

## СТРУКТУРА

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Л. А. Лейтес, Т. С. Ядрицева, С. С. Букалов,  
Т. М. Фрунзе, Б. А. Антипова, В. В. Дементьев

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИИ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ  
ПОЛИДИЭТИЛСИЛАНА ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ  
И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ**

Получены колебательный и УФ-спектры кристаллического полидиэтилсилана. На основании правил отбора, действующих в колебательном спектре, показано, что полимер имеет плоское *транс*-строение кремниевого скелета. При нагревании до 170° УФ-спектр практически не изменяется, однако в колебательном спектре выявляются характерные обратимые изменения, свидетельствующие о «размораживании» в твердом полимере поворотной изомерии вокруг связей Si—C в этильных заместителях. Эта трактовка подтверждена исследованиями температурной зависимости спектра комбинационного рассеяния диэтилдиоксилана в качестве модели.

Хорошо известно, что полидиалкилсиланы отличаются от других полимеров, не содержащих кратных связей или ароматических групп, например от полиалканов и полидиалкилсилоксанов, уникальным электронным строением [1, 2]. Это, в частности, проявляется в их электронных спектрах: линейная гомоатомная кремниевая цепь является хромофором с характеристической полосой поглощения в ближней УФ-области, положение максимума которой определяется длиной цепи, а для полимеров с длинными *n*-алкильными заместителями у атомов кремния (например, *n*-гексильными) также температурой и давлением [3, 4]. Термо- и пьезохромный эффекты предположительно связаны с изменением конформации кремниевой цепи [4]. Чтобы установить взаимосвязь между конформациями основной и боковых цепей и фазовым состоянием поли(ди-*n*-алкилсиланов), с одной стороны, и их поглощением в УФ-области — с другой, необходимо детально исследовать строение и свойства всех членов гомологического ряда  $[R_2Si]_n$ , где  $R = C_mH_{2m+1}$ , начиная с простейших членов ряда с  $m = 1$  и 2.

В предыдущей работе [5] методами колебательной и электронной спектроскопии показано, что кристаллический полидиметилсилан имеет при комнатной температуре плоскую зигзагообразную цепь конфигурации  $T_\infty$ , которая не изменяется при нагревании до 160°. При этом в УФ-спектре полидиметилсилана наблюдается полоса поглощения 342 нм. Термохромный эффект в изученном температурном интервале практически отсутствует [5—7]. Аналогичные результаты получены в работе [8].

Настоящая работа посвящена следующему члену ряда — полидиэтилсилану (ПДЭС)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Результаты, изложенные в данной статье, были доложены на IX Международном Симпозиуме по химии кремния [6], IV Советско-Германском Симпозиуме «Современные достижения в химии и физике полимеров» [9] и кратко опубликованы в работе [7].

**Синтез кристаллического полидиэтилсилана**  
 (Использовано 0,20 г-моля диэтилдихлорсилана и 0,44 г-ат щелочного металла)

Растворитель (мл)	Металл	Температура реакции, °C	Время, ч	Конверсия ДЭДХС, % (по ГЖХ)	ПДЭС		
					Выход, %	$T_{\text{пл}}$ , °C	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм (УФ-спектр)
ТГФ (40)	Na	65	48	10	—	—	—
ТГФ (40)	Li	20	24	49	1	—	—
Толуол (250)	Na	110	6	83	4	332	351
Декан (250)	Na	110	6	89	3	338	352
Декан (250)	Na	130—170	3	96	0	—	—
Толуол (40)	Na	110	6	83	25	340	353
Декан (40)	Na	130—170	3	98	21	340	352

\* В запаянном капилляре с разложением.

