

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 541.64:547:1'128;530.145:541.67:547.321

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
КАРКАСНЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ  
И МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

М.С. Дронова, научный сотрудник, \*А.Н. Биляченко, старший научный сотрудник, А.Д. Кирилин, заведующий кафедрой, \*Е.С. Шубина, заведующий лабораторией, \*М.М. Левицкий, старший научный сотрудник

\*кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, 119991 Россия

e-mail: dronovamarina@gmail.com

**К**вантово-химическими расчетами каркасных органосилесквиоксанов показано, что наибольшей стабильностью обладает кубановая структура ( $\text{MeSiO}_{1.5}$ )<sub>8</sub>. Проведено уточнение механизма расщепления олигомерных металлоорганосилоксанов органосиланолятами щелочных металлов, предложена схема синтеза. На основании расчетов предположено, что реакции металлосодержащих силоксанов определяются координирующим влиянием растворителей.

**Ключевые слова:** каркасные органосилоксаны, каркасные металлоорганосилоксаны, энтальпия образования, квантово-химические расчеты.

## Введение

Квантово-химический анализ каркасных органосилесквиоксанов (КОСС) представлен преимущественно работами, в которых анализируются структуры общей формулы  $[\text{HSiO}_{1.5}]_n$  [1]. Использование методов DFT позволило рассчитать структуры, содержащие до 16 атомов Si [2]. Обнаруженные при масс-спектрометрических измерениях силесквиоксановые кластеры, содержащие до 38 атомов Si, полученные каталитической перегруппировкой октамерных КОСС [3], стимулировали новые квантово-химические работы, в которых объекты  $[\text{HSiO}_{1.5}]_n$  содержали до 60 атомов Si [4], затем последовал анализ структур с числом атомов Si до 240 [5]. Моделирование механизма наращивания каркаса, предложенное ранее для фуллеренов [6], использовано при полуэмпирическом расчете каркасных структур  $[\text{HSiO}_{1.5}]_n$ , где  $n = 24-36$  [7]. Однако квантово-химическое изучение каркасных металлоорганосилоксанов (КМОС), содержащих переходные металлы, представлено незначительным количеством работ из-за сложности, возникающих при расчете высокоспиновых молекул. Так, например, анализ электронной структуры каркасного Cr-содержащего металлосилоксана  $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OSi}^i\text{Bu}_3)]_4$  проводили по упрощенной модели  $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OH})]_4$ , составленной на основе структурных параметров, полученных из результатов рентгеноструктурного анализа исходного каркасного соединения с группами  $-\text{OSi}^i\text{Bu}_3$  [8]. Другой пример исследования прочности связей Cu–O и Si–O в соединениях  $\text{R}_3\text{SiOCu}$  и  $\text{R}_3\text{SiOCu---PR}'_3$  (R = H, Me, Ph; R' = H, Me, *t*-Bu, Ph) в сравнении с соединениями, где атом O заменен на S или Se, приведено в работе [9]. Расчет

проводили DFT-методом (с учетом дисперсионных взаимодействий). Еще одним примером квантово-химического исследования каркасных органосилоксанов является сравнение прочности связи Si–C в металлоорганосилоксанах методом DFT (B3LYP/DZ), описанное в работе [10].

## Экспериментальная часть

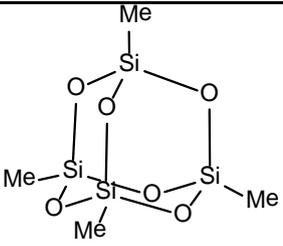
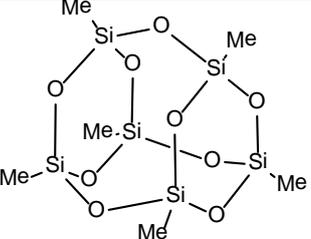
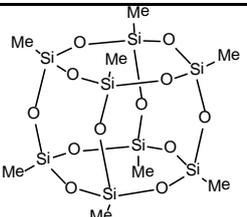
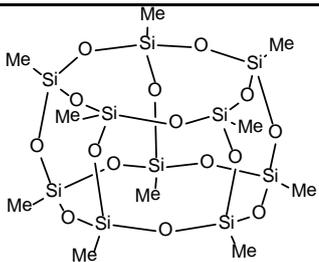
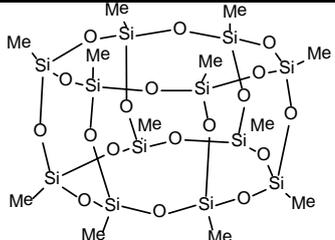
В отