

УДК 541.64:536.7.539.199

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИДИЭТИЛСИЛАНЕ, “РАЗМОРАЖИВАЮЩИЙ” КОНФОРМАЦИОННУЮ ИЗОМЕРИЮ В ЭТИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЯХ<sup>1</sup>

© 1996 г. Л. А. Лейтес, С. С. Букалов, М. В. Герасимов, И. И. Дубовик, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 27.07.95 г.

Методами рентгенографии, спектроскопии комбинационного рассеяния и ДСК в кристаллическом полидиэтилсилане при ~35°C обнаружен фазовый переход первого рода типа разупорядочения, суть которого состоит в увеличении объема элементарной ячейки без изменения ее симметрии с последующим появлением конформационной изомерии в боковых этильных заместителях при сохранении *транс*-конформации кремниевого скелета.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям полидиалкилсиланов, в частности их фазовым переходам, сопровождающимся термохромным эффектом [1]. Как правило это фазовые переходы первого рода типа порядок–беспорядок, при которых происходит частичное или полное разупорядочение кремниевого скелета. В настоящей работе мы сообщаем о фазовом переходе иного типа. Это тоже фазовый переход первого рода типа порядок–беспорядок, но он не сопровождается термохромным эффектом и изменением конформации главной цепи. В результате такого перехода возникает лишь конформационная изомерия в боковых алкильных группах.

Недавно нами опубликованы работы [2–5], посвященные синтезу и исследованию строения и фазовых переходов кристаллического нерастворимого полидиэтилсилана (ПДЭС) методами оптической спектроскопии (УФ, комбинационное рассеяние (КР), ИК), рентгенографии и ДСК. Было показано, что кремниевый скелет полимера имеет плоскую зигзагообразную *транс*-конформацию, сохраняющуюся при нагревании до ~200°C. В интервале 195–230°C был обнаружен фазовый переход кристаллического полимера в мезоморфное, а затем в аморфное состояние.

*Транс*-строение скелета ПДЭС опубликовано также авторами [6] на основании данных рентгено- и электронографии, однако, судя по ряду свойств (растворимость в горячих толуоле и ксиоле, фазовый переход при 126°C), образец ПДЭС, исследованный в работе [6], и наш образец не идентичны. На основании эксперименталь-

ных данных [6] в работе [7] рассчитана геометрия макромолекулы.

Как было показано в работе [5], при комнатной температуре картина колебательного спектра в области валентных колебаний  $\nu_{Si-C}$  и деформационных колебаний  $\delta_{SiCC}$  (именно эти колебания в спектрах этилсиланов, согласно работам Пентина и сотр. [8, 9], чувствительны к поворотной изомерии вокруг связей Si–C) указывает на единственную конформацию этильного заместителя. (Отметим, что эти данные не соответствуют выводам расчета [7], согласно которым две этильные группы у одного атома кремния находятся в двух разных конформациях.) Однако уже небольшое нагревание (до 50°C) приводило к усложнению спектра КР в указанных областях, что свидетельствовало о появлении второго конформера в этильных заместителях. Температурное исследование спектра КР обнаружило существование соответствующего обратимого конформационного равновесия. При этом, судя по неизменности полосы в УФ-спектре, сохранялся плоский *транс*-скелет макромолекулы с конфигурацией  $T_\infty$ .

Однако динамическое конформационное равновесие в плотно упакованном кристалле, каковым является ПДЭС при комнатной температуре, маловероятно, поскольку взаимное превращение конформеров требует некоторого дополнительного объема и некоторой молекулярной подвижности. Действительно, литература показывает, что поворотная изомерия в твердом состоянии реализуется обычно в кристаллах с динамической ориентационной неупорядоченностью. Для низкомолекулярных соединений это так называемые “пластические” мезофазы [10, 11], в которые превращаются плотно упакованные молекулярные кристаллы в результате фазовых переходов первого рода. Так, недавно нами было показано,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-16242) и Международного научного фонда (грант MED 300).

что додекаметилциклогексасилен, молекула которого при комнатной температуре имеет конформацию кресла, при переходе в пластическую фазу с изотропными молекулярными переориентациями обнаруживает появление второго конформера [12].

