

УДК 541.64:539.2

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ АСИММЕТРИЧНЫХ ПОЛИСИЛАНОВ<sup>1</sup>

© 1994 г. И. И. Твердохлебова\*, В. Г. Бабаев\*\*, Я. В. Генин\*, Э. Е. Сайд-Галиев\*,  
С. А. Башкирова\*\*\*, В. В. Иванов\*\*\*, О. И. Суткевич\*

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

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
117234 Москва, Ленинские горы

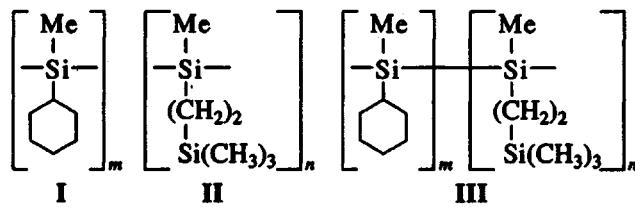
\*\*\*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений  
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 29.11.93 г.

Рассмотрено поведение в растворе сополимера асимметричного поли[метилциклогексил-со-метил(β- trimетилсилил)этил силана. Показано, что молекулы сополимера в растворе представляют собой жесткую персистентную цепь с сегментом Куна  $A = 30 \text{ \AA}$ . В твердой фазе (тонкая пленка) по данным электронографии сополимер имеет гексагональную упаковку с вероятной спиралевидной конформацией цепи. Исследования УФ-стойкости различных по составу полисиланов, полученных как в отсутствие, так и в присутствии 15-краун-5, показали, что повышенная светочувствительность обусловлена наличием в молекулярной цепи звеньев с циклогексильными заместителями. Светочувствительность сополимеров повышается с ростом молекулярной массы.

Полисиланы нашли широкое применение в микроэлектронике, в частности, благодаря своей светочувствительности. К настоящему времени синтезировано большое количество поли- и сополимеров с фрагментами  $-Si-Si-$  в цепи. Однако проблема получения полисиланов с повышенной светочувствительностью остается до конца не решенной. Чувствительность полисиланов к свету зависит от ряда причин. Так, впервые в 1983 г. [1] было показано, что положение  $\lambda_{\text{max}}$  для алкилзамещенных полисиланов зависит от химической и стерической природы заместителей. В работах [2, 3] авторы обнаружили, что положение максимума поглощения УФ-света полисиланами зависит не только от химической природы заместителей, но и от ММ и конформации макромолекул. Транс-конформация молекул вызывает поглощение при более низких энергиях, чем гаши-конформация. Конформация макромолекул оказывает влияние на термохромные свойства полисиланов [4, 5]. Красный сдвиг также связан с конформационным переходом [6]. На примере поли-*n*-гексилсилана было высказано предположение, что батохромный сдвиг является результатом перехода клубок-стержень. Степень ориентации у симметричных и несимметричных молекул различна [7, 8].

Этот далеко не полный перечень работ свидетельствует о важности рассматриваемой проблемы. В настоящей работе приведены результаты исследования молекулярных, вязкостных и конформационных параметров, а также электронных характеристик нового сополимера – поли[метилциклогексил-со-метил(β- trimетилсилил)этил]силана (соединение III) и гомополимеров (соединения I и II), звенья цепи которых являются звеньями цепи сополимера:



Все три соединения получены по единой методике [9]. Для экспериментальной оценки конформационных параметров определены значения  $[\eta]$  в толуоле при 25°C и методом ГПХ – значения  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ . Данные о подвижности молекулярных цепей в расплаве, связанной с конформацией и химическим строением молекул, получены на термомеханических весах. Характер упаковки молекулярных цепей сополимеров и гомополимеров в растворе и в твердом состоянии исследован методами электронографии и рентгенографии.

Применение двух различных методов синтеза, а именно, в присутствии и в отсутствие 15-краун-5, позволило также оценить влияние условий

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-213) и Международного научного фонда Сороса (код MPW 000).