Подробно рассматривая синтез перэтилцикlosиланов взаимодействием диэтилдихлорсилана (ДЭДХС) с натрием в толуоле, Карлсон и Вест выделили нерастворимый продукт с выходом 4%, которому, исходя из аналогии с ПДМС, авторы приписали строение линейного полимера ПДЭС [10]. Вероятно, этот продукт не был подробно охарактеризован из-за очень малого выхода. Мы попытались оптимизировать условия синтеза кристаллического ПДЭС с целью увеличить его выход. Результаты синтезов ПДЭС приведены в таблице, из которой видно, что при взаимодействии ДЭДХС с натрием или литием в ТГФ полимер не образуется. В первом случае реакция не идет вообще, а во втором образуются только олигомеры. При проведении реакции ДЭДХС с натрием в толуоле или в декане, как и в работе [10], с выходом 3—4% был получен нерастворимый кристаллический полимер — ПДЭС, строение которого мы подтвердили методами ИК-, УФ-спектроскопии и элементным анализом. Исходя из предположения, что данная реакция является диффузионно контролируемой [11], можно было полагать, что состав продуктов должен существенно зависеть от соотношения растворителя (толуола или декана), с одной стороны, и реагентов (ДЭДХС и натрия) с другой. Действительно, уменьшив разбавление реакционного раствора, т. е. повысив текущую концентрацию реагентов, нам удалось увеличить выход кристаллического ПДЭС до 20—25% (таблица).

Кристалличность полученных нерастворимых порошкообразных образцов ПДЭС установлена с помощью дифрактометрических измерений методом WAXD; образцы не имели аморфных гало [12]. В этой же работе опубликованы данные о фазовых превращениях ПДЭС, полученные методами рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

О конформациях гомоатомной кремниевой цепи и боковых органических заместителей ПДЭС мы судили по колебательному и электронному спектрам.

Колебательный спектр ПДЭС ранее был неизвестен. В работе [10] приведены КР- и ИК-спектры циклических олигомерных  $[\text{Et}_2\text{Si}]_n$  при  $n = 4-8$  в области ниже 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Полученные КР- и ИК-спектры ПДЭС приведены на рис. 1.

Рассматривая правила отбора, действующие в КР- и ИК-спектрах, можно видеть, что как и в случае ПДМС [5], для колебаний скелета  $[\text{SiC}_2]_n$  соблюдается альтернативный запрет. В частности, оба валентных колебания  $\nu(\text{Si}-\text{Si})$  структурной единицы  $[\text{Et}_2\text{Si}]_2$  (линии КР с частотами 396 и 473  $\text{cm}^{-1}$ ) не проявляются в ИК-спектре. Это однозначно указывает на плоскую транс-конформацию цепи (эффективная симметрия элементарного звена —  $D_{2h}$ ).

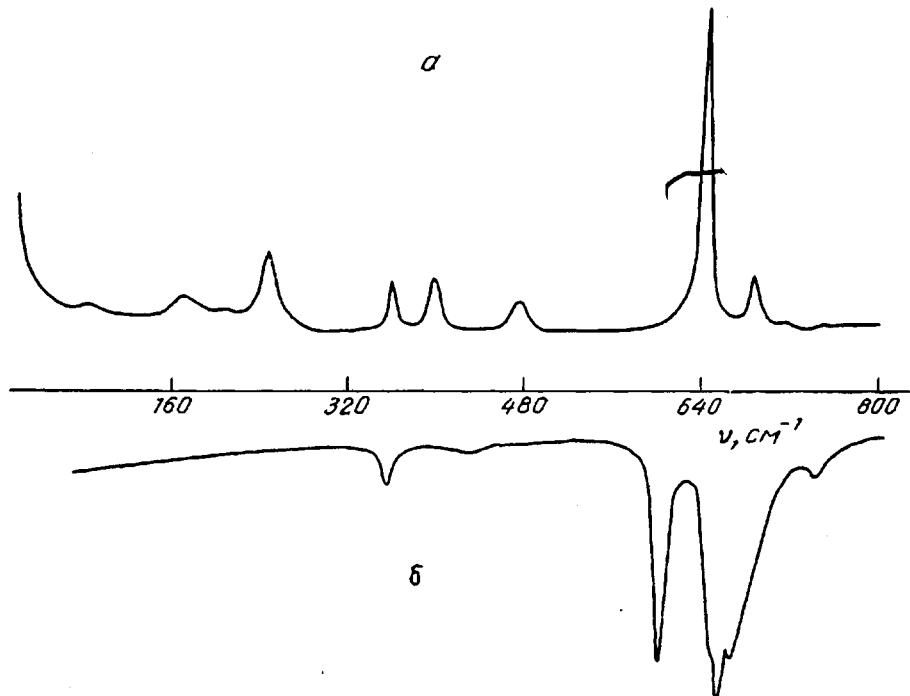


Рис. 1. КР- (а) и ИК-спектры (б) полидиэтилсилана

В этой же области наблюдается еще одна слабая линия КР, имеющая аналог в ИК-спектре,— с частотой  $358 \text{ см}^{-1}$ . На основании отнесения колебаний для молекул  $\text{SiEt}_4$  и этилхлорсиланов [13—16] ее можно однозначно приписать колебанию угла  $\text{Si}—\text{C}—\text{C}—\delta(\text{SiCC})$ .