В этой связи представляло интерес вернуться к более детальному исследованию ПДЭС в том температурном интервале, где "размораживается" конформационная изомерия. Мы измерили параметры линий КР-спектра ПДЭС в области 600–800 см<sup>-1</sup> в интервале -30...+100°C. Линии в указанной области соответствуют валентным колебаниям  $\nu_{\text{Si-C}}$ . Мы также провели более детальное температурное изучение ПДЭС методами ДСК и рентгенографии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы ПДЭС, использованно-го в предыдущих работах [2–5]. Условия синтеза этого полимера, представляющего собой белый нерастворимый кристаллический порошок, описаны в работе [5].

Калориметрические измерения осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2 на образцах массой ~20 мг при скорости нагревания 8 град/мин.

Рентгенографические дифрактограммы получали на установке ДРОН-2, снабженной специальным терmostатом, при использовании фильтрованного никелем  $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Спектры КР регистрировали с помощью лазерных спектрометров Ramanor HG-2S и U-1000 при возбуждении линией 514.5 нм Ar<sup>+</sup> лазера ILA-2 мощностью около 50 мВт. Температурные измерения спектров КР в интервале -30...+100°C выполняли с использованием специально изготовленной температурной ячейки, позволяющей поддерживать заданную температуру с точностью  $\pm 1^\circ$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Калориметрия

На ДСК-кривых образцов ПДЭС, предварительно охлажденных до -30°C, был обнаружен хорошо воспроизводимый при повторных нагреваниях эндотермический пик, указывающий на наличие фазового перехода. Как видно из рис. 1, этот пик находится в области 10–60°C с центром около 35°C. При охлаждении нагретых образцов регистрируется обратный фазовый переход, сопровождающийся экзотермическим пиком, несколько сдвинутым относительно эндотермического пика в сторону низких температур. Как известно, определенное переохлаждение при обратном переходе является характерной чертой

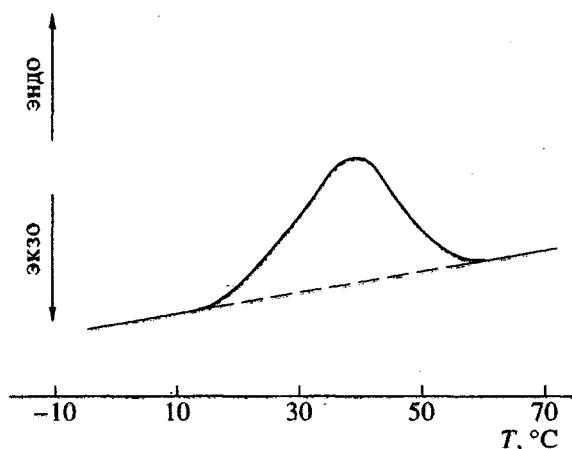


Рис. 1. Кривая ДСК нагревания образца ПДЭС со скоростью 8 град/мин.

переходов первого рода. Терплота фазового перехода оказалась равной 7.3 Дж/г (соответственно 0.72 кДж/моль звена), а энтропия перехода при температуре перехода 35°C составляет 0.023 кДж/град моль.

### Рентгенография

На рис. 2 приведены дифрактограммы, полученные при -20, 30 и 60°C. Как видно, структура дифрактограмм остается практически неизменной при всех трех температурах, хотя при 60°C наблюдается отчетливое раздвоение двойного рефлекса в области углов  $2\theta = 14^\circ - 16^\circ$  и заметное уменьшение интенсивности рефлексов при углах  $2\theta$  около  $22^\circ$  и выше  $27^\circ$ . Указанные температурные изменения дифрактограммы полностью обратимы.

Эти данные показывают, что рассматриваемый фазовый переход сопровождается только изменением параметров элементарной ячейки кристаллической решетки без изменения ее симметрии. Согласно работе [6], элементарная ячейка ПДЭС (с параметрами  $a = 1.11$  нм,  $b = 1.21$  нм,  $c = 0.399$  нм; две цепи в ячейке) предположительно может быть отнесена к ромбической кристаллографической системе. Оказалось, что положение рефлексов на дифрактограммах ПДЭС до и после перехода, действительно, достаточно хорошо согласуется с ромбической элементарной ячейкой. Соответствующие индексы рефлексов приведены на рис. 2. Они практически совпадают с приведенными в работе [6].