Таблица 1. Сравнительная оценка молекулярных и конформационных параметров сополимеров

Образец, №	Краун-эфир, мол. %	$[\eta]$ (толуол, 25°C), дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$K_\eta \times 10^3$ , дл/(г моль $^{1/2}$ )	$A, \text{Å}$	$C_\infty$	$(\langle h^2 \rangle / M) \times 10^{16}, \text{см}^2 \text{ моль/г}$	$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$
1	0	2.06	654.9	1.236	32	13	0.570	122
2	0.0035	0.57	287.6	1.063	29	12	0.516	97
3	0.007	0.40	106.0	1.227	34	13	0.567	107
4	0.014	0.31	85.9	1.058	29	12	0.514	107
5	0	2.41	974.6	1.013	28	12	0.499	110
6	0.007	0.34	128.0	0.950	28	12	0.478	80

Примечание.  $[m] : [n] = 3 : 2$  для образцов 1 - 5 и 2 : 3 для образца 6; растворители толуол-*o*-ксилол (1 : 1) для образцов 1 - 4, 6 и *o*-ксилол-диоксан (3 : 1) для образца 5.

Таблица 2. Сравнительная оценка молекулярных параметров сополимеров и гомополимеров

Образец, №	$n = \bar{M}_n / M_0$	$L, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$L/a$	$N = L/A$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$
1	1020	2400	16	150	75	133.9
2	220	500	14.5	35	18	28.6
3	125	290	17	17	9	16.45
4	95	220	14.5	16	8	12.5
5	1010	2280	14	163	81	133.0
6	130	310	14	22	12	17.4
7 (II)	344	808	12	67	33	49.5
8 (I)	45	107	17	6	3	5.6

Примечание.  $n$  – число звеньев в макромолекуле,  $L$  – контурная длина,  $a$  – персистентная длина,  $M_L = m_0/l_0$  – структурный параметр (для сополимеров 1 - 6 равен  $55.9 \times 10^8$ , для гомополимеров 7 и 8 –  $61.3$  и  $53.6 \times 10^8$  соответственно),  $N$  – число сегментов в макромолекуле.  $a = A/2$ , где  $A$  – сегмент Куна.

синтеза полисиланов на конформацию макромолекул. Сополимеры получены по реакции Вюрца совместным взаимодействием дихлорсиленов с натрием в отсутствие (образцы 1 и 5) и в присутствии (образцы 2 - 4 и 6) разных количеств краун-эфира в двух растворителях и при различном соотношении исходных мономеров. Данные представлены в табл. 1. Подобный комплексный подход к выявлению причин, влияющих на конформацию молекул полисиланов в процессе синтеза, использован впервые. В то же время конформационные особенности молекул алкил- и арилзамещенных полисиланов явились предметом широкого круга исследований [10 - 19].

Так, исследования Коттс и др. [10] показали, что полисиланы в растворе представляют собой червеобразные цепи с персистентной длиной, меняющейся в зависимости от природы заместителя. Сравнительный анализ диалкил- и алкиларилзамещенных, а именно, полиди-*n*-гексилсилина и полифенил-*n*-гексилсилина, показал, что с введением фенильного заместителя жесткость макромолекул существенно возрастает. Многие арилзамещенные полисиланы обнаруживают в растворе при электронографическом исследовании

протяженные упорядоченные области [13]. Так, поли-бис-β-бутилфенилсилен по результатам светодарсения и абсорбционной спектроскопии имеет конформацию длинного *транс*-зигзага даже в растворе. При конформационном анализе полиметилфенилсилина [14] показана вероятность трех различных конформационных состояний молекул, обусловливающих характер вращения вокруг валентной связи. Конформация, близкая к *транс*-спирале, приводит к высокому значению  $C_\infty = 64 \pm 20$ . Такие высокие значения характерны для стереорегулярных цепей. У полиметилциклогексилсилина значение  $C_\infty = 14 \pm 5$  [15], в то время как для поли-*n*-гексилсилина оно составляет  $20 \pm 5$ . Анализ конформационных параметров полисиланов с различной молекулярной структурой проведен в работах [16 - 18], в которых показано также, что асимметрия заместителей существенно сказывается на конформационном поведении молекул полисиланов.

