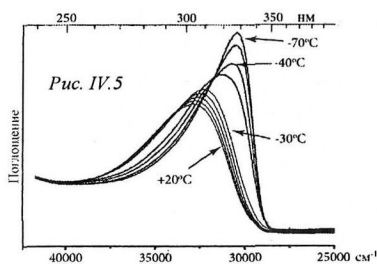


Рис. IV.5

По поведению УФ спектров изученные «хромые» ПС разделяются на 3 класса. Первый представлен единственным полимером  $[BuSiMe]_n$ . Температурная зависимость УФ спектра тонкой плёнки 1 в широком температурном интервале обнаруживает постепенный bathochromic shift  $\lambda_{max}$  полосы поглощения с 304 нм при г.т. до 315 нм при  $-90^\circ\text{C}$  (рис. IV.4), сопровождающийся небольшими изменениями её интенсивности и контура, характерными для УФ полос ПС, соответствующих модификациям со статистически неупорядоченноупорядоченной главной цепью. Как и всегда, при достижении  $T_g$  изменения спектра прекращаются. Эти данные подтверждают, что полимер 1 не обнаруживает скачкообразного термохромизма.

Второй класс также представлен единственным полимером  $[PentSiMe]_n$  (2, рис. IV.5). При г.т. и до  $-30^\circ\text{C}$  в УФ спектре 2 наблюдается также полоса I

неупорядоченной аморфной фазы с  $\lambda_{max}$  303 нм, однако при  $-35^\circ\text{C}$  возникает новая более узкая полоса II с  $\lambda_{max}$  330 нм, соответствующая более упорядоченной модификации. Между  $-40$  и  $-70^\circ\text{C}$  ( $T_g$ ) наблюдается равновесие полос I и II с изобестической точкой. Таким образом, образец 2 проявляет скачкообразный термохромизм. Отметим, что в первой работе ав-

торы его не заметили, вероятно, из-за использованных ими слишком высоких скоростей охлаждения, т.е. из-за неравновесного проведения процесса.

Результаты для полимера  $[\text{HexSiMe}]_n$  (3) сильно зависят от термической предыстории образца. Для кусочка полимера, зажато между двумя кварцевыми пластинками, результаты те же, что и для полимера 2. Однако, температурная эволюция УФ спектров плёнки 3, а также плёнок 4-9, отражающая термохромные переходы, иная. При охлаждении в УФ спектре наряду с широкой полосой при  $\sim 300$  нм сначала появляется слабая узкая полоса III при 340 нм (см. напр. рис. IV.6 для  $[\text{HeptSiMe}]_n$ ). При дальнейшем охлаждении её интенсивность не растёт, но появляется быстро растущая полоса II с  $\lambda_{\text{max}}$  330 нм и полушириной  $\sim 2300$   $\text{cm}^{-1}$ , которая маскирует малоинтенсивную полосу III. Однако, процессы полностью обратимы; при охлаждении, когда интенсивность полосы II уменьшается, снова чётко выявляется слабая полоса III при 340 нм (см. напр. рис. IV.7 для  $[\text{DodecSiMe}]_n$ ).

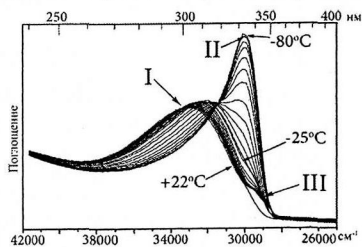


Рис. IV.6. Температурная эволюция УФ спектра  $[\text{HeptSiMe}]_n$

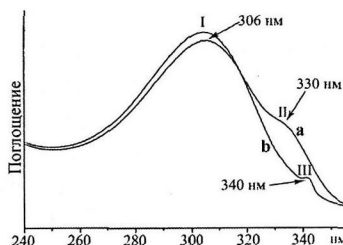


Рис. IV.7. УФ спектр плёнки  $[\text{DodecSiMe}]_n$  при самопроизвольном охлаждении от 30°C (a) до r.t. (b) в течение 4х часов

Таким образом, для полимеров 3-9 процессы, происходящие между  $T_c$  и  $T_g$ , включают широкую полосу I разупорядоченной формы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 300-310$  нм, небольшое количество формы III с  $\lambda_{\text{max}} \sim 340$  нм и полосу II с  $\lambda_{\text{max}} \sim 330$  нм. Важно отметить, что предыдущие авторы «не заметили» появления полосы III ни у одного из полимеров 3-9. Параметры наблюдаемых полос (Таблица 1) получены в результате разложения сложных контуров.

Таблица IV.1. Параметры полос, наблюдающихся в УФ спектрах «хромых» ПС 3-9.

|            | $\lambda_{\text{max}}$ , нм | $\Delta\nu_{1/2}$ , $\text{cm}^{-1}$ |
|------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Полоса I   | 300-310                     | 3500 – 4500                          |
| Полоса II  | 330                         | 2300 – 2500                          |
| Полоса III | 340                         | 850 – 1100                           |

и др. Согласно той же Таблице, полоса II соответствует спиральной конформации скелета макромолекул.

Температурные КР спектры.

Спектры КР полимера 1, зарегистрированные при 20 и  $-80^\circ\text{C}$  практически одинаковы, оба содержат слабые широкие полосы, с очевидностью принадлежащие разупорядоченной конформации цепи. Спектры КР 2 при r.t. и при низкой температуре различаются хотя и слабо,

Учитывая данные Сводной Таблицы на стр. 40, параметры малоинтенсивной УФ полосы III показывают, что она соответствует наиболее упорядоченным формам полимеров 3-9. Такие же параметры имеют полосы кристаллических фаз, содержащих плоскую *all-A* или *all-A/all-T* конформацию кремниевой цепи в таких ПС как  $[\text{R}_2\text{Si}]_n$  где  $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$



но характерным образом, всегда соответствующим переходу из разупорядоченной формы в спиральную, что было продемонстрировано выше (см. рис. II.15 и III.2.2). Однако изменения в спектрах КР 3-9 при охлаждении носят иной характер. На фоне широких

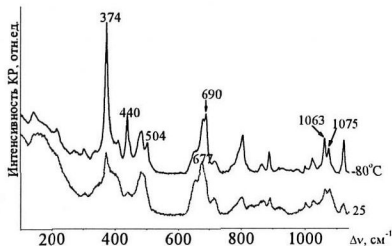
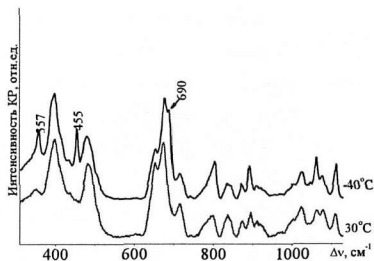


Рис. IV.8. Спектры КР  $[OctSiMe]_n$  при 30 и  $-40^\circ C$       Рис. IV.9. Спектры КР  $[DodecSiMe]_n$  при 25 и  $-80^\circ C$

полос в обл.  $400-700\text{ см}^{-1}$  появляются новые узкие линии (см. напр. рис. IV.8-9); все они имеют небольшую интенсивность и сходные частоты. Очевидно, что эти линии принадлежат резонансно усиленному спектру, их частоты близки к таковым для «all-A/all-T» конформаций. Ясно, что их появление связано с появлением модификации III (полоса 340 нм в УФ спектре) и со структурированием широкого РФА рефлекса. Таким образом, из совокупности РФА, УФ и КР данных следует, что в образцах 3-9 при низкой температуре в матрице разупорядоченного аморфного атактического полимера в результате случайных флуктуаций происходит зарождение небольшого количества нанокристаллических доменов с высокоупорядоченным скелетом макромолекул. Тот факт, что этим доменам соответствует именно УФ полоса III, несмотря на её малую интенсивность, следует из сопоставления УФ и КР спектров полимера 2. При охлаждении в его УФ спектре полоса III не появляется, и в спектре КР не происходит тех существенных изменений, которые наблюдаются для полимеров 3-9. Как сказано выше, полоса II  $\sim 330\text{ нм}$  можно предположительно приписать одной из спиральных конформаций макромолекул на основании УФ и КР данных (её спектр КР не усилен предрезонансом.)

Чтобы выяснить конформационное состояние алкильных заместителей, мы как и ранее, обратились к результатам для соответствующих мономеров типа  $Alk_2SiCl_2$ . Сравнение этих данных со спектрами полимеров 1-3 позволяет сделать однозначный вывод о неупорядоченности «хвостов» у последних. В спектрах полимеров 4-9 соотношение интенсивности линий КР при  $\sim 1060$  (транс звенья в алифатической цепи) и  $\sim 1080\text{ см}^{-1}$  (гаш звенья) при охлаждении в интервале между  $T_c$  и  $T_g$  несколько увеличивается (см. напр. рис. IV.9), по-видимому за счёт появления малой доли упорядоченных нано-доменов.

Несмотря на неточность определения  $T_c$ , всё же в исследованном ряду «хромых» полимеров прослеживается общая тенденция увеличения  $T_c$  с удлинением алкильного заместителя, тогда как в ряду симметрично замещённых полимеров типа  $[Alk_2Si]_n$  наблюдается обратная тенденция. Из этого факта уже следует (с учётом элементарных термодинамических рас-

суждений), что последние упорядочиваются при структурном переходе гораздо больше, чем «хромые».