Рассчитанные нами параметры кристаллической элементарной ячейки таковы: при -20°C  $a = 1.09$  нм,  $b = 1.16$  нм,  $c = 0.386$  нм; при 60°C  $a = 1.07$  нм,  $b = 1.24$  нм,  $c = 0.387$  нм. Отметим то обстоятельство, что рассчитанный период идентичности вдоль цепи  $c$  оказался меньше его значения

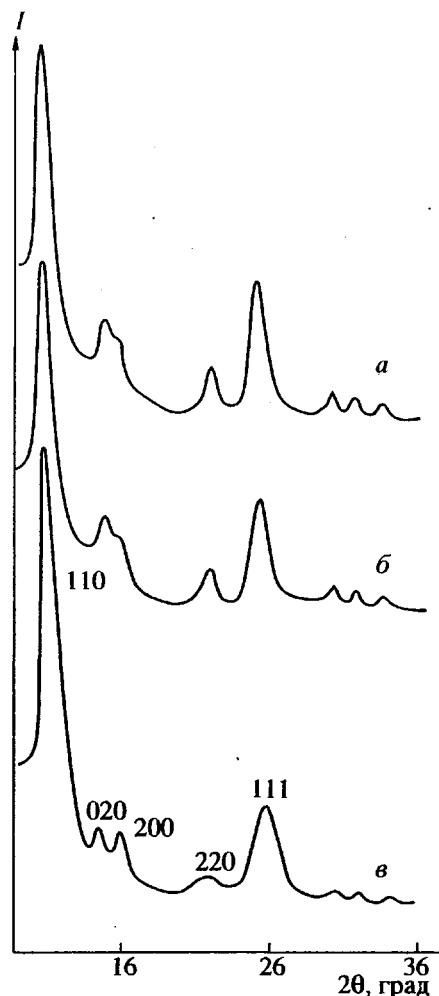


Рис. 2. Рентгенографические дифрактограммы ПДЭС при  $-20$  (a),  $30$  (б) и  $60^{\circ}\text{C}$  (в).

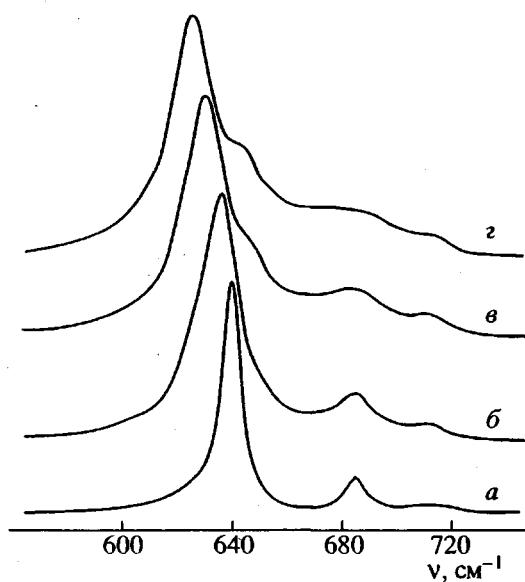


Рис. 3. Температурная эволюция участка спектра КР в области  $600$ – $750 \text{ см}^{-1}$  вблизи температуры фазового перехода  $20$  (a),  $35$  (б),  $55$  (в) и  $90^{\circ}\text{C}$  (г).

$0.399 \text{ нм}$ , приведенного в работе [6], но практически равным периоду идентичности, определенному для полидиметилсилона ( $0.388 \text{ нм}$  [13]). Сравнение параметров элементарной ячейки при температурах до и после фазового перехода показывает, что в области  $35^{\circ}\text{C}$  происходит скачкообразное увеличение параметра  $b$  на  $0.08 \text{ нм}$  и небольшое сокращение параметра  $a$ . Ниже  $-20^{\circ}\text{C}$  и выше  $60^{\circ}\text{C}$  изменения параметров решетки, обусловленные тепловым расширением, крайне незначительны. По нашим приближенным оценкам, максимальный коэффициент теплового линейного расширения не превышает  $1.5 \times 10^{-4}$  град $^{-1}$ .