Проведенная нами в настоящей работе сравнительная оценка конформационных параметров новых асимметричных полисиланов, полученных в различных условиях, позволила сделать следующие выводы. Конформационные параметры и

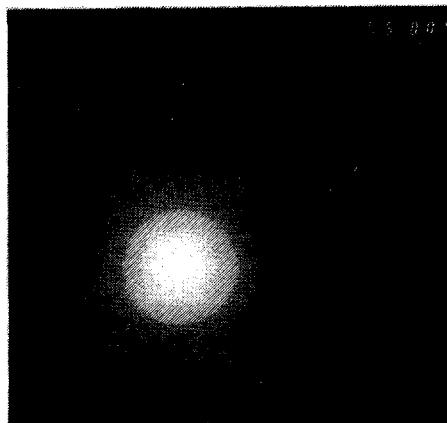


Рис. 1. Электронная микрофотография полиметилфенилсилана.



Рис. 2. Электронная микрофотография сополимера 1.

$T_{\text{пл}}$  сополимеров, найденные при данных ММ и  $[\eta]$ , независимо от метода синтеза близки между собой (табл. 1). Оценка размеров молекул, не возмущенных взаимодействием с растворителем, с использованием уравнения Ямакава–Фуджи, модифицированного Богданецки [19], показала, что молекулам сополимеров соответствуют следующие параметры жесткости:  $K_0 = 1.10 \times 10^{-3}$ ,  $C_\infty = 12.5$ ,  $A = 30 \text{ \AA}$  и  $a = 15 \text{ \AA}$ . Конформационные параметры молекул сополимеров позволяют отнести их к персистентным цепям, характер поведения которых в растворе зависит от критерия свернутости макромолекул  $L/a$ , где  $a = A/2$  – персистентная длина макромолекулы (табл. 2). Сравнительная оценка молекулярных и конформационных параметров сополимеров и гомополимеров I и II показала (табл. 2), что наиболее гибким в цепи сополимеров является звено  $[\text{CH}_3\text{SiC}_6\text{H}_{11}]$ . Параметры жесткости молекул гомополимера II выше, чем у сополимеров. Сополимеры обладают высокими параметрами жесткости, которые близки к аналогичным параметрам жесткости асимметричного полиметилфенилсилана [15].

По данным электронографических исследований молекулы полиметилфенилсилана в твердой фазе имеют гексагональную упаковку со спиральной конформацией макромолекул. Конформация молекул в твердой фазе, как и в растворе, в существенной степени зависит от асимметрии заместителей [20 - 26]. Это имеет место и в случае асимметричного полиметилфенилсилана [21, 23]. Для оценки характера упаковки молекул в твердой фазе нами были проведены электронографические исследования на просвечивающем электронном микроскопе JEM 100-C (Япония) трех сополимеров, полученных в отсутствие 15-краун-5 (табл. 1, образец 1) и в присутствии 15-краун-5 (табл. 1, образцы 2 и 4). В качестве эталона использован асимметричный полиметилфенилси-

лан, хорошо изученный в литературе. Пленки полисиланов были получены поливом из 1%-ного раствора в ксиоле на поверхность кристалла КВг. Кристаллизацию проводили при  $160^\circ\text{C}$ . На рис. 1 представлена микрофотография пленки полиметилфенилсилана. Для этого полимера межцепочечные расстояния  $d$  (табл. 3) соответствуют гексагональной кристаллической решетке с периодом  $a = 12.5$ , что согласуется с гексагональной упаковкой цепочек или их спиральной конформацией. В аналогичных условиях были исследованы три сополимера (табл. 1, образцы 1, 2, 4).

На рис. 2 представлена микродифрактограмма сополимера 1. В отличие от полиметилфенилсилана сополимер 1 содержит, наряду с кристаллической фазой, которой соответствует узкое кольцо с  $d = 9.4 \text{ \AA}$ , небольшое количество аморфной фазы. Такую картину можно интерпретировать как следствие гексагональной упаковки цепочек, аналогичной той, которую имеет полиметилфенилсилан, но с несколько меньшим гексагональным параметром  $a = 11.0 \text{ \AA}$  и вероятной спиральной конформацией.