#### V. Полисиланы с атомом кислорода в боковом заместителе.

ФП у изученных выше ПС часто не доходят до конца, будучи остановлены стеклованием. Как показали West et al. (1994) введение атома кислорода в линейную боковую алкильную цепь увеличивает гибкость полисилана, изменяя поляризуемость боковых групп, и таким образом внутри- и межмолекулярные взаимодействия, определяющие природу фазовых переходов, что в результате приводит к понижению  $T_g$ . Мы предположили, что ФП у таких полимеров может достигать завершения до достижения  $T_g$ , так что при низкой температуре полимеры будут существовать в одной, наиболее упорядоченной модификации, а не в виде замёрзшей смеси нескольких модификаций. Имея это в виду, мы исследовали температурную зависимость УФ и КР спектров трёх ПС с этоксипентильной группой, а именно:  $\{[(CH_2)_5OEt]_2Si\}_n$  (**1**),  $\{^nHex[(CH_2)_5OEt]Si\}_n$  (**2**) и  $\{^nHept[(CH_2)_5OEt]Si\}_n$  (**3**).

В работах Веста опубликован синтез и данные ДСК, РФА и УФ спектров для полимера **2**. Данные РФА свидетельствуют о том, что полимер **2** при комнатной температуре существует в виде *hcm*, которой соответствует широкая УФ полоса при  $\sim 320$  нм. Данные ДСК указывают на наличие ФП первого рода при  $-21^\circ C$  ( $T_c$ ). Ниже  $T_c$  появляется новая УФ полоса при  $\sim 350$  нм.

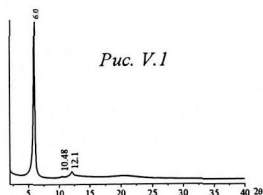


Рис. V.1

Нами получены данные РФА при  $20^\circ C$  для **1-3**, они соответствуют *hcm* мезофазе (пример для **1** дан на рис V.1) и детально изучена температурная зависимость УФ спектров плёнок **1-3**, выращенных из раствора, а также спектров КР твёрдых образцов. Эксперименты проводили при использовании медленного, охлаждения, в особенности вблизи  $T_c$ , поскольку изотермическая релаксация таких полимеров после изменения температуры в окрестности  $T_c$  требует не менее нескольких часов, что иллюстрирует рис. V.2 на примере полимера **3**. Более быстрое охлаждение искажает истинный процесс ФП.

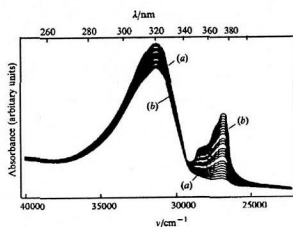


Рис. V.2. УФ спектр, отражающий процесс изотермической релаксации плёнки полимера (**3**) при  $-5^\circ C$  в течение 5 часов. а. исходный спектр; б. конечный.

Температурная эволюция УФ спектров плёнок полимеров **1-3** показывает, что при комнатной температуре все они характеризуются одинаковой УФ полосой *hcm* при  $\sim 320$  нм. При охлаждении появляется и растёт вторая более длинноволновая полоса, соответствующая более упорядоченной фазе, которая иногда состоит из нескольких пиков при  $\sim 350$ ,  $\sim 360$ , и  $\sim 375$  нм, подобных тем, что мы видели для полимеров  $[Hex_2Si]_n$  и  $[Dec_2Si]_n$ . Очевидно, что природа этих ФП и отнесение субмаксимумов такое же, как и данное в гл. III. Относительная интенсивность этих пиков также зависит от предыстории образца.

Из рис.V.3 видно, как «переигрывается» отношение интенсивностей компонент в про-

цессе ФП полимера **3**, который завершается при  $-50^{\circ}\text{C}$ . Дальнейшее охлаждение до  $-180^{\circ}\text{C}$  привело лишь к заметному синему сдвигу обоих пиков в сложной полосе, соответствующей упорядоченной фазе.

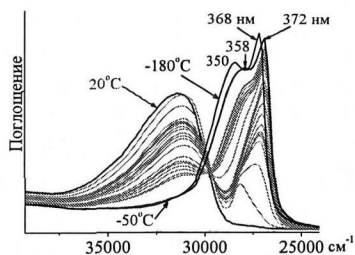


Рис. V.3. Температурная эволюция при охлаждении УФ спектра полимера  $\{^n\text{Hept}[(\text{CH}_2)_3\text{OEt}]\text{Si}\}_n$  (**3**), отражающая ФП

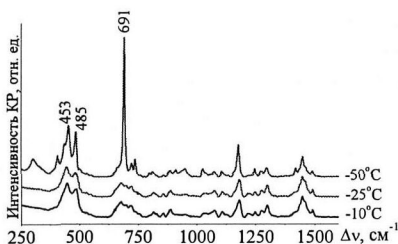


Рис. V.4. Температурная зависимость спектра КР полимера  $\{[(\text{CH}_2)_3\text{OEt}]\text{Si}\}_n$  (**1**)

Результаты изучения температурной зависимости спектров КР твёрдых образцов **1-3** одинаковы и демонстрируют ФП, проявляющийся в появлении и росте интенсивности узких предрезонансно-усиленных линий в обл.  $500$  и  $690\text{ см}^{-1}$ , присущих только «all-A/all-T» формам. Пример для полимера **1** дан на рис. V.4.

Таким образом, все три полимера, содержащие этоксипентильную боковую группу, претерпевают при охлаждении ТФП из *hct* в упорядоченную кристаллическую фазу, которая может содержать до трёх модификаций. Как мы и предполагали, отличие полимеров с атомом кислорода в «хвосте» состоит в том, что у них ФП типа упорядочения доходит до конца - неупорядоченная форма исчезает полностью до достижения  $T_g$ , что следует из исчезновения соответствующей УФ полосы I).

Рассмотрение всех изложенных выше результатов по спектрам полисилианов позволяет сделать важные обобщения, представленные ниже.

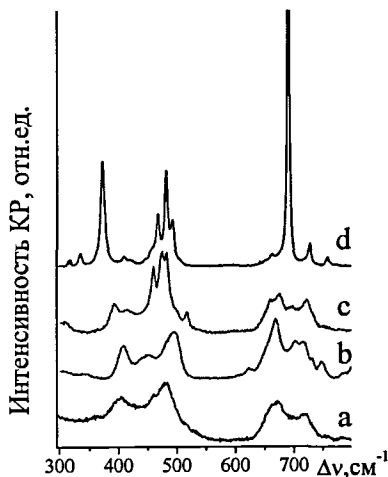
### Параметры полос поглощения в УФ спектрах и спектры КР (в области колебаний скелета) плёнок полисилианов, характеризующие их различные модификации

Суммируя все полученные данные по УФ спектрам ПС, можно заключить, что каждой из модификаций ПС может быть сопоставлена своя УФ полоса поглощения, характеризующаяся определённым набором параметров, мало зависящих от конкретного полимера. Значения положения полосы  $\lambda_{\text{max}}$  и её полуширины  $\Delta\nu_{1/2}$  несколько зависят от температуры. Пределы их изменения даны в Сводной Таблице.

Аналогично, каждой модификации ПС соответствует своя характерная картина спектра КР в области  $300\text{--}700\text{ см}^{-1}$  (см. Сводный Рисунок). Отметим, что эти спектры нельзя сравнивать между собой по интенсивности, так как они не отнормированы, смысл имеет лишь картина в целом. Эти данные позволяют идентифицировать обнаруженные модификации с помощью спектров.

**Сводная таблица**

| фазовое состояние полимера           | аморфн.   | аморфн.            | мезофаза                   | мезофаза                    | крист.                | крист.             | крист.           |
|--------------------------------------|-----------|--------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|------------------|
| конформация скелета                  | разупор.  | спираль            | разупор.                   | спираль<br><i>all-D</i>     | <i>AD</i> , <i>AD</i> | <i>all-A/all-T</i> | <i>all-A</i>     |
| $\lambda_{\text{max}}$ , нм          | 290-310   | 330                | 320-325                    | 310-320                     | 350                   | 340-352            | 358-380          |
| $\Delta\nu_{1/2}$ , см <sup>-1</sup> | 3500-5500 | 2300-2500          | 3500-4000                  | 2000-2600                   | 1500-2000             | 850-1200           | 800-1100         |
| контур                               | асимм.    | симм.              | асимм.                     | симм.                       | симм.                 | симм.              | симм.            |
| предрез. усиление в спектре КР       | нет       | нет                | нет                        | нет                         | нет                   | есть               | есть             |
| примеры ПС                           | «хромые»  | MePent<br>«хромые» | BuHex,<br>Dec <sub>2</sub> | BuHex,<br>Pent <sub>2</sub> | Dec <sub>2</sub>      | BuHex,<br>«хромые» | Hex <sub>2</sub> |



*Сводный рисунок, демонстрирующий область спектра КР, характерную для различных конформаций кремниевого скелета*

- a. разупорядоченный скелет;*
- b. спираль*
- c. конформация AD, AD*
- d. конформация all-A/all-T*

*Для удобства сопоставления, интенсивность предрезонансно-усиленного спектра d значительно уменьшена*

**VI. О  $\sigma$ -сопряжении у полидиалкилметалланов типа  $[^n\text{Alk}_2\text{M}]_n$ , M=Si, Ge, Sn и его проявлении в спектрах КР**

Наряду с полисиланами в последнее время синтезированы и изучаются высокомолекулярные полигерманы и полистаннаны типа  $[\text{R}_2\text{Ei}]_n$ . Эти три класса полимеров объединены общим названием «полиметалланы». Все они по своим свойствам напоминают не насыщенные углеводороды, а  $\pi$ -сопряженные полиены (см. стр.1). Для описания особенностей электронного строения полиметалланов привлекают понятие о  $\sigma$ -сопряжении, т.е. о делокализации  $\sigma$ -электронов вдоль цепи из атомов Ei. Это явление теоретически обосновано в превосходной статье Дьюара (1984). Автор проводит аналогию между двумя  $\text{sp}^3$  орбиталями атома C у парафинов и связью  $=\text{CH}-\text{CH}=$  у  $\pi$ -сопряженных полиенов (рис. VI.1), считая, что группа  $\text{CH}_2$  в молекулах парафинов играет такую же роль как группа  $=\text{CH}-\text{CH}=$  в молекулах линей-

ных сопряжённых полиенов.