Валентные колебания  $\nu(\text{Si}—\text{C})$ , расположенные в области  $600—700 \text{ см}^{-1}$ , также подчиняются симметрии  $D_{2h}$ . Самая интенсивная в спектре КР линия  $641 \text{ см}^{-1}$ , безусловно, относится к  $\nu(\text{Si}—\text{C})$  класса  $A_g$ , более слабая линия  $685 \text{ см}^{-1}$  — к  $\nu(\text{Si}—\text{C})$  класса  $B_{2g}$ . Обе они неактивны в ИК-спектре. ИК-полосы  $596$  и  $662/672 \text{ см}^{-1}$ , не имеющие аналогов в КР, относятся к  $\nu(\text{Si}—\text{C})$  классов  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ . Расщепление последней полосы является, по-видимому, кристаллическим.

При сравнении спектров  $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$  и  $[\text{Et}_2\text{Si}]_n$  можно видеть, что в спектре первого линия КР, соответствующая колебанию  $\nu(\text{Si}—\text{Si})$ , более интенсивна, чем  $\nu(\text{Si}—\text{C})$ , а в спектре КР второго — наоборот. Однако при детальном исследовании мы обнаружили, что соотношение интенсивностей этих двух линий не является постоянным, но зависит от длины волны возбуждающей линии лазера, т. е. спектры КР этих веществ являются предрезонансными. Интересно, что при приближении к резонансу растет интенсивность линии полносимметричного колебания  $\nu(\text{Si}—\text{C})$  по отношению к  $\nu(\text{Si}—\text{Si})$ , чему будет посвящено специальное сообщение. Приведенные на рис. 1 и в работе [5] спектры КР возбуждены линией  $5145 \text{ \AA}$  аргонового лазера. Обращает на себя внимание, что частота полносимметричного колебания  $\nu(\text{Si}—\text{C})$  у этильного полимера понижена по сравнению с метильным. Это связано с электронодонорным характером этильного заместителя и отмечено ранее для мономерных алкилсиланов и германов [17], а также для этильных производных всех непереходных элементов [18].

Выше  $700 \text{ см}^{-1}$  расположены частоты внутренних колебаний этильных групп, связанных с атомом кремния, отнесение которых может быть сделано на основании расчетных и экспериментальных данных для различных мономерных этилсиланов [13—16, 19].

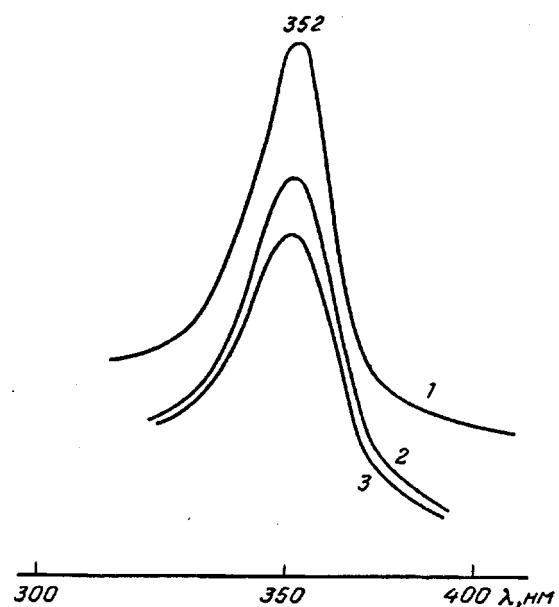


Рис. 2. УФ-спектры кристаллического полидиэтилсилана при 21 (1), 150 (2) и 170° (3)