Электронографические исследования гомополимеров I и II показали, что дифракционная картина гомополимера I аналогична дифракционной картине сополимера 1 с  $d = 9.5 \text{ \AA}$ . Дифракционная картина гомополимера II соответствует полностью аморфному полимеру, что свидетельствует

Таблица 3. Структурные параметры молекул полиметилфенилсилана

Характер рефлекса	$d, \text{ \AA}$	$d_{\text{теор}}$	$h$	$k$	$l$
О. с.	10.8	10.8	1	0	0
О. сл.	6.24	6.24	1	1	0
О. о. сл.	5.36	5.40	2	0	0

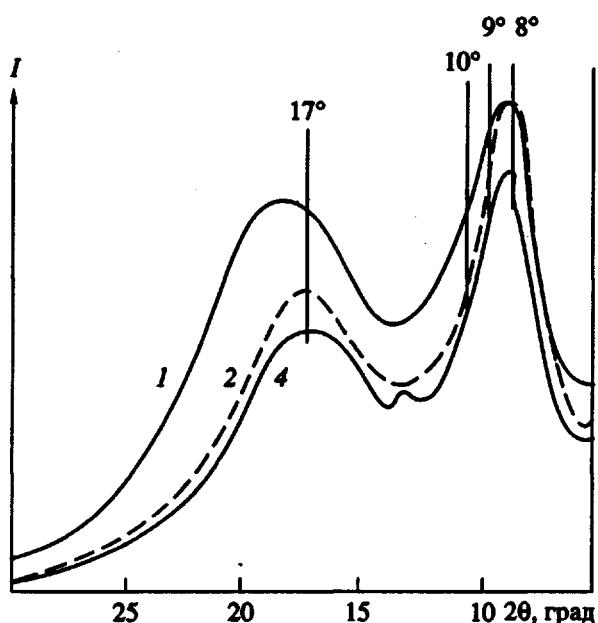


Рис. 3. Дифрактограммы сополимеров 1, 2, 4.

о малой его склонности к кристаллизации. В пленках сополимеров (образцы 2 и 4) наблюдалась только аморфная фаза.

Рентгенографические исследования порошков сополимеров (образцы 1, 2, 4) и гомополимеров I и II, проведенные на дифрактометре ДРОН-3 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении при комнатной температуре показали, что на дифрактограммах всех образцов (рис. 3) имеются аморфные гало. Одно, более интенсивное – в интервале углов  $2\theta = 8^\circ - 10^\circ$ ; менее интенсивное, но более широкое гало – при  $2\theta = 17^\circ - 18^\circ$ . Положение первого аморфного гало зависит от геометрии и химической природы боковых групп и соответствует  $d \sim 9.4 \text{ \AA}$  для гомополимера I. Для гомополимера II  $d \sim 11.6 \text{ \AA}$ . Для всех сополимеров (образцы 1, 2, 4) межцепочечное расстояние равно  $d = 10.3 - 10.5 \text{ \AA}$ . Величина  $10.3 - 10.5 \text{ \AA}$  для порошков сополимеров представляет собой среднее значение соответствующих межцепочечных расстояний для гомополимеров, из звеньев которых построены цепи сополимеров. Это может свидетельствовать скорее о статистическом, чем о блочном характере сополимеров.

Статистический характер сополимеров обуславливает конформационное поведение и часто понижает численное значение сегмента Куна, т.е. повышает конформационную гибкость молекул. В нашем случае величина сегмента Куна для сополимеров, по данным конформационного анализа, составляет  $30 \text{ \AA}$ , что характерно для полужестких персистентных цепей. Это, вероятно, и позволяет молекулам сополимера организовываться в плотную гексагональную упаковку, как это было показано нами при электронографическом исследовании сополимера (образец 1).

Изменение методики синтеза сополимеров (получение их в отсутствие или в присутствии 15-краун-5) не привело к изменению конформационных параметров молекул сополимеров, однако резко отразилось на величине ММ. Поэтому мы имели возможность проверить чувствительность к свету трех сополимеров: образец 1 – с высокой ММ и мономодальным ММР, образец 4 – с низкой ММ и мономодальным ММР и образец 2 – "переходный", имеющий четко выраженное бимодальное ММР.