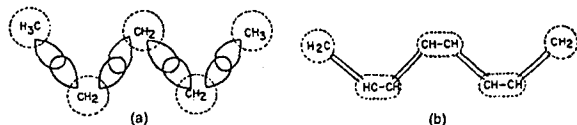


Рис. VI.1.  
Аналогия между  $\pi$ - и  $\sigma$ -сопряжением по Дьюару.

Дьюар обсуждал лишь соединения углерода, однако все его доводы в ещё большей мере справедливы для цепи из атомов Si, Ge и Sn, поскольку поляризуемость этих атомов много больше, чем у C. Следует отметить, что аналогичные идеи были высказаны задолго до этого в работе П.П.Шорыгина, О.М. Нефёдова и сотр. (1966 г.) на основе экспериментальных данных. Авторами был сделан вывод, намного опередивший своё время, а именно:

«Между соединениями с цепью  $\sigma$ -связей и полиенами в признаках взаимного влияния атомных групп нет особенно большой разницы. Степень связи между фрагментами цепи возрастает в ряду:  $\text{CR}_2 < \text{SiR}_2 < \text{GeR}_2 < \text{SnR}_2 < \text{CH}=\text{CH}$ ».

Как и  $\pi$ -сопряжение,  $\sigma$ -сопряжение зависит от геометрии молекулы. Согласно экспериментальным данным и квантово-химическим расчетам,  $\sigma$ -сопряжение максимально, если основная цепь имеет плоскую зигзагообразную *транс* (*all-A*) конформацию. Конформационная зависимость делокализации  $\sigma$ -электронов в линейных цепях олигосилов подробно теоретически исследована в недавней работе Банде и Михла (2009 г.) (см. рис VI.2, из которого следует, что для  $\omega = 180^\circ$ , т.е. для плоской *anti* (*trans*) конформации величина  $\beta_{vic}$  максимальна, тогда как в случае *syn* конформации ( $\omega = 0^\circ$  или  $360^\circ$ ) она отрицательна.

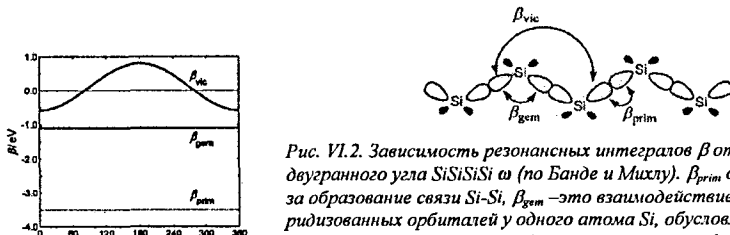


Рис. VI.2. Зависимость резонансных интегралов  $\beta$  от величины двугранного угла SiSiSiSi  $\omega$  (по Банде и Михлу).  $\beta_{prim}$  отвечает за образование связи Si-Si,  $\beta_{gem}$  – это взаимодействие двух гибридованных орбиталей у одного атома Si, обуславливающее делокализацию  $\sigma$ -электронов,  $\beta_{vic}$  определяет конформационную зависимость  $\sigma$ -сопряжения.

Однако, как показывает опыт (см. выше), реальная конформация главной цепи у данного образца полимера при данной температуре является результатом воздействия не только внутримолекулярных, но и межмолекулярных факторов, и молекулярного веса.

Нижe мы остановимся на особенностях спектров КР различных модификаций полиметалланов. Со времен работ М.В.Волькенштейна и П.П.Шорыгина хорошо известно, что интенсивность линий в спектрах КР является индикатором сопряжения. Впервые это было установлено для  $\pi$ -сопряженных систем ещё в 40х годах XX века. и позже было продемонстрировано на многочисленных примерах. В частности, было показано, что при удлинении полиеновой цепи на одно звено интенсивность линии КР, соответствующей валентному колебанию сопряжённых C=C связей, увеличивается на порядок. Шорыгиным и сотр. а позже и на

ми рассмотрены сходные, но менее слабые проявления  $\sigma$ - $\pi$  сопряжения в УФ и КР спектрах. VI.1. Проявление  $\sigma$ -сопряжения в спектрах КР до наших работ не было изучено. Нами были измерены в одинаковых условиях и, не вдаваясь на этом этапе в теорию, корректно сопоставлены спектры КР (а) высокомолекулярного полисилана  $[\text{Pr}_2\text{Si}]_n$ , который (см. гл. I), имеет при комнатной температуре *транс* (*all-A*) конформацию основной цепи, благоприятствующую максимальному  $\sigma$ -сопряжению, (б) этого же полимера при 250°C, когда его основная цепь разупорядочена и  $\sigma$ -сопряжение слабее, и (с) низкомолекулярного вещества того же состава, а именно, неплюского пятичленного цикла  $[\text{Pr}_2\text{Si}]_5$ , в молекуле которого условия для  $\sigma$ -сопряжения минимальны. Чтобы интенсивности в спектрах КР разных образцов были сопоставимы, они отнормированы по линиям в области 1400  $\text{cm}^{-1}$  (см. ниже). Рисунок VI.3 наглядно демонстрирует существенное

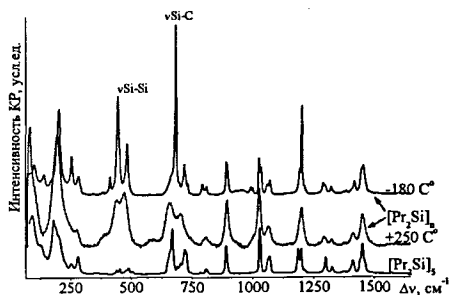


Рис. VI.3. Сравнение спектров КР твердых образцов высокомолекулярного полимера  $[\text{Pr}_2\text{Si}]_n$  зарегистрированных при  $-180^\circ\text{C}$  и  $250^\circ\text{C}$ , и неплюского пятичленного цикла того же состава  $[\text{Pr}_2\text{Si}]_5$ .

участием координат растяжения сопрягающихся связей. Аналогичный результат был получен и для полигерманов. Следовательно, результаты спектроскопии КР экспериментально подтверждают наличие  $\sigma$ -сопряжения в полиметалллановых цепях и его зависимость от конформации цепи.

## VI.2. Сравнение в ряду полидиалкилметалланов типа $[\text{R}_2\text{E}]_n$ , $\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ с одинаковыми R.

В нашем распоряжении имелись аналогичных полимеры  $[\text{Hex}_2\text{E}]_n$ , и  $[\text{Bu}_2\text{E}]_n$ ,  $\text{E}=\text{Si}$  (1),  $\text{Ge}$  (2),  $\text{Sn}$  (3), что дало нам возможность провести их сравнительное исследование. Результаты измерения температурной зависимости УФ и КР спектров образцов этих полимеров в виде плёнок в широком интервале подтвердили наличие у них фазовых переходов с близкими значениями  $T_c$ , не зависящими от E. Близость значений  $T_c$  у полисилана, полигермана и полистаннана, имеющих одинаковые алкильные заместители, показывает, что значение  $T_c$  определяется прежде всего межмолекулярными взаимодействиями боковых групп, а не природой элемента.

усиление линий, соответствующих валентным колебаниям связей Si-Si в обл. 400  $\text{cm}^{-1}$ , в спектрах обеих модификаций  $\sigma$ -сопряженного полимера по сравнению с циклом. Помимо этого, в спектре *all-A* конформации резко усилена также линия валентного колебания  $\nu^s(\text{Si-C})$ .

Таким образом, этот опыт показал, что  $\sigma$ -сопряжение проявляется в спектрах КР аналогично  $\pi$ -сопряжению, а именно, оно приводит к увеличению интенсивности линий, соответствующих симметричным нормальным модам с

На рис. VI.4 представлена эволюция спектра КР полидигексилсилана (1) при медленном нагревании образца от 35 до 45° С ( $\lambda_{\text{exc}}=514.5$  нм), отражающая ТФП. Выше  $T_c$ , где существует мезофаза *hct*, спектр, конечно, не «исчезает», как утверждали Раболт и сотр, просто он намного менее интенсивен и в области колебаний скелета состоит из широких слабых полос. Проявление ФП аналогичной природы в спектре КР соответствующего полигермана 2 видно из рис.