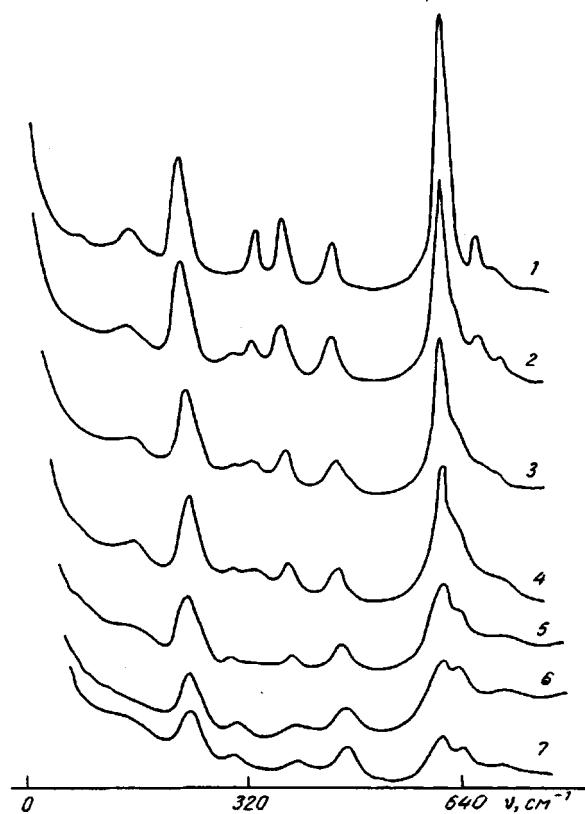


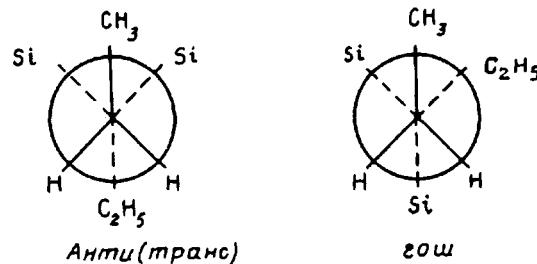
Рис. 3. Температурная эволюция спектра КР полидиэтилсилана: 1 — 20, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150, 5 — 180, 6 — 200, 7 — 220°

Таким образом, первые два члена гомологического ряда полидиалкилсиланов  $[R_2Si]_n$ , при  $R = Me$  и  $Et$  являются при комнатной температуре кристаллическими веществами, в молекулах которых кремниевый скелет представляет собой плоскую зигзагообразную *транс*-цепочку.

УФ-спектр твердого ПДЭС приведен на рис. 2. При комнатной температуре в нем наблюдается полоса поглощения при 352 нм, несколько сдвинутая батохромно по сравнению с ПДМС. Если считать положение полосы поглощения в электронном спектре мерой сопряжения [1, 2], то можно рассматривать ПДЭС как «более сопряженный», чем ПДМС. Интересно, что положение полосы поглощения для кристаллических ПДМС и ПДЭС выходит далеко за рамки значения, предвычисленного для бесконечной кремниевой цепи  $\lambda_{\max} = 300$  нм [20].

Необходимо отметить, что УФ-спектр ПДЭС приводится также и в работе [21], посвященной исследованию структуры ПДЭС дифракционными методами. Авторы наблюдали в УФ-спектре свежевыделенного вещества, охарактеризованного ими как ПДЭС, полосу 316 нм; после отжига образца появлялась вторая полоса 355 нм. Образец, исследованный этими авторами, был растворим; в УФ-спектре раствора наблюдался термохромный эффект. Однако образец ПДЭС, исследованный нами, полностью нерастворим. Очевидно, что наш образец ПДЭС и образец авторов работы [21] не идентичны.

Проведенное нагревание ПДЭС до  $170^\circ$  не привело к существенному изменению УФ-спектра, т. е. у ПДЭС, как и у ПДМС [5], «термохромный эффект» в исследованном температурном интервале практически отсутствует. С этими данными согласуются и результаты, полученные при исследовании температурной зависимости спектра комбинационного рассеяния ПДЭС в том же температурном интервале (рис. 3), поскольку картина спектра в области расположения колебаний  $\nu(Si-Si)$  при нагревании принципиально не изменяется, что вместе с данными УФ-спектроскопии свидетельствует о сохранении *транс*-конформации кремниевой цепи. Однако в других областях спектра КР при нагревании наблюдаются существенные изменения. Прежде всего отметим усложнение спектра в области валентных колебаний  $\nu(Si-C)$ . Здесь наряду с двумя исходными линиями появляются еще две, интенсивность которых при нагревании растет. Одновременно при нагревании появляется и вторая линия возле слабой линии  $358 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформации угла  $Si-C-C$ . Картина носит обратимый характер. Эти результаты свидетельствуют о наличии в твердом кристаллическом ПДЭС поворотной изомерии вокруг связей  $Si-C$ . Ньюменовские проекции для двух возможных конформеров приведены ниже:



Очевидно, что при нагревании «размораживается» вращение вокруг связей  $Si-C$  и наряду с *анти*-конформерами появляются и *гош*-конформеры, имеющие другие частоты  $\nu(Si-C)$  и  $\delta(SiCC)$ .