Таким образом, указанный фазовый переход сопровождается увеличением объема ячейки на  $\sim 5\%$ . По-видимому, этот дополнительный объем между цепями и создает условия, делающие возможным обнаруженное нами ранее [2, 5] размораживание конформационной изомерии в этильной группе.

#### Спектроскопия КР

Область спектра КР, где расположены колебания  $\nu_{\text{Si-C}}$ , приведена на рис. 3. При комнатной температуре здесь наблюдаются две линии, соответствующие колебаниям классов  $A_g$  и  $B_{1g}$  [5, 14] с частотой  $641$  и  $685 \text{ см}^{-1}$  и полушириной  $8$  и  $9 \text{ см}^{-1}$  соответственно. При нагревании до  $25^{\circ}\text{C}$  параметры линий изменяются мало. Однако в интервале  $25$ – $60^{\circ}\text{C}$  обе линии значительно уширяются, а частота линии в области  $\sim 640 \text{ см}^{-1}$  заметно понижается. Температурные зависимости частоты и полуширины линии  $640 \text{ см}^{-1}$  приведены на рис. 4; полученные S-образные кривые характерны для фазовых переходов типа порядок–беспорядок [15]. Еще в 60-е годы было установлено, что молекулярные переориентации приводят к уширению деполяризованной компоненты линии КР [16]. Наблюдаемое нами существенное (более чем вдвое) уширение линий КР (см., например, рис. 4б) позволяет заключить, что рассматриваемый фазовый переход, состоящий в увеличении объема элементарной ячейки, приводит к одновременному размораживанию ориентационных степеней свободы. Логичнее всего предположить возникновение переориентаций макромолекул вокруг главной оси с наименьшим моментом инерции, аналогичное тому, которое имеет место в так называемых "цилиндрических" или "тексагональных" фазах, образуемых цепочечными молекулами олигомерных парафинов и олефинов [17].

Молекулярная подвижность, возникшая в результате фазового перехода, обуславливает в свою очередь возможность поворотной изомерии. Действительно, как видно из рис. 3в и 4, при дальнейшем нагревании полуширина и частота линии  $640 \text{ см}^{-1}$  меняются мало, однако в этой области, как и в области  $\delta_{\text{SiCC}} (\sim 350 \text{ см}^{-1})$  появляют-