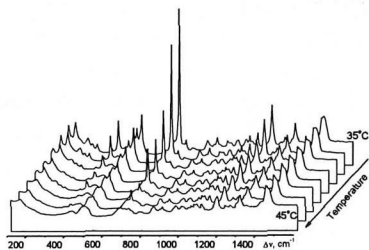


Рис. VI.4. Температурная эволюция спектра КР плёнки полидигексилсилана.

полигермана 2 при r.t. подтверждается рентгеноструктурными данными (РФА и EXAFS), приведенными на рис. VI.6.

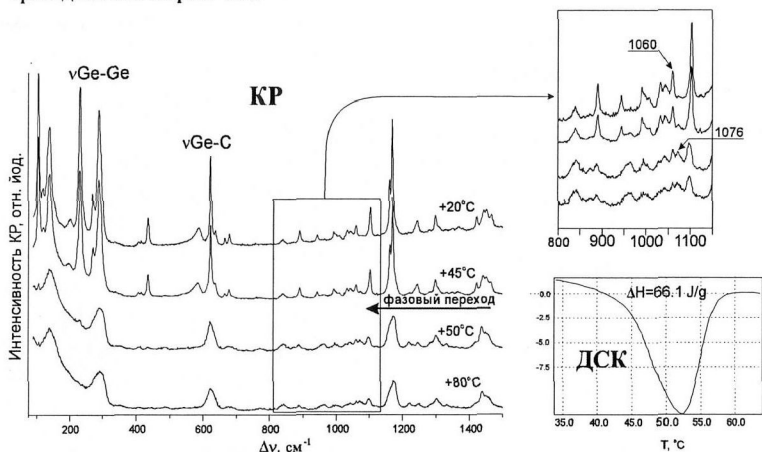


Рис. VI.5. Проявление ФП у  $[^n\text{Hex}_2\text{Ge}]_n$  в спектре КР и на кривой ДСК.

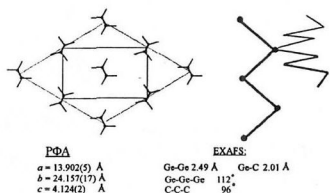


Рис. VI.6. Данные РФА и EXAFS для низкотемпературной модификации полигермана  $[^n\text{Hex}_2\text{Ge}]_n$

Как для полисилана 1, так и для полигермана 2 фазовый переход в кристаллическое состояние с *all-A* конформацией основной цепи проявляется в спектре КР как увеличение интенсивности линий, относящихся к колебаниям с участием валентных координат  $\nu(\text{El-El})$  и  $\nu(\text{El-C})$ . Однако, в отличие от этого, как видно из рис. VI.7, у аналогичного полистаннана 3 при переходе в упорядоченную фазу усиливаются только линии КР, соответствующие  $\nu(\text{Sn-Sn})$ , и разница между спектрами до и после ФП не

столь разительна, как для соответствующих полисилана и полигермана.

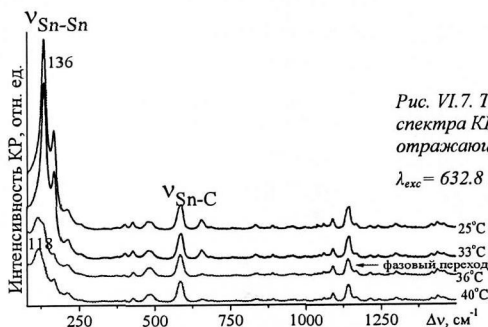


Рис. VI.7. Температурная эволюция спектра КР полстаннана  $[\text{Hex}_2\text{Sn}]_n$  отражающая фазовый переход.

$\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ нм}$ .

### VI.3. О предрезонансном усилении в спектрах КР полиметалланов

Рабольт и др. (1991) впервые обратили внимание на увеличение интенсивности линий в спектрах КР кристаллических модификаций полисилана  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  и полигермана  $[\text{Hex}_2\text{Ge}]_n$  с плоской *транс* конформацией главной цепи по сравнению со спектрами менее упорядоченных модификаций. Наиболее усиленной в спектре КР полисилана оказалась линия колебания  $\nu^s(\text{Si-C})$  при  $690 \text{ см}^{-1}$ , «возгорание» которой впоследствии стали использовать как диагностическое для идентификации плоской *транс* конформации скелета у полисиланов с алкильными заместителями длинее, чем  $\text{C}_3$ .

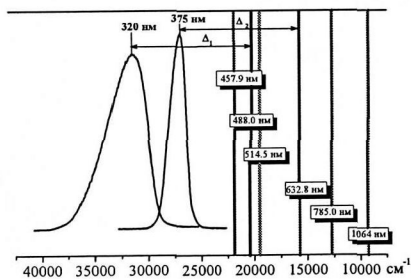


Рис. VI.8. Относительное расположение полос поглощения в УФ спектре  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  (375 нм и 320 нм) и линий лазера, используемых для возбуждения спектра КР (в шкале частот).

удалением от возбуждающей линии лазера  $\nu$ , ведущим к «разрушению предрезонансных условий». Насколько нам известно, эта точка зрения никогда не подвергалась сомнению в дальнейших работах. Между тем, в работах Шорыгина показано, что предрезонансный эффект начинает сказываться уже при значениях разности  $(\nu_e - \nu) \approx 40\,000 \text{ см}^{-1}$  и, естественно, он должен усиливаться при меньших значениях. Относительное расположение УФ полос поглощения двух модификаций полимера  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  и возбуждающих линий лазера приведено на рис. VI.8. Разность  $(\nu_e - \nu)$  для *hct* модификации полимера  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  с её УФ полосой  $\sim 320$



ним при возбуждении спектра КР линией 514.5 нм равна  $\sim 11\,800\text{ см}^{-1}$ , что вполне удовлетворяет предрезонансным условиям, однако спектр КР этой модификации не усилен. Этот факт побудил нас детально исследовать зависимость интенсивностей в спектре КР от возбуждающей линии на примерах различных модификаций полиметалланов, чтобы глубже понять физические основы явления предрезонанса.

Как показано в Гл. I, полимер  $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$  имеет в УФ спектре полосу с  $\lambda_{\text{max}}$  342 нм и плоскую *транс* конформацию скелета. Измеренная нами зависимость спектра КР  $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$  от длины волны возбуждающей линии лазера дана на рис. VI.9а. Видно, что приближение к резонансу, т.е. замена возбуждающей от 1064 нм до 458 нм, приводит к значительному росту интенсивности ряда линий, в частности, соответствующих колебаниям  $\nu^s(\text{Si-Si})$  и  $\nu^s(\text{Si-C})$  и к увеличению соотношения интенсивностей этих линий  $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si-Si}}$ , что свидетельствует о предрезонансном характере спектра КР.

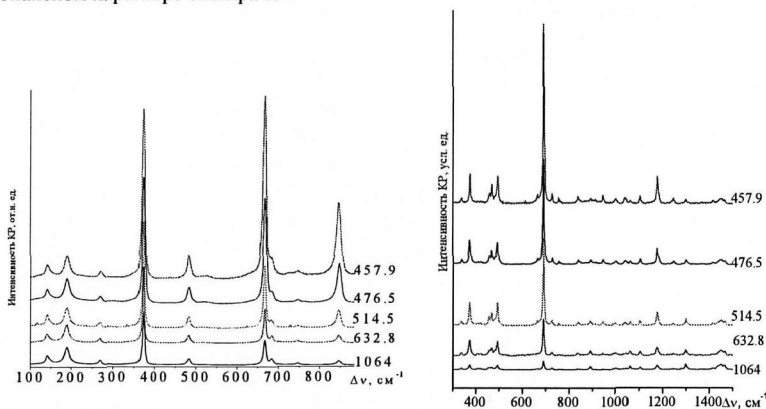


Рис. VI.9. Зависимость спектров КР кристаллических *транс* модификаций полимеров  $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$  (а) и  $[\text{ⁿHex}_2\text{Si}]_n$  (б) от длины волны возбуждающей линии лазера.

Это неудивительно, поскольку разность между значением частоты  $\nu_e$  в УФ спектре  $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$  и частотами возбуждающих линий лазера лежит в интервале  $8\,000\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$ , т.е. в области предрезонанса, по Шорыгину ( $<40\,000\text{ см}^{-1}$ ). При измерении аналогичной частотной зависимости спектра КР упорядоченной модификации  $[\text{ⁿHex}_2\text{Si}]_n$  (рис. VI.9б) мы применили тот же набор возбуждающих линий, более широкий, чем использованный Раболтом. Действительно, при приближении к резонансу в спектре КР наблюдается значительный рост интенсивности некоторых линий, особенно линии  $\nu^s(\text{Si-C})$  при  $690\text{ см}^{-1}$  по отношению к линиям в обл.  $1450\text{ см}^{-1}$ . В то же время, спектр КР *hct* модификации  $[\text{ⁿHex}_2\text{Si}]_n$  с разупорядоченным скелетом (отнормированный также на полосу  $1450\text{ см}^{-1}$ ) практически не зависит от возбуждающей (рис. VI.10), хотя разность  $(\nu_e - \nu)$  для спектра КР *hct* модификации этого полимера, возбуждённого синей линией 457.9 нм, составляет всего  $\sim 9\,400\text{ см}^{-1}$ , т.е. с очевидностью находится в «предрезонансной» области.

