

ным измерения потенциала электрического поля вне системы и независимого контроля (например, оптическим методом) объема ледяной фазы: $U = k\varphi$, где $k = 4\pi\epsilon z^2/V_1\epsilon_1$, а коэффициент $b = (C + C_i)/C$ учитывает ослабление сигнала на входе электрического канала регистрации, здесь C — емкость зонда, C_i — входная емкость предусилителя. Полагая, для оценки, $z = 1$ см, $S = 15$ мм², $h = 20$ мкм, $\epsilon = 81$, $\epsilon_1 = 95$, $b = 30$, $\varphi = 50$ мкВ, получим $k = 10^6$, а $U = 50$ В, что по порядку величины согласуется с литературными данными [10].

Таким образом, в работе показано, что в определенных условиях существует принципиальная возможность экспериментального исследования *in situ* кинетики кристаллизации льда методом электромагнитной эмиссии, а также бесконтактного измерения труднодоступной другим методам исследования межфазной разности потенциалов на фронте кристаллизации.

УДК 541.64

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ РЯДА ПОЛИОРГАНОКАРБОСИЛАНОВ

© В.М. Поликарпов, Е.М. Антипов

Россия, Тамбов, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
Россия, Москва, ИХС РАН

Polikarpov V.M., Antipov E.M. Conformational analysis of bone of polyorganocarbosilanes. The growth of number of atoms of either silicon or carbon in main chain of compounds with silicon-carbon chain increases the probability of realization of Gauche-conformation. The increasing of mass of radicals with big part of carbons atom compensates influence of seline and alkali fragments. The growth of probability of Gauche-conformation results from the compensation.

Полиорганокарбосиланы — новый класс полимерных систем, интерес к которым стал нарастать в связи с появлением исследований, указывающих на возможности их широкого применения в промышленности. Это и особенности спектрального пропускания этих соединений, применение в фотокопировальной технике, использование в качестве насыщающего агента при производстве керамики и т. д., причем некоторые свойства (например, поглощение ультрафиолетовых лучей) непосредственно связаны с особенностями структуры.

Выяснение конформационного строения является важным и необходимым этапом полного охарактеризования структуры любого вещества. Полиорганокарбосиланы в этом смысле не являются исключением.

Общепринятыми методами изучения конформации молекул в настоящее время являются неэмпирические, полумэмпирические и эмпирические подходы, которые, как правило, используют механическую модель молекулы (МММ), базирующуюся на атом-атомном приближении. Установление оптимальной конформации заключается в поиске минимума внутренней потенциальной энергии. Для решения этой задачи был создан ряд программ для ЭВМ. В наших исследованиях данный расчетный метод являлся базовым методом при решении конформационных задач.

Для исследования полиорганосиланов в нашем случае, помимо широко используемой программы МММ,

ЛИТЕРАТУРА

1. Ribeiro J.C. // Ann. Acad. Brasil Science. 1950. V. 22. P. 325.
2. Workman E.J., Reynolds S.E. // Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 254.
3. Качурин Л.Г., Бекряев В.И., Псаломщиков В.Ф. // ДАН СССР. 1967. Т. 174. С. 1122.
4. Качурин Л.Г., Бекряев В.И. // ДАН СССР. 1960. Т. 130. С. 57.
5. Головин Ю.И., Шибков А.А., Желтов М.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физическая. 1997. Т. 61. С. 193.
6. Шибков А.А., Головин Ю.И., Желтов М.А. и др. // Кристаллография. 1997. В печати.
7. Качурин Л.Г., Лобачев В.В., Писарев И.Е. и др. // Ж. техн. физики. 1996. Т. 66. С. 92.
8. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 230 с.
9. Чернов А.А., Мельникова А.М. // Кристаллография. 1981. Т. 16. С. 477.
10. Bronshteyn V.A., Chernov A.A. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 112. P. 129.
11. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1976.

разработанной Эллингджером с сотрудниками [1], использовался также экспериментальный метод рентгеноструктурного анализа, позволяющий уточнить наиболее вероятную конформацию для данного вида вещества.

Исследовались следующие высокомолекулярные соединения: полидиметилсилметилен (ПДМСМ), молекулярной массы $M_n = 2 \cdot 10^5$; полиметилтетраметилдисилан (ПМТМДС), $M_n = 2,5 \cdot 10^4$; полидиметилсилтриметилен (ПДМСТМ), $M_n = 7,6 \cdot 10^6$; полидибензилсилтриметилен (ПДБСТМ), $M_n = 1,2 \cdot 10^5$.

Все объекты исследования условно можно разделить на два класса: соединения с различным содержанием атомов кремния и углерода в основной цепи, но с одинаковым боковым обрамлением (метильные группы) (ПДМСМ, ПМТМДС, ПДМСТМ) и соединения с постоянной основной цепью $[-Si-(CH_2)_2-]$, но с различным боковым обрамлением (ПДМСТМ, ПДБСТМ).

Все объекты исследования были получены в ИХС РАН. Молекулярные массы определялись вискозиметрическим и осмометрическим методами.

Рентгеновские исследования осуществляли на установках ИРИС-3.0 (CuK α , Ni-фильтр, плоская кассета) и ДРОН 2.0 (CuK α , фокусирующий монокристалл кварца на первичном пучке).

Анализ работ, посвященных конформационному исследованию полидиметилсилана, основная цепь ко-

торого состоит из одних атомов кремния, и аналогичных соединений с той же основной цепью, но с разными боковыми группами показывает, что реализуемая конформация макроцепей есть функция бокового обрамления, однако оптимальной конформацией для данных полимеров является плоский транс-зигзаг.