УФ-спектры сняты в растворе толуола при  $c = 0.2 \text{ г/л}$  на приборе "Specord UV-VIS". Некоторые результаты по оценке светочувствительности сополимеров силана были получены нами ранее [27]. Исследования, проведенные в настоящей работе, позволили установить, что спектры сополимеров (1, 2, 4) практически одинаковы,  $\lambda_{\max} = 3250 - 3260 \text{ см}^{-1}$ . Также удалось установить, что наблюдаются различия в величинах начальных скоростей уменьшения оптической плотности в максимуме поглощения в УФ-спектре под действием УФ-облучения с  $\lambda = 313 \text{ nm}$  (растворы

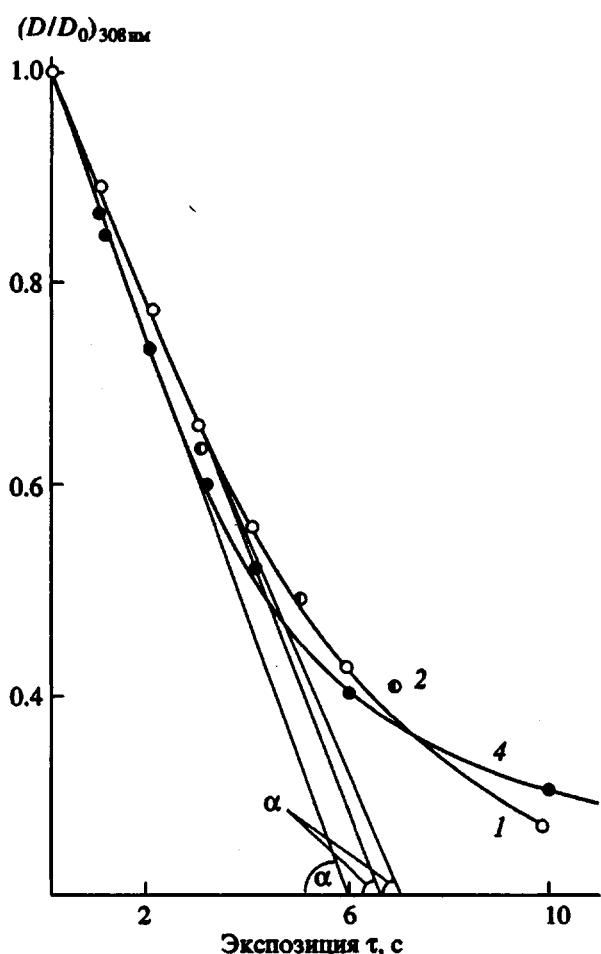


Рис. 4. Изменение оптической плотности в УФ-спектре сополимеров 1, 2, 4.

в толуоле,  $c = 0.2$  г/л,  $I_0$  (313 нм) = 1.27 квант см<sup>2</sup>/с (табл. 4). Более чувствителен к УФ-свету сополимер 1, полученный в отсутствие 15-краун-5 и имеющий наиболее высокую ММ. Из табл. 4 также видно, что чувствительность к свету падает с уменьшением ММ (это видно и из рис. 4).

Светочувствительность сополимеров 1, 2, 4 определяли по начальным скоростям уменьшения максимума поглощения  $\lambda_{\max} = 308$  нм в УФ-спектрах при облучении растворов. Облучение проводили светом с  $\lambda = 313$  нм, который выделяли из спектра лампы стеклянными фильтрами УФ-5 и ЖС-3, или полным спектром ртутной лампы ДРШ-250 на расстоянии 4F, где F – фокусное расстояние линзы объектива. Уменьшение оптической плотности в максимуме поглощения происходит в результате разрывов главной цепи сополимеров. Температура образцов при облучении и измерении спектров 18–20°C.