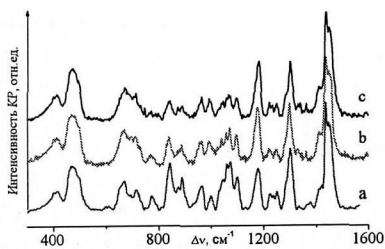


Рис. VI.10. Спектр КР высокотемпературной ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) разупорядоченной *hct* модификации полимера  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  при различном возбуждении: (a) 1064 нм, (b) 514.5 нм (c) 458 нм.

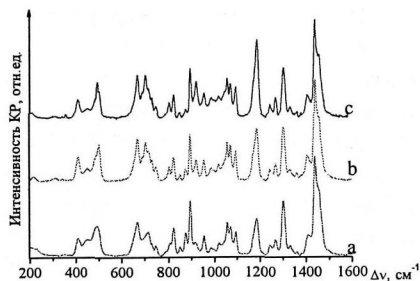


Рис. VI.11. Спектр КР образца высокомолекулярного полимера  $[\text{Pent}_2\text{Si}]_n$  (спиральная конформация скелета, *r.t.*) при возбуждении различными линиями лазера. (a) 1064 нм; (b) 514.5 нм; (c) 476.5 нм.

Совокупность наших результатов показывает, что спектр КР спиральной конформации ПС также не усиливается за счёт предрезонанса, как и спектр разупорядоченного скелета. Это иллюстрирует рис. VI.11 на примере образца высокомолекулярного полимера  $[\text{Pent}_2\text{Si}]_n$ .

Что касается полистаннана **3**, то зависимость спектра КР его кристаллической *all-A* модификации от длины волны возбуждающей линии выглядит несколько по-другому (рис. VI.12), чем для **1** и **2**. Этой модификации соответствует УФ полоса при 425 нм. При приближении к резонансу в спектре КР резко усиливаются лишь линии, соответствующие валентным колебаниям  $\nu(\text{Sn-Sn})$  в обл. 100-200  $\text{см}^{-1}$ . Никакого «возгорания» линии  $\nu(\text{Sn-C})$  не наблюдается.

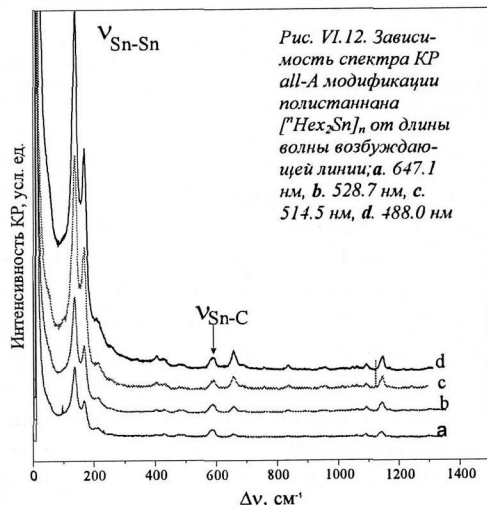


Рис. VI.12. Зависимость спектра КР *all-A* модификации полистаннана  $[\text{Hex}_2\text{Sn}]_n$  от длины волны возбуждающей линии: а. 647.1 нм, б. 528.7 нм, в. 514.5 нм, д. 488.0 нм

Таким образом, из результатов изучения спектров КР полиметалланов  $[\text{R}_2\text{EI}]_n$ , где  $\text{EI}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  и полисила-нов типа  $[\text{RR}'\text{Si}]_n$  следует важный вывод, что только спектр КР кристаллических модификаций полимеров, имеющих плоскую *транс* (*all-A*) или близкие к ней «*all-T/all-A*» конформации главной цепи, усилен за счёт предрезонанса. Спектр КР мезоморфных и аморфных модификаций с неупорядоченным, спиральным, либо  $AD_+AD_-$  скелетом не обнаруживает такого усиления, несмотря на достаточную близость УФ полос, соответствующих этим модификациям, к возбуждающей линии лазера.

Из экспериментальных результатов, приведенных в данном разделе, следует, что:

1. В спектрах КР  $\sigma$ -сопряжение проявляется качественно так же, как  $\pi$ -сопряжение, а именно, оно приводит к увеличению интенсивности линий, соответствующих симметричным валентным колебаниям связей, участвующих в сопряжении.

2. Для кристаллических *all-A* и «*all-A/all-T*» модификаций полиметалланов предрезонансные условия в спектрах КР «работают» и тогда, когда величина  $(\nu_e - \nu)$  достигает  $\sim 17\ 300\ \text{см}^{-1}$  (см. случай спектра КР *all-A* модификации  $[\text{Hex}_2\text{Si}]_n$  при возбуждении линией 1064 нм). Для всех остальных известных на сегодня менее упорядоченных модификаций полиметалланов предрезонансное усиление спектров КР не наблюдается, несмотря на то, что в этих случаях величина  $(\nu_e - \nu)$  может быть очень мала и доходить у полисиланов значения  $\sim 9\ 100\ \text{см}^{-1}$ , а у полистаннанов даже до  $\sim 7\ 000\ \text{см}^{-1}$ . Отсюда вытекает важное заключение общего характера: близость положения длинноволновой полосы электронного поглощения вещества  $\nu_e$  к возбуждающей линии лазера  $\nu$  является необходимым, но не достаточным условием реализации механизма предрезонансного усиления спектра КР. Такого рода экспериментальные данные получены впервые. Однако, они хорошо согласуются с полуклассической трактовкой интенсивности в спектрах КР, предложенной П.П. Шорыгиным в развитие теории поляризуемости Плачека. В простейшем варианте этого приближения каждая компонента производной поляризуемости  $\alpha$  по данной нормальной колебательной координате  $Q_i$ ,  $(\partial\alpha_\sigma/\partial Q_i)_0$ , определяющая интенсивность КР  $i$ -той нормальной моды, задаётся уравнением (1) (суммирование по всем возбуждённым электронным состояниям  $e$ ).

$$\left(\frac{\partial\alpha_\sigma}{\partial Q_i}\right)_0 = \text{const} \sum_e \left[ \frac{\nu_e}{\nu_e^2 - \nu^2} \frac{\partial}{\partial Q_i} (M_\sigma)_{0e}^2 - \frac{\nu_e^2 + \nu^2}{(\nu_e^2 - \nu^2)^2} (M_\sigma)_{0e}^2 \frac{\partial \nu_e}{\partial Q_i} \right], \quad (1)$$

где  $\sigma$  – индексы декартовых координат,  $\nu_e$  – частота электронного перехода  $0 \rightarrow e$ ;

$\nu$  – частота возбуждающей линии,  $(M_\sigma)_{0e}$  – матричный элемент дипольного момента электронного перехода  $0 \rightarrow e$ .

Как показывает опыт, наибольший вклад в интенсивность КР вносит второй член формулы (1), в котором резонансный знаменатель возведён в квадрат. Несмотря на то, что в ф-ле (1) формально имеется суммирование по всем уровням электронного возбуждения, в условиях предрезонанса для каждой нормальной моды начинает преобладать единственный возбуждённый уровень  $\nu_e^*$ , наиболее «актуальный» (термин Шорыгина), т.е. вносящий максимальный вклад в интенсивность КР данной нормальной моды. Естественно, что когда частота возбуждающей линии  $\nu$  приближается к частоте  $\nu_e^*$ , в принципе должно иметь место предрезонансное усиление спектра. Шорыгин определяет предрезонансную область как

$$40\ 000 > (\nu_e - \nu) > 5\ 000\ \text{см}^{-1}.$$

Однако, второй член ф-лы (1) содержит и производную  $\partial\nu_e/\partial Q_i$ , физический смысл которой и её важная роль были вскрыты также Шорыгиным и сотр. Очевидно, что необходимым условием осуществления механизма предрезонансного усиления является ненулевое значение этой производной, которая связана с искажением геометрии молекулы в возбуждённом состоянии, а именно, со сдвигом потенциальной кривой «актуального» возбуждённо-

го электронного уровня относительно основного, а также формой верхней потенциальной кривой. Таким образом, производная  $\partial\nu/\partial Q$ , отражает специфику электронной структуры данной молекулы. Если эта производная близка к нулю, то она может свести на нет эффект резонансного знаменателя. Вероятно, именно такая ситуация реализуется в случае тех конформаций полиметаллановой цепи, спектры КР которых не проявляют предрезонансного эффекта, несмотря на близость  $\nu_e$  к  $\nu$ . По-видимому, наши результаты являются первым экспериментальным подтверждением справедливости полуклассической модели Шорыгина, отражающейся в ф-ле (1). Следует также подчеркнуть, что, согласно теории Шорыгина, при приближении к резонансу должна увеличиваться интенсивность лишь тех линий, которые относятся к симметричным нормальным модам, локализованным в той части молекулы, которая включает хромофор, обуславливающий данный электронный переход  $\nu_e^*$ . Хорошо известно, что самая длинноволновая полоса в спектрах электронного поглощения полидиалкилметалланов соответствует  $\sigma-\sigma^*$  переходам, локализованным в сопряжённой полиметаллановой цепи. Таким образом, при приближении к резонансу мы должны наблюдать в спектрах КР усиление линий, принадлежащих в основном валентным колебаниям связей  $\nu^s(EI-EI)$ . В то же время, интенсивность линий КР, относящихся к модам, не затрагивающим атомы EI, но соответствующих внутренним колебаниям алкильных групп, не должна реагировать на изменение возбуждающей линии в видимом и ИК диапазоне. Для интенсивности этих линий «актуальны» электронные переходы, локализованные в связях C-C и C-H, частоты которых расположены в далёком ультрафиолете (100-160 нм). Именно поэтому, чтобы исключить влияние множителя  $\omega^4$  закона рассеяния, мы нормируем спектры КР, полученные от разных возбуждающих линий, уравнивая интенсивности линий в обл.  $1450\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют деформациям  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп.