Вопрос о поворотной изомерии у мономерных этилсиланов достаточно изучен [14—16, 19]. Показано, что разность энергий *анти(транс)* и *гош*-конформеров невелика (менее 2,0 кДж/моль) и что наиболее конформационно чувствительными являются именно частоты колебаний  $\nu(Si-C)$  и  $\delta(SiCC)$ . Однако взаимное расположение частот *анти*- и *гош*-конформеров и их относительная устойчивость зависят от конкретного строения молекулы.

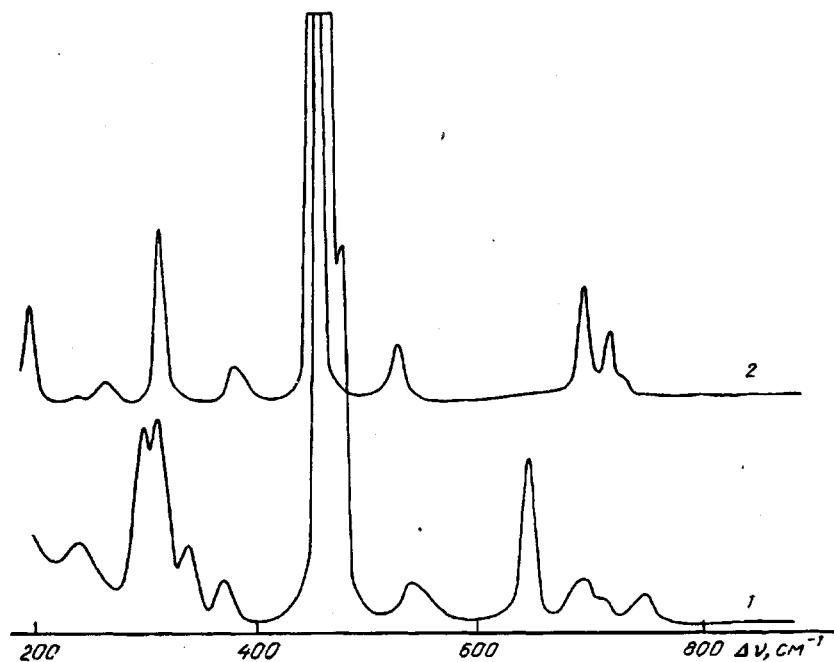


Рис. 4. Спектры КР жидкого (1) и кристаллического (2) диэтилдихлорсилана

Для подтверждения интерпретации температурных изменений спектра комбинационного рассеяния ПДЭС мы исследовали температурную зависимость спектра КР модельного соединения ДЭДХС, молекула которого, как и элементарное звено ПДЭС, содержит две этильные группы у атома кремния. Плоскость, проходящая через атом кремния и два атома хлора, моделирует плоскость, в которой расположен кремниевый скелет ПДЭС. Масса атома Cl сравнима с массой атома Si, так что кинематические эффекты в молекуле ДЭДХС и в элементарном звене ПДЭС примерно одинаковы.

При комнатной температуре ДЭДХС представляет собой жидкость, замерзающую при  $-96,5^{\circ}$ . Его спектр КР при комнатной температуре (рис. 4) имеет сходство со спектром ПДЭС при нагревании, поскольку наблюдается сходное усложнение в области колебаний  $\nu(\text{Si}-\text{C})$  и  $\delta(\text{SiCC})$ , обусловленное поворотной изомерией. При охлаждении до  $-100^{\circ}$  спектр комбинационного рассеяния ДЭДХС упрощается: в области  $\nu(\text{Si}-\text{C})$  остается всего две линии (как и у ПДЭС при комнатной температуре). Проведенные для жидкого ДЭДХС измерения степеней деполяризации линий КР способствовали правильному отнесению спектра ПДЭС.