Экспериментальное исследование ПДМСМ (структурная формула - $[-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-]_n$) методом PCA показало, что внутрицепная периодичность составляет 0,8 нм. Эта величина сильно отличается от периодичности для плоского зигзага ($d = 0,33$ нм), что подтверждает ранее сделанное предположение [2] о реализации в данном полимере гош-конформации.

Анализ ПМТМДС (структурная формула - $[-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-]_n$) показал, что для данного полимера плоский транс-зигзаг также не реализуется. Средняя периодичность вдоль цепи, в этом случае, должна быть равной 0,518 нм, что намного превышает экспериментальную величину (0,448 нм). В результате машинного моделирования оказалось, что наиболее вероятной для данного вида соединения является гош-конформация, что подтверждается экспериментом.

Структурную формулу для данного соединения также можно представить в виде $[-\text{Si}(\text{R})_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{R})_2-]_n$, где R - метильные радикалы. При этом атомы углерода в данном фрагменте оказываются центром симметрии относительно групп Si(R). Конформационный анализ показал, что эта повторяющаяся симметрия оказывает влияние на расположение атомов углерода, располагая их в транс-положении относительно друг друга, а также на малый разброс в значениях валентных углов SiSiC и SiCSi.

Интерес представляют конформационные расчеты для ПДМСТМ, (структурная формула - $[-\text{Si}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)_3-]_n$). Четкой слоевой линии на фоторентгенограмме соответствует периодичность $c = 0,281$ нм. Расчет конформации, соответствующий данному периоду идентичности, показал, что минимальное расстояние между атомами кремния должно соответствовать периодичности вдоль цепи при ее максимальной деформации порядка 0,47 нм, что существенно больше приведенного выше экспериментального значения. Помимо слоевой линии, соответствующей вышеупомянутой периодичности, на рентгенограмме присутствуют запрещенные отражения, которые могут возникнуть при сдвиговых нарушениях вдоль оси «с». Данные запрещенные отражения образуют слоевую линию, причем сопоставление «размытой» и четкой слоевых линий позволяет проиндентифицировать их соответственно как первую и вторую. Расчеты показали, что для расстояния 0,562 нм хорошее соответствие наблюдается для плоского транс-зигзага.

Небольшие отклонения торсионных углов от идеального значения (180°), по-видимому, свидетельствуют о влиянии атомов кремния на конформационное строение макромолекулярных цепей. При этом средняя расчетная периодичность (0,57 нм), а также малая относительная энергия конформера (0,02 ккал/моль), несомненно, свидетельствуют в пользу данной модели.

По-видимому центральносимметричность фрагмента SiCCCSi, а также увеличение доли числа атомов углерода в основной цепи приводят к большей энергетической выгодности транс-конформеров, как это наблюдается для полиэтилена, основная цепь которого, как известно, обладает конформацией плоского транс-зигзага.

Наши исследования были бы неполными, если бы мы, рассмотрев влияние основной цепи, не рассмотрели аналогичное влияние бокового обрамления на конформационное строение соединений с карбосилановой основной цепью.

Сравнение экспериментально полученного расстояния ($d = 0,529 \pm 0,02$ нм) для ПДБСТМ (структурная формула - $[-\text{Si}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2-(\text{CH}_2)_3-]_n$) с аналогичным параметром $d \sim 0,562$ нм для ПДМСТМ, молекулы которого находятся в трансконформационном состоянии, показывает, что для данного соединения плоский транс-зигзаг не реализуется. Расчеты с помощью программы MMM подтвердили предположение о наличии гош-конформации в системе. Равенство валентных углов SiCC, CCSi, их некоторое отличие от валентного угла CCC, а также различие в экспериментально полученных периодичностях вдоль оси цепи для ПДБСТМ и ПДМСТМ говорят, по-видимому, о существенном влиянии на реализуемую конформацию строения углеродной цепочки между атомами кремния (центральносимметричность фрагмента SiCCCSi относительно атома углерода), с одной стороны, и бокового обрамления, с другой.

Таким образом, проведенный анализ поликарбосилановых полимеров показал, что для соединений с варьируемой основной цепью (изменением соотношения числа атомов углерода и кремния), при неизменном симметричном боковом обрамлении, существенное преобладание атомов того или иного сорта приводят к реализации транс-конформации (ПДМС, ПЭ, ПДМСТМ). Увеличение сил взаимодействия между атомами разных сортов в основной цепи, как это наблюдается у ПДМС (разные атомы чередуются), приводит к увеличению вероятности гош-конформации.

Для полимеров с различающимся боковым обрамлением (ПДМСТМ, ПДБСТМ) можно заметить, что уменьшение внутримолекулярного расстояния прямо пропорционально увеличению числа атомов в боковом обрамлении. Данная зависимость свидетельствует о большей выгодности гош-конформации с уменьшением подвижности атомов кремния в основной цепи. Несомненно, большое влияние на конформационное строение оказывает также наличие периодичных центрально-симметричных участков в полимерных макроцепях, делая транс-состояние более выгодным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
2. Schimmel K. Poly(dimethylsilylmethylenes) 1. Possibilities of synthesis and statistical properties of the polymer chain // Wiss. Zeit. Tech. Hoch. Leuna-Merseburg. 1988. V. 30. № 4. P. 482-494.