Определение начальных скоростей уменьшения оптической плотности в максимуме поглощения в УФ-спектре сополимеров, при синтезе которых использовали растворитель *o*-ксилол-толуол (1 : 1) и разные молярные соотношения мономеров (табл. 5, рис. 5), показало следующее. Сополимер 6, полученный в присутствии 15-краун-5 при соотношении мономеров [m] : [n] = 2 : 3, более устойчив к свету, чем образцы 1 и 3, для которых [m] : [n] = 3 : 2. Следовательно, можно высказать предположение, что звено цепи  $[\text{CH}_3\text{SiC}_6\text{H}_{11}]$  в сополимерах увеличивает чувствительность к свету. Согласно литературным дан-

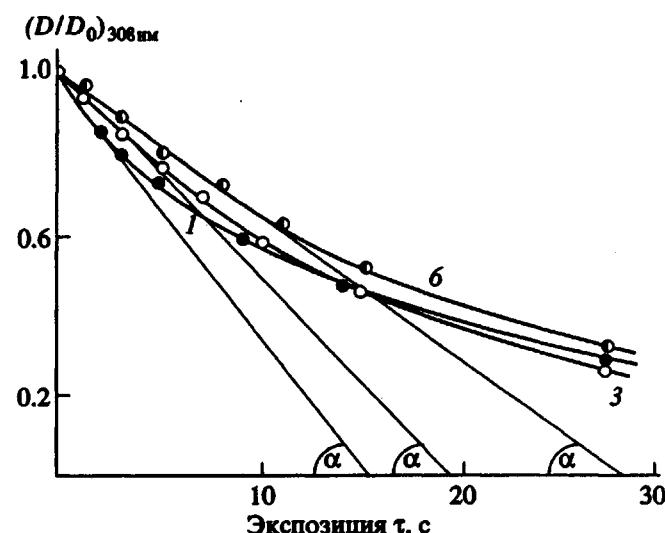


Рис. 5. Изменение оптической плотности в УФ-спектре сополимеров 1, 3, 6.

ным, это звено более чувствительно к свету, чем другие исследованные неароматические заместители. Возможными причинами повышенной светочувствительности циклогексильной группировки являются объемные эффекты и характер упаковки молекулярных цепей, который зависит от величины ММ. В связи с этим предположением были сопоставлены светочувствительности сополимера 1 и гомополимеров I и II. Данные относительной светочувствительности представлены в табл. 6 и на рис. 6. Видно, что гомополимер I

Таблица 4. Начальные скорости уменьшения оптической плотности в максимуме поглощения УФ-спектра сополимеров под действием УФ-облучения с  $\lambda = 313$  нм

Сополимер	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	Начальная скорость $v$ , отн. ед.	Отношение скоростей
1	654.9	133.9	0.114	–
2	287.6	28.6	0.123	$v_2/v_1 = 1.08$
4	85.9	12.5	0.138	$v_4/v_1 = 1.21$

Таблица 5. Начальные скорости уменьшения оптической плотности в максимуме поглощения в УФ-спектре сополимеров под действием полного спектра лампы ДРШ-250

Сополимер	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	[m] : [n]	Краун-эфир, мол. %	Начальная скорость $v$ , отн. ед.	Относительная скорость $v_1/v$
1	654.9	3 : 2	0	0.064	–
3	106.0	3 : 2	0.007	0.051	1.25
6	128.0	2 : 3	0.007	0.033	1.94

Таблица 6. Начальные скорости уменьшения относительной оптической плотности в максимуме поглощения УФ-спектра под действием УФ-света ( $\lambda = 313$  нм)

Образец	$M_w \times 10^{-3}$	Начальная скорость $v$ отн. ед.	Относительная скорость $v_1/v$
Гомополимер I	29.6	0.190	–
Сополимер 1 без краун-эфира [m] : [n] = 3 : 2	654.9	0.114	1.7
Гомополимер II	543.6	0.068	2.8
Сополимер 6 с краун-эфиром [m] : [n] = 2 : 3	128.2	0.033	5.8

Таблица 7. Сравнительная оценка молекулярных и конформационных параметров новых асимметричных полисилианов