В молекуле ДЭДХС могут реализовываться четыре различные конформации: *TT* (симметрия  $C_{2v}$ ), *TG* ( $C_1$ ), *GG* ( $C_2$ ) и *GG'* ( $C_{2v}$ ). Судя по числу полос в спектре, в жидком ДЭДХС и в нагретом полимере ПДЭС наблюдаются две конформации, а в твердом ДЭДХС и в полимере ПДЭС при комнатной температуре — одна. Поскольку в спектре жидкого ДЭДХС наблюдаются две деполяризованные линии  $\nu(\text{Si}-\text{C})$ , конформер *TG*, не имеющий элементов симметрии, исключается. Однако сделать отнесение полос к определенной конформации не представляется возможным без конкретных расчетов. Отметим лишь, что в спектре КР твердого ДЭДХС остается более высокочастотная линия  $\nu(\text{Si}-\text{C})$ , а у ПДЭС при охлаждении — наоборот, более низкочастотная. Но это не означает, что они принадлежат разным конформациям, поскольку, как было показано в работах [14—16] на основании расчетов, взаимное расположение частот *анти-* и *гош-*конформеров определяется конкретным строением фрагмента. Если исходить из критерия

этих работ, то у ДЭДХС *TT* конформация должна быть более устойчивой, так как она диктуется взаимным притяжением метильных групп и атомов Cl.

В элементарном звене ПДЭС в принципе возможны те же конформеры, что и у ДЭДХС. На основании изложенного выше ясно, что при нагревании в молекуле полимера реализуется два конформера относительно связей Si—C, а при комнатной температуре — лишь один, с центросимметричной структурной единицей.

Таким образом, при комнатной температуре и вплоть до 170° полимер ПДЭС имеет и сохраняет плоское *транс*-строение основной цепи несмотря на «размораживание» поворотной изомерии вокруг связей Si—C. При этом термохромный эффект в электронном спектре отсутствует.

Итак, на примере ПДЭС мы приходим к важному выводу, что поворотная изомерия вокруг связей Si—C при сохранении плоского скелета конфигурации  $T_{\infty}$  не влияет на электронный спектр. Этот вывод очень существен для понимания природы термохромного эффекта у полидиалкилсиланов с более длинными алкильными заместителями.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре М-80 фирмы «Karl Zeiss» и фурье-спектрометре «Bruker IFS-3T». Образцы готовили в виде прессовок с CsI и KBr, либо пасты в вазелиновом масле.

Спектры КР получали на лазерном КР-спектрометре «Ramanor HG-2S» при возбуждении линией 5145 Å Ar<sup>+</sup> лазера ILA-2 мощностью ~50 мВт.

УФ-спектры записывали на спектрометре М-40 фирмы «Karl Zeiss» для твердых образцов, растертых между кварцевыми пластинками. Температурную зависимость УФ- и КР-спектров в интервале 20—170° исследовали, используя специально разработанную высокотемпературную ячейку с электрическим подогревом.

ДЭДХС перегоняли при атмосферном давлении в колбе с высоким дефлектиром в атмосфере Ar,  $T_{\text{пп}} = 130^\circ$  (лит. данные 130, 4°).

ДЭДХС и абсолютные растворители перегоняли непосредственно перед проведением реакции.

Синтез полидиэтилсилана проводили в четырехгорлой колбе на 100 или 350 мл с мешалкой, вводом для аргона, термометром, шариковым ходильником, капельной воронкой с обводным краном. Всю посуду прогревали в вакуумном шкафу при 150° в течение 2 ч непосредственно перед синтезом. К дисперсии металлического Na в кипящем абсолютном толуоле и абсолютном декане при 110° прикалывали ДЭДХС в атмосфере аргона при энергичном перемешивании, после чего реакционную смесь выдерживали при кипении в течение 3 ч, продолжая перемешивание. Затем содержимое колбы охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали осадок черно-синего цвета, промывали его на фильтре толуолом от низкомолекулярных продуктов. Полимер выделяли, разлагая осадок этанолом, подкисленным концентрированной уксусной кислотой, отфильтровывали, отмывали водой от солей и уксусной кислоты, затем промывали этанолом и сушили в вакууме до постоянной массы. Полученный поликристаллический белый ПДЭС нерастворим в толуоле, этаноле, ТГФ и уксусной кислоте.