Однако при приближении к резонансу в спектрах КР изученных полисиланов и полигерманов усиливаются не только линии, соответствующие колебаниям  $\nu(EI-EI)$ , но и  $\nu(EI-C)$ , тогда как у полистаннанов – только линии  $\nu(\text{Sn-Sn})$ . Причина этого может быть двойкой – механической и/или электронной. Во-первых, как показывают расчеты частот и форм нормальных колебаний, координаты растяжения связей EI-EI и EI-C смешаны по форме, т.е. координата  $\nu(EI-EI)$  вносит значительный вклад в оба этих нормальных колебания, чем может объясняться рост интенсивности обеих линий. Во-вторых, не исключено участие  $\sigma^*$  орбиталей связей EI-C в LUMO сопряженного полимера. Не следует забывать и о способности  $\sigma$ -связей EI-C участвовать в  $\sigma$ -сопряжении. У полистаннанов в силу большей массы атома Sn и большей длины связей Sn-Sn эти эффекты выражены слабее. Однако, вопрос о том, почему в спектрах КР *all-A* модификаций полисиланов линия  $\nu^s(\text{Si-C})$  «возгорает» столь резко, гораздо сильнее, чем линия  $\nu^s(\text{Si-Si})$  требует дальнейших исследований.

## Выводы

1. Разработан методический комплексный подход, позволяющий устанавливать строение главной цепи и боковых групп поли(ди-н-алкилметалланов), а также идентифицировать и исследовать их фазовые переходы, состоящий в совместном применении температурных

методов оптической (УФ, КР, ИК) спектроскопии и РФА к исследованию одного и того же образца полимера, что даёт возможность получать строго сравнимые результаты, исключаящие неоднозначность трактовок. На этой основе проведено систематическое сравнительное исследование более 50 элементоорганических полимеров - поли(ди-н-алкилсиланов) (ПС) типа  $[\text{R}_2\text{Si}]_n$  и  $[\text{R}'\text{R}''\text{Si}]_n$  с R, R' содержащими от одного до 12 атомов углерода, а также поли(диалкилметалланов) типа  $[\text{R}_2\text{M}]_n$ , M=Ge, Sn. Установлено их строение и обнаружены фазовые переходы.

2. На основании анализа обширного экспериментального материала показано, что каждой из изученных модификаций ПС может быть сопоставлена определённая полоса поглощения в УФ спектре, характеризующаяся своим определённым набором параметров ( $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  и контур), и определённая картина в области 300-800  $\text{cm}^{-1}$  спектра КР, которые мало зависят от вида конкретного полимера. Данный результат можно использовать в аналитических целях.

3. Разработан подход к определению степени упорядочения бокового алкильного заместителя у полидиалкилсиланов на основе изучения температурной зависимости колебательных спектров мономерных силанов с теми же алкильными группами.

4. На основании данных оптической спектроскопии показано, что кремниевый скелет макромолекул первых трёх членов гомологического ряда  $[\text{R}_2\text{Si}]_n$  при R= Me, Et и n-Pr при r.t. представляет собой плоскую зигзагообразную *транс (all-A)* цепочку, что подтверждается результатами РФА. Этот вывод позволил отвергнуть бытовавшую ранее точку зрения, что только алкильный заместитель от н-гексила и длинее заставляет кремниевый скелет принять плоскую *all-A* конформацию. При нагревании до  $\sim 200^\circ\text{C}$  у полисиланов с R = Et и n-Pr происходит термохромный фазовый переход (ФП) первого рода в мезоморфное состояние. Кроме того, полидиэтилсилан при  $\sim 35^\circ\text{C}$  претерпевает оригинальный структурный переход, при котором «размораживается» поворотная изомерия вокруг связей Si-C.

5. Симметрично замещённые полимеры  $[\text{R}_2\text{Si}]_n$ , начиная с R=Hex и далее претерпевают при  $T_c \sim 45-55^\circ\text{C}$  термохромный ФП типа упорядочения из мезоморфного состояния с неупорядоченной главной цепью и разупорядоченными боковыми группами в кристаллическое состояние с плоской *all-A* конформацией главной цепи и частично упорядоченными боковыми группами. Этот ФП происходит не скачком, но занимает некоторый температурный интервал, величина которого зависит от скорости изменения температуры, в ходе его могут появляться модификации, промежуточные по степени упорядочения.

6. На примере многих ПС продемонстрировано явление конформационного полиморфизма. Их ФП имеют сложную природу: в интервале между  $T_c$  и  $T_g$  в образцах этих полимеров могут одновременно сосуществовать несколько модификаций, различающихся конформацией кремниевой цепи, которая определяет степень  $\sigma$ -сопряжения и, следовательно, оптоэлектронные и электрофизические свойства. Относительная доля каждой модификации не является однозначной функцией температуры, но зависит от молекулярного веса, способа приготовления образца и его термической предыстории. Всё это необходимо учитывать при создании высокотехнологичных устройств на основе полисиланов.

7. На примере полиметалланов типа  $[\text{Bu}_2\text{Ei}]_n$  и  $[\text{Hex}_2\text{Ei}]_n$  проведено сравнение строения и

фазового поведения в ряду  $\text{Et-Si, Ge, Sn}$ . Одинаковая природа ФП и близость значений их  $T_g$  у каждого типа свидетельствуют, что последние определяются межмолекулярными взаимодействиями алкильных групп и не зависят от природы Et.

8. Методами ДСК, УФ, КР и РФА изучено температурное поведение аморфных полимеров типа  $[\text{AlkSiMe}]_n$ ,  $\text{Alk}=\text{Bu-Dodec}$  с заместителями сильно различающейся длины. При охлаждении полимеры с R длинее Pent претерпевают оригинальный термохромный структурный переход в пределах аморфной фазы, включающий образование в аморфной матрице малой доли нанокристаллических упорядоченных доменов за счёт статистических флуктуаций.

9. Показано, что три типа упорядочения у гребнеобразных полисиланов, а именно: изменение фазового состояния, упорядочение главной цепи и упорядочение боковых алкильных групп, не обязательно взаимосвязаны. Термохромизм не обязательно включает кристаллизацию полимера и упорядочение боковых цепей.

10. На примере полиметалланов впервые показано, что  $\sigma$ -сопряжение проявляется в спектрах КР аналогично  $\pi$ -сопряжению, а именно, оно приводит к резкому предрезонансному увеличению интенсивности линий, соответствующих нормальным модам с участием сопрягающихся связей. Впервые обнаружено, что близость положения полосы поглощения в электронном спектре вещества к положению линии, возбуждающей спектр КР, является необходимым, но не достаточным условием предрезонансного усиления спектра КР. Этот нетривиальный вывод является первым экспериментальным подтверждением справедливости полуклассической теории интенсивности КР, предложенной П.П. Шорыгиним.

11. Среди всех изученных модификаций ПС выявлена лишь одна, спектр КР которой резко усилен за счёт предрезонанса. Это кристаллическая модификация с плоской *all-A* или близкой к ней *all-A/all-T* конформацией скелета. Особенно выделяется в таком спектре узкая интенсивная линия колебания  $\nu^s(\text{Si-C})$  с частотой  $\sim 690 \text{ см}^{-1}$ , которую можно рассматривать как диагностическую для данного полиморфа.

#### Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

##### Статьи в журналах и сборниках

1. Лейтес Л.А., Дементьев В.В., Букалов С.С., Ядрицева Т.С., Фрунзе Т.М. (1989) Особенности строения полидиметил- и полидиэтил-силанов по данным колебательной спектроскопии // Изв. Акад. наук СССР, сер. хим. №12, 2869.
2. Leites L.A., Bukalov S.S., Yadritseva T.S., Mochov M.K., Antipova B.A., Frunze T.M., Dement'ev V.V. (1992) *Vibrational and electronic spectra and the structure of crystalline poly(dimethylsilane)* // *Macromolecules* 25, 2991-2993.
3. Лейтес Л.А., Ядрицева Т.С., Букалов С.С., Фрунзе Т.М., Антипова Б.А., Дементьев В.В. (1992) Синтез, структура и конформации боковых цепей полидиэтилсилана по данным колебательных и электронных спектров // Высокомолекул. Соед. А 34, 104-111.
4. Букалов С.С., Лейтес Л.А., Антипова Б.А., Дементьев В.В. (1994) Конформационное равновесие в пластической фазе додекаметилциклогекса-силана  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  по данным спектроскопии КР // Изв. Акад. наук СССР, сер. хим. №1, 63-64.
5. S.S.Bukalov, L.A.Leites, V.A.Morozov, R.West, R. Menescal (1994) *Raman spectra of poly[di-n-propylsilylenes] and  $\sigma$ -conjugation* // *Mendeleev Commun.* 41-43.
6. L.A.Leites, S.S.Bukalov, R.West, T.Asuke (1994) *Intramolecular ordering stopped by glassification. A UV and Raman study of poly(n-Bu-n-Hexylsilylene) phase transitions* // *Mendeleev*

Commun. 205-206.

7. R.Menescal, J.Eveland, R.West, L.A. Leites, S.S. Bukalov, T.S. Yadritseva, M.Blazso (1994) *Poly(di-n-propylsilylene) and poly(diethylsilylene-co-di-n-propylsilylene): solid state structure and phase transitions* // *Macromolecules* **27**, 5885-5892.
8. Поляков Ю.П., Гусельников Л.Е., Ядрицева Т.С., Букалов С.С., Лейтес Л.А. (1995) *Полиэтилендисиланы: синтез, колебательные спектры и строение* // *Высокомолекулярное Соединение* **А**, **37**, 955-958.
9. Лейтес Л.А., Букалов С.С., Герасимов М.В., Дубовик И.И., Папков В.С. (1996) *Фазовый переход в кристаллическом полидиэтилсилане, «размораживающий» конформационную изомерию в этильных заместителях* // *Высокомолекулярное Соединение* **Б**, **38**, 924-928.
10. S.S.Bukalov, L.A.Leites, R.West, T.Asuke (1996) *A detailed UV and Raman study of poly(n-butyl-n-hexylsilylene) phase transitions* // *Macromolecules* **29**, 907-912.
11. S.S.Bukalov, M.V.Tepitsky, L.A.Leites, C.-H.Yuan, R.West (1996) *Complex thermochromic phase transitions in three polydialkylsilanes with an oxygen atom in the side chain* // *Mendeleev Commun.* 135-137.
12. Лейтес Л.А., Букалов С.С., Виноградова Л.Е., Вест Р., Юань Ч.-Х. (1997) *Исследование поворотной изомерии в молекулах диалкилдиалор-силанов  $Cl_2SiR_2$  ( $R$  = "Bu", "Hex") методом температурной колебательной спектроскопии* // *Известия РАН, серия хим.* №2, 315-319.
13. Букалов С.С., Лейтес Л.А. (1998) *Фазовые переходы типа порядок-беспорядок в металлоорганических полимерах  $[R_2M]_n$ , основная цепь которых состоит из атомов Si, Ge, Sn* // в сб. «КР-70 лет исследований», Москва, изд. ФИАН, стр. 39-44.
14. Bukalov S.S., Leites L.A., Garbuzova I.A., Lee V.Ya., Baskir E.G., Egorov M.P., Nefedov O.M. (1999) *Vibrational and electronic spectra of tetrahedral molecules  $(Me_3M)_4M'$  ( $M=Si, Sn; M'=Si, Ge$ ) with heteronuclear  $M-M'$  bonds* // *J. Organomet. Chem.* **588**, 60-68.
15. Bukalov S.S., Leites L.A. (2000) *Raman study of order-disorder phase transitions in polydialkylmetallanes of the type  $[R_2M]_n$  – organometallic polymers with the main chain consisting entirely of either Si, or Ge, or Sn atoms* // *Proceedings of SPIE* **4069**, 2-9.
16. Bukalov S.S., Leites L.A., West R. (2001) *Thermochromism of polydi-n-hexylsilane in solution revisited* // *Macromolecules* **34**, 6003-6004.
17. Leites L.A., Bukalov S.S. (2001) *Raman intensity and conjugation with participation of ordinary  $\sigma$ -bonds* // *J. Raman Spectr.* **32**, 413-424.
18. Bukalov S.S., Leites L.A., Krylova I.V., Egorov M.P. (2001) *UV and Raman study of thermochromic phase transition in poly(di-n-hexylgermane)* // *J. Organomet. Chem.* **636**, 164-171.
19. Bukalov S.S., Leites L.A., Lu V., Tilley T.D. (2002) *Order-disorder phase transition in poly(di-n-butylstannane) observed by UV-vis and Raman spectroscopy* // *Macromolecules* **35**, 1757-1761.
20. Espada L., Pannell K.H., Papkov V.S., Leites L.A., Bukalov S.S., Suzdalev I., Tanaka M., Hayashi T. (2002) *Iodine-doped ferrocenylene-silylene and -germylene polymers* // *Organometallics* **21**, 3758-3761.
21. Букалов С.С., Теплицкий М.В., Гордеев Ю.Ю., Лейтес Л.А., Вест Р. (2003) *Изучение сложного термохромного фазового перехода типа порядок-беспорядок у поли(ди-*n*-децилсилана) методами температурной УФ и КР спектроскопии* // *Известия АН, серия хим.* № 5, 1010-1020.
22. Bukalov S.S., Leites L.A., Magdanurov G.I., West R. (2003) *Excitation dependence of Raman spectra of various polydialkylsilane conformations and  $\sigma$ -conjugation* // *J. Organomet. Chem.* **685**, 51-59.
23. Лейтес Л.А., Букалов С.С., Забула А.В., Любецкий Д.В., Крылова И.В., Егоров М.П. (2004) *Поворотная изомерия в молекулах алкилгерманов по данным спектроскопии КР и квантовой химии* // *Изв. РАН, серия хим.*, 34-44.
24. Лейтес Л.А., Букалов С.С. (2008) *Предрезонансное усиление в спектрах КР  $\sigma$ -сопряженных полидиалкилметалланов – перспективных линейных полимеров нового типа* // в сб.: «Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований», Горелик В.С. (ред.), изд.

ФИАН, Москва, гл. 10, стр. 510-535.

25. Bukalov S.S., Zubavichus J.V., Leites L.A., Koe J.R., West R. (2009) *UV, Raman and XRD study of polymorphism of polymethyl-n-propylsilane* // Polymer 50, 4845-4851.
26. Букалов С.С., Айсин Р.Р., Лейтес Л.А. (2010) *О конформации этильных групп в молекулах диэтилсиланов* // Изв. РАН, сер. хим., №7, 1352-1356.
27. Bukalov S.S., Leites L.A., West R. (2011) *Regularities and peculiarities of solid polydialkylsilane order-disorder transitions as studied by optical (UV, Raman and IR) spectroscopy* // Silicon 2, 235-245.

Тезисы докладов на Международных и Всероссийских научных конференциях

1. Лейтес Л.А., Букалов С.С., Ядрищева Т.С., Мохов М.К., Дементьев В.В., Фрунзе Т.М. (1989) *Конформация полисилановых цепей у кристаллических полимеров нового типа – поли(диметил)- и поли(диэтил)-силанов* // тезисы XII Всесоюзного совещания по применению спектроскопии в химии, Минск, стр. 90.
2. Leites L.A., Bukalov S.S., Yadrityeva T.S., Mochov M.K., Dement'ev V.V. (1990) *Vibrational and electronic spectra and structure of solid crystalline polydimethyl- and polydiethylsilanes* // Abstracts of IXth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Edinburgh, UK, p. 7.18.
3. Leites L.A., Bukalov S.S. (1993) *Capabilities of Raman spectroscopy in the study of the structure and order-disorder phenomena in polysilanes* // Abstracts of the Xth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Poznan, Poland, O-1 p.49.
4. Bukalov S., Leites L., Menescal R., West R., Lloyd E, Hudson B, (1993) *Manifestation of polysilane thermochromic phase transitions in Raman spectra as a consequence of the pre-resonant character of the latter* // Abstracts of the Xth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Poznan, Poland, P-82 p.204.
5. Bukalov S.S., Leites L.A. (1994) *Raman spectroscopy as a tool in the study of the structure and order-disorder phenomena in polysilanes* // Proceedings of the XIVth International Conference on Raman Spectroscopy, Hong-Kong, p.698.
6. L.A.Leites, S.S.Bukalov, R.West, R.Menescal (1994) *Raman intensity and  $\sigma$ -conjugation* // Proceedings of the XIVth International Conference on Raman Spectroscopy, Hong-Kong, p.986.
7. Leites L.A., Bukalov S.S. (1994) *Raman, IR and UV spectroscopy in the study of the structure and order-disorder phenomena in polydialkylsilanes* // Abstracts of the XIth European Symposium on Polymer Spectroscopy, Valladolid, Spain, P.67 p.109.
8. Букалов С.С., Лейтес Л.А. (1995) *Особенности протекания термохромных фазовых переходов у полидиалкилсиланов, по данным оптической (УФ, КР, ИК) спектроскопии* // тезисы конференции «Андреановские чтения», Москва, с.47.
9. Bukalov S.S., Leites L.A., West R., Asuke T. (1995) *A detailed UV and Raman study of poly(*t*-Bu<sup>1</sup>Hexsilane) phase transition* // Abstracts of the 28<sup>th</sup> Organosilicon Symposium, Florida, USA, P-12.
10. Bukalov S.S., Tepitsky M.V., Leites L.A., West R., Yuan C-H. (1995) *Complex thermochromic phase transitions of two polysilanes containing oxygen in the side chain* // Abstracts of the 28<sup>th</sup> Organosilicon Symposium, Florida, USA, P-13.
11. Li Hong, Yuan Chien-Hua, West R., Bukalov S.S., Leites L.A. (1995) *The Synthesis and Properties of Poly(ethyl-n-propylsilylene)* // Abstracts of the 28<sup>th</sup> Organosilicon Symposium, Florida, USA, P-67.
12. Tepitsky M.V., Bukalov S.S., Leites L.A., Yuan Chien-Hua, West R. (1996) *Raman and UV study of the nature of complex thermochromic phase transitions in polysilanes containing oxygen atom in the side alkyl chain* // Proceedings of the XVth International Conference on Raman Spectroscopy, Pittsburg, USA, p. 1000-1001.
13. Bukalov S.S., Leites L.A., Tilley T.D., Lu V. (1996) *Raman, UV and fluorescence study of thermochromic phase transitions in poly(dialkylstannane)s* // Proceedings of the XVth International Conference on Raman Spectroscopy, Pittsburg, USA, p. 992-993.