Образец, №	Звено цепи	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_z / \bar{M}_w$	$K_\eta \times 10^3$ , дл/(г моль $^{1/2}$ )	$(\langle h^2 \rangle / M) \times 10^{16}$ , см $^2$ моль/г	$T_{\text{пл}}$ , °C	[ $\eta$ ] (толуол, 25°C), дл/г
1		$\frac{10600}{4490} = 2.4$	1.96	0.485	0.306	170	0.050
2		$\frac{32590}{11370} = 2.9$	2.87	0.788	0.422	60	0.084
3		$\frac{24750}{12500} = 2.0$	1.69	0.744	0.406	52	0.117
4		$\frac{37700}{9790} = 3.8$	2.16	1.133	0.538	7	0.22
5		$\frac{4100}{2100} = 2.0$	1.69	0.781	0.420	70	0.05
6		$\frac{17800}{6690} = 2.6$	-	0.735	0.403	60	0.10

с циклогексильным заместителем у атома Si почти в 3 раза чувствительнее, чем гомополимер II с  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  звеньями в цепи, несмотря на то, что величина  $\bar{M}_w$  гомополимера II в ~20 раз превышает значение  $\bar{M}_w$  гомополимера I (табл. 6, рис. 6). Менее чувствительным к свету по сравнению с гомополимером I (но существенно более чувствительным, чем гомополимер II) является сополимер 1. Наименьшей чувствительностью обладает сополимер 6, полученный в присутствии краун-эфира.

Таким образом, проведенный комплекс исследований по оценке влияния условий синтеза на молекулярные и конформационные параметры и структуру молекул сополимеров показал следующее. Независимо от метода синтеза молекулы сополимеров имеют высокие и близкие по величине параметры жесткости. Сегмент Куна составляет 30 Å, что характерно для червеобразных молекул. Молекулы сополимера, полученного в отсутствие 15-краун-5, имеют в тонкой пленке гексагональную упаковку с вероятной спирале-

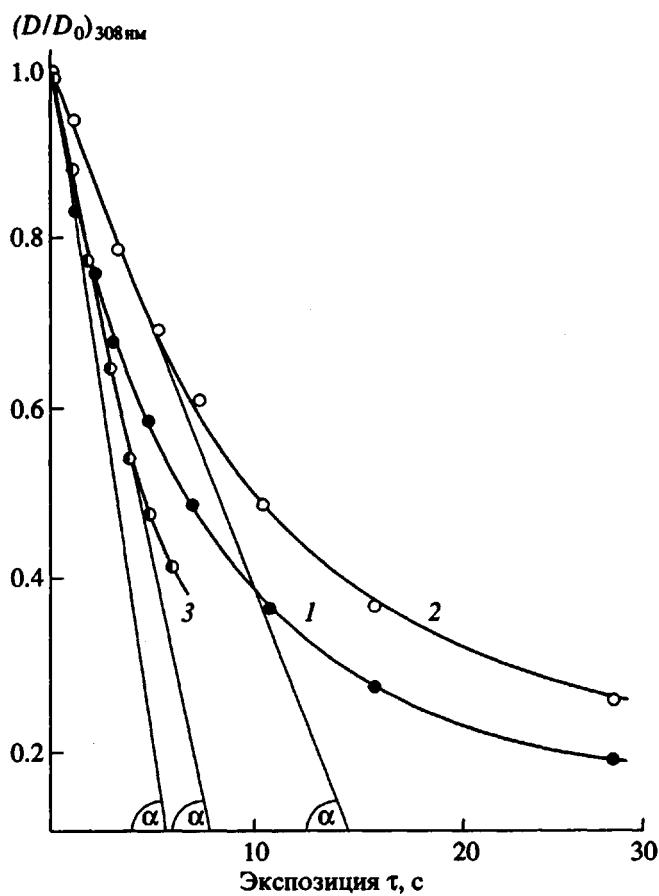


Рис. 6. Светочувствительность гомополимеров I и II (1, 2) и сополимера 1 (3).

видной конформацией. Сополимеры, полученные в присутствии 15-краун-5, аморфны, имеют существенно более низкую ММ, но выход в синтезе выше. При синтезе сополимеров с очень малым количеством 15-краун-5 наблюдается резко выраженное бимодальное распределение по ММ в высокомолекулярной фракции. Отмечено предпочтительное встраивание циклогексильных фрагментов в макромолекулу сополимера.