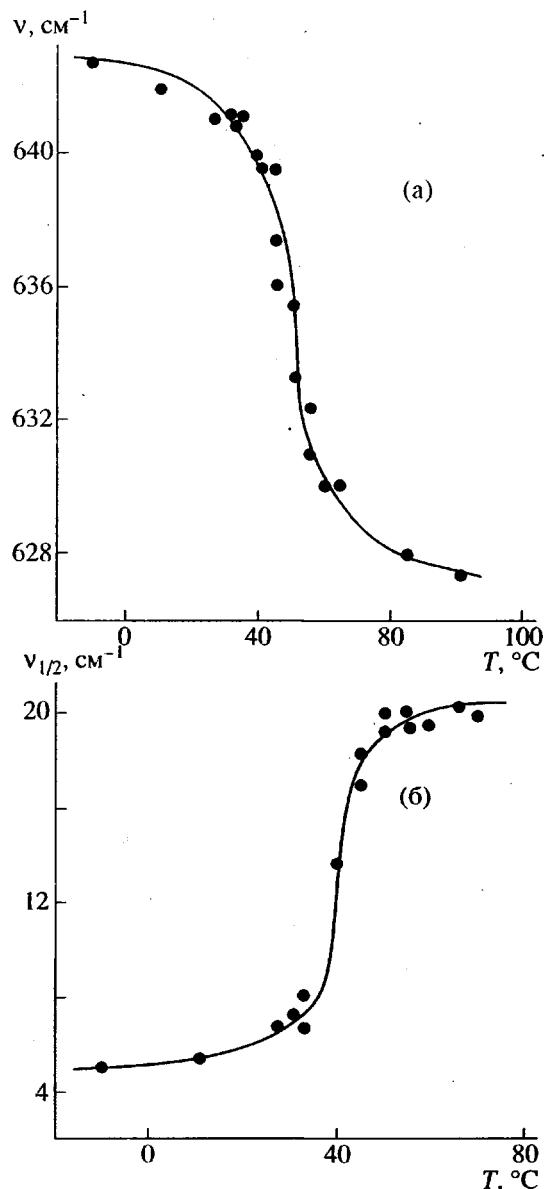


Рис. 4. Температурная зависимость параметров линии КР, соответствующей валентному полносимметричному колебанию связей Si—C: а — положение максимума  $\nu$ ; б — полуширина  $\Delta\nu_{1/2}$ .

ся новые линии, которые на основании результатов работ [8, 9] можно однозначно отнести к соответствующим колебаниям второго конформера. Их интенсивность обратимо растет с температурой, указывая на наличие конформационного равновесия.

Таким образом, фазовый переход ПДЭС, состоящий в увеличении объема элементарной ячейки, приводит к возникновению молекулярной подвижности (вероятно, переориентациям макромолекул или их частей вокруг главной оси), что в свою очередь создает условия для существования конформационной изомерии в боковых группах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. West R. // Comprehensive Organometallic Chemistry II/Ed. by Wilkinson G., Stone F.G.A., Abel E.W. Amsterdam: Elsevier, 1995. V. 2. Ch. 3.
2. Лейтес Л.А., Дементьев В.В., Букалов С.С., Ядриццева Т.С., Мохов М.К., Фрунзе Т.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 12. С. 2869.
3. 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.
4. 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.
5. Лейтес Л.А., Ядриццева Т.С., Букалов С.С., Фрунзе Т.М., Антипова Б.А., Дементьев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 104.
6. Lovinger A.J., Davis D.D., Bovey F.A., Schilling F.C., Zeigler J.M. // Polym. Commun. 1989. V. 30. P. 356.
7. Furukawa S., Takeuchi K., Mizoguchi M., Shimanba M., Tamura M. // J. Phys. Condens. Matter. 1993. V. 5. P. L461.
8. Рудакова С.Е., Пентин Ю.А. // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 18. С. 592.
9. Пентин Ю.А., Рудакова С.Е. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. С. 629.
10. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. М.: Мир, 1982.
11. The Plastically Crystalline State/Ed. by Sherwood J.N. New York; London: Wiley, 1979.
12. Букалов С.С., Лейтес Л.А., Антипова Б.А., Дементьев В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 1. С. 63.
13. Lovinger A.J., Davis D.D., Schilling F.C., Padden F.J., Bovey F.A., Zeigler J.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 132.
14. Leites L.A., Bukalov S.S., Yadritseva T.S., Mokhov M.K., Antipova B.A., Frunze T.M., Dement'ev V.V. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 11. P. 2991.
15. Vibrational Spectroscopy of Phase Transitions/Ed. by Iqbal Z., Owens F.J. New York; London: Acad. Press, 1984.
16. Раков А.В. // Тр. ФИАН. 1964. Т. 27. № 1. С. 111.
17. Макаренко С.П., Пучковская Г.А. // Укр. физ. журн. 1974. Т. 19. № 3. С. 412.

## Phase Transition in Crystalline Poly(diethylsilane) "Defreezing" the Conformational Isomerism in Ethyl Substituents

L. A. Leites, S. S. Bukalov, M. V. Gerasimov, I. I. Dubovik, and V. S. Papkov

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

**Abstract**—X-ray diffraction, Raman spectroscopic, and DSC studies revealed a first-order phase transition in poly(diethylsilane) at ~35°C. This transition is associated with the disordering and involves an increase in the unit cell volume such that the symmetry of the unit cell is retained but conformational isomerism in the side ethyl substituents appears, whereas the silicon backbone retains the *trans* conformation.