В толуольном фильтрате оставался ДЭДХС, не вступивший в реакцию, и смесь линейных и циклических олигомерных полисиланов.

Отсутствие в полимере ПДЭС силоксановых звеньев в заметных количествах показано с помощью ИК-спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller R. D., Michl J. //Chem. Rev. 1989. V. 89. № 6. P. 1359.
2. West R. //J. Organomet. Chem. 1986. V. 300. № 1—2. P. 327.
3. Miller R. D., Hofer D., Rabolt J. P., Fickes G. N. //J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 7. P. 2172.
4. Song K., Kuzmany H., Walraff G. M., Miller R. D., Rabolt J. P. //Macromolecules. 1990. V. 23. № 16. P. 3870.
5. Leites L. A., Bukalov S. S., Jadritzeva T. S., Mokhov M. K., Antipova B. A., Frunze T. M., Dement'ev V. V. //Macromolecules. 1992 (in press).

6. Leites L. A., Bukalov S. S., Jadritzeva T. S., Mokhov M. K., Frunze T. M., Dement'ev V. V.//Abstr. of the IX Intern. Symp. on Organosilicon Chemistry. Edinburgh, 1990. P. 7. 18.
7. Лейтес Л. А., Дементьев В. В., Букалов С. С., Ядрицева Т. С., Мохов М. К., Фрунзе Т. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 12. С. 2869.
8. Lovinger A. J., Davis D. D., Schelling F. C., Padden F. J., Bovey F. A., Zeigler J. M.//Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 132.
9. Dement'ev V. V., Frunze T. M., Leites L. A., Papkov V. S., Antipova B. A.//Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 44. P. 97.
10. Carlson C. W., West R.//Organometallics. 1983. V. 2. № 12. P. 1792.
11. Zeigler J. M.//Polym. Prepr. 1986. V. 27. P. 109.
12. Дементьев В. В., Дубовик И. И., Жуков В. П., Генин Я. В., Антипова Б. А., Фрунзе Т. М., Папков В. С.//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 207.
13. Creighton J. A., Deacon G. B., Green J. H. S.//Austr. J. Chem. 1967. V. 20. № 3. P. 583.
14. Рудакова С. Е., Пенгин Ю. А.//Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 18. № 7. С. 592.
15. Пенгин Ю. А., Рудакова С. Е.//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1966. Т. 1. С. 3.
16. Рудакова С. Е., Тулякова Т. Ф., Пенгин Ю. А.//Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. № 4. С. 629.
17. Лейтес Л. А., Егоров Ю. П., Зуева Г. Я., Пономаренко В. А.//Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1961. № 12. С. 2133.
18. Leites L. A., Kurbakova A. P., Aleksanyan V. T.//Abstr. of the 1st Europ. Conf. On Organomet. Chem. Jablonna, Warsaw (Poland), 1976. P. 96.
19. Hayashi M., Ohno K., Murata H.//Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972. V. 45. № 1. P. 298; 1973. V. 46. № 2. P. 684; № 7. P. 2044.
20. Boberski W. G., Allred A. L.//J. Organomet. Chem. 1975. V. 88. № 1. P. 65.
21. Lovinger A. J., Davis D. D., Bovey F. A., Schilling F. C., Zeigler J. M.//Polym. Commun. 1989. V. 30. № 2. P. 356.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
Российской академии наук,  
Москва

Поступила в редакцию  
09.03.92

L. A. Leites, T. S. Yadritseva, S. S. Bukalov,  
T. M. Frunze, B. A. Antipova, V. V. Dement'ev

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND CONFORMATIONS OF SIDE CHAINS  
OF POLYDIETHYLSILANE FROM THE DATA OF VIBRATIONAL  
AND ELECTRONIC SPECTRA**

**S u m m a r y**

Vibrational and UV-spectra of crystalline polydiethylsilane have been obtained. From the selection rules acting in the vibrational spectrum the plane *trans*-structure of the silicon skeleton is shown. Under heating up to 170° the UV-spectrum practically doesn't change, while the vibrational spectrum demonstrates the characteristic reversible changes pointing out the «defrozing» in a solid polymer of rotational isomerism around the Si—C bonds in ethyl substituents. This fact is confirmed by studies of the temperature dependence of the Raman spectrum of diethyldichlorosilane as a model.