Оценка светочувствительности сополимеров, полученных в разных условиях, и соответствующих гомополимеров, показала что повышение чувствительности к свету в большей степени связано с присутствием звеньев с циклогексильными заместителями у атома кремния и в меньшей степени – с повышением молекулярной массы.

Проведенный синтез новых асимметричных гомо- и сополимеров (табл. 7), сравнительная оценка их параметров показали, что выбранные условия позволяют получать соединения с моно-модальным ММР, достаточно высокими параметрами жесткости, что делает их перспективными для научных и прикладных целей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trefonas R.T., West R., Miller R., Hafer D. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 823.
2. Miller R. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 23. P. 7438.
3. Miller R., Wallraff G.M., Bair M., Thompson D., De Schryver F.C., Declercq D. // Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 433.
4. Miller R.D., Sooriyakumaran R. // Macromolecules. 1990. V. 21. № 10. P. 3120.
5. Cui C.X., Karpfen A., Kertesz M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 13. P. 3302.
6. Trefonas R.T., Miller R. // Organometallic. 1985. № 4. P. 1318.
7. Harrah J.A., Zeigler J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1985. V. 23. № 5. P. 209.
8. Harrah J.A., Zeigler J.M. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 3. P. 601.
9. Твердохлебова И.И., Иванов И.И., Башкирова С.А., Чернышев Е.А., Меньшиков В.М., Суткевич О.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1424.
10. Cotts P.M., Shukla P., Miller R., Smith B., Russell T.P., Wallraff G.M., Bair M. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 2. P. 258.
11. Cotts P.M., Ferline S., Dajli G., Pearson D.S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 25. P. 6730.
12. Cotts P.M. // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 234.
13. Miller R., Baumert J.C., Bjorklund G.C., Junut J.M., Cotts P.M. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 2. P. 304.
14. Sundararajan P.R. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1256.
15. Cotts P.M., Miller R.D., Trefonas P.T., West R., Fickes G.N. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 1046.
16. Shukla P., Cotts P.M., Miller R.D., Russell T.P., Smith B.A., Wallraff G.M., Bair M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5606.
17. Welsh W.J., Damewood I.R., West R.C. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 7. P. 2947.
18. Karikari E., Farmer B.L., Miller R.D., Rabolt J.F. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 2. P. 290.
19. Bohdanecký M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1483.
20. Soos Z.G., Hayden G.W., McWilliams P.C.M. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 2. P. 286.
21. Mintmire J.W., Ortiz J.V. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 2. P. 234.
22. Devaux J., Sledz J., Schue F., Giral L., Naarmann H. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 1. S. 139.
23. Kepler R.G. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 2. P. 287.
24. Lovinger A.J., Davis D., Schilling F.C., Padden E.Y., Bovey F.A. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 2. P. 263.
25. Lovinger A.J., Davis D., Schilling F.C., Padden E.Y., Bovey F.A., Zeigler J.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 132.
26. Chapman B., Patnaik S., Farmer B. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 2. P. 265.
27. Limonova V.F., Ivanova T.M., Bashkirova S.F. // 9 Int. Symp. Organosilicon Chem. Edinburg. 1990. Abstr. P. 8, 26.

## Molecular and Electron Structure of New Asymmetrical Polysilanes

I. I. Tverdokhlebova\*, V. G. Babaev\*\*, Ya. V. Genin\*, E. E. Said-Galiev\*,  
S. A. Bashkirova\*\*\*, V. V. Ivanov\*\*\*, and O. I. Sutkevich\*

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

\*\*Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 117234 Russia

\*\*\*Russian State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

**Abstract** – The behavior in solution of a copolymer, asymmetrical poly[methylcyclohexyl-co-methyl( $\beta$ -trimethylsilyl)ethylsilane] is studied. The molecule of this copolymer is shown to behave as a rigid persistent chain with the Kuhn's segment of 30 Å. The electron diffraction patterns of the solid polymer in the form of thin film revealed the hexagonal packing of chains with possible spiral conformations thereof. Studies of the resistance of polysilanes with varied composition (synthesized either in the presence of 15-crown-5 or without it) to UV light showed that enhanced photosensitivity is due to the presence of segments with cyclohexyl substituents in the molecular chain. The photosensitivity of the copolymers increases with the molecular mass.