14. Bukalov S.S., Leites L.A., West R. (1996) *Peculiarities of the process of poly(dialkylsilane)s thermochromic phase transitions* // Abstracts of the XIth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Montpellier, France, OC-25.
15. Yuan C-H, West R., Teplitsky M.V., Bukalov S.S., Leites L.A. (1996) *Thermochromic structural transitions in amorphous polysilanes of the series [MeSiR]<sub>n</sub> (R from n-Bu to n-Dodecyl)* // Abstracts of the XIth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Montpellier, France, PA-77.
16. Teplitsky M.V., Bukalov S.S., Leites L.A., West R. (1998) *Raman and UV spectroscopy in the study of thermochromic phase transitions in  $\sigma$ -conjugated polydialkylsilanes* // Abstracts of the International conference "Organometallic Chemistry on the Eve of the 21<sup>st</sup> Century", Nizhni Novgorod, P-44.
17. Teplitsky M.V., Bukalov S.S., Leites L.A., West R. (1998) *Capabilities of high-sensitive Raman microprobe spectroscopy in the study of thermochromic phase transitions in polydialkylsilanes* // Abstracts of the 3rd International Symposium on Advanced Infrared and Raman Spectroscopy, Vienna, Austria, P-198 p. 225.
18. Bukalov S.S., Teplitsky M.V., Leites L.A., West R. (1998) *Pre-resonance Raman microprobe spectroscopy in the study of thermochromic phase transitions in  $\sigma$ -conjugated polydialkylsilanes* // Proceedings of the XVIth International Conference on Raman Spectroscopy, Cape Town, South Africa, p.794.
19. Bukalov S.S., Leites L.A., Papkov V.S., Espada L., Pannell K.H. (1999) *Raman, IR and UV-vis spectroscopic studies of I<sub>2</sub>-doped silylene-ferrocenylene polymers* // Abstracts of the 32d Organosilicon Symposium, Milwaukee, USA, P-65.
20. Leites L.A., Bukalov S.S. (1999) *Capabilities of modern Raman spectroscopy in the study of organosilicon, -germanium and -tin compounds of novel classes* // Abstracts of the XII International Symposium on Organosilicon Chemistry, Sendai, Japan, PA 22 p.82.
21. Bukalov S.S., Teplitsky M.V., Leites L.A., Koc J., Hong Li, West R. (1999) *High-sensitive Raman microprobe spectroscopy in the study of thermochromic phase transitions in some polydialkylsilanes* // Abstracts of the XII International Symposium on Organosilicon Chemistry, Sendai, Japan, P-130 p.209.
22. Bukalov S.S., Leites L.A., Avakyan V.G., Volkova V.V., Gusel'nikov L.E. (1999) *Experimental and theoretical vibrational study of 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disilacyclobutane* // Abstracts of the XII International Symposium on Organosilicon Chemistry, Sendai, Japan, P-113.
23. Теплицкий М.В., Букалов С.С., Лейтес Л.А., Вест Р. (1999) // Изучение термохромных фазовых переходов в  $\sigma$ -сопряжённых полидиалкилсиланах методами УФ и КР спектроскопии // тезисы конференции к 100-летию со дня рождения А.Н. Несмеянова «Металлоорганическая химия на рубеже XXI века», Москва, РУ-108 стр. 136.
24. Лейтес Л.А., Букалов С.С., Теплицкий М.В. (2000) *Полидиалкилсиланы – новый класс сопряжённых полимеров. Структура, фазовые переходы (по данным оптической спектроскопии)* // тезисы Всероссийской конференции «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение», Москва, ЛЮ.
25. Bukalov S.S., Leites L.A., West R., Krylova I.V., Egorov M.P., Nefedov O.M., Lu V., Tilley T.D. (2000) *Thermochromic phase transitions in poly(dialkylmetallanes) of the type [R<sub>2</sub>M]<sub>n</sub> with the main chain consisting entirely of either Si or Ge, or Sn atoms* // тезисы Международной конференции "Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия" (III Разуваевские чтения), Нижний Новгород, О-24.
26. Bukalov S.S., Leites L.A., West R. (2001) *Thermochromism of poly(di-n-hexylsilane) in solution revisited* // Abstracts of the 34<sup>th</sup> Organosilicon Symposium, USA, PS2-30.
27. Bukalov S.S. (2001) *Modern laser Raman microscopy in the study of organosilicon compounds* // Abstracts of the 34<sup>th</sup> Organosilicon Symposium, USA, B-9.
28. Bukalov S.S., Leites L.A., Krylova I.V., Egorov M.P., Lu V., Tilley T.D. (2001) *Comparative study of the nature of thermochromic order-disorder phase transitions in poly(di-n-hexylmetallanes), [Hex<sub>2</sub>M]<sub>n</sub>, M=Ge, Sn* // Abstracts of the Xth International Conference on Co-

- ordination and Organometallic Chemistry of Ge, Sn and Pb, Bordeaux, France OP2.
29. Lyubetsky D.V., Bukalov S.S., Leites L.A., West R., Krylova I.V., Egorov M.P. (2001) *Phase transition in poly(di-n-butylgermane) found by variable-temperature UV-vis and Raman spectroscopy* // Abstracts of the Xth International Conference on Coordination and Organometallic Chemistry of Ge, Sn and Pb, Bordeaux, France 2P11.
  30. Leites L.A., Bukalov S.S. (2002) *Preresonance Raman scattering as an effective tool for investigation of organometallic compounds of novel classes* // Proceedings of the XVIII International Conference on Raman Spectroscopy, Budapest, Hungary, Wiley, p.591.
  31. Лейтес Л.А., Букалов С.С. (2004) *Природа фазовых переходов у полиметалланов* // тезисы 3-ей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004», Москва, т. 1 стр. 189.
  32. Букалов С.С., Лейтес Л.А., Магдануров Г.И. (2004) *Интенсивность в спектрах КР полисиланов и  $\sigma$ -сопряжение* // тезисы 3-ей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004», Москва, т. 1 стр. 310.
  33. Bukalov S.S., Leites L.A., West R. (2007) *Classification and peculiarities of order-disorder transitions in polydialkylsilanes* // Abstracts of the 4<sup>th</sup> European Silicon Days, Bath, UK, p. 92.
  34. Bukalov S.S., Leites L.A., West R. (2008) *Classification of order-disorder phase transitions in polydialkylsilanes* // Abstracts of the International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, Nizhny Novgorod, P 15.
  35. Букалов С.С., Лейтес Л.А. (2009) *Природа фазовых переходов у  $\sigma$ -сопряжённых элементоорганических полимеров типа  $[RR'EI]_n$  ( $EI=Si, Ge, Sn$ ) – полидиалкилметалланов, по данным КР, УФ и ИК спектроскопии* // тезисы Всероссийской конференции «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений», посвящённой 110-летию со дня рождения акад. А.Н.Несмеянова, Москва, стр. 186.
  36. Bukalov S.S., Leites L.A., West R. (2010) *Optical spectroscopy (UV, Raman, IR) studies of the structure and phase transitions in poly(dialkylsilane)s* // Abstracts of the XI International Andrianov Conference "Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications", Moscow, 1-22.
  37. Букалов С.С., Лейтес Л.А. (2012) *Особенности протекания фазовых переходов типа упорядочения у линейных  $\sigma$ -сопряжённых полидиалкилсиланов типа  $[RR'Si]_n$* , тезисы Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров», Москва, ИНЭОС РАН, P-15.

Подписано в печать: 09.01.2013

Заказ № 8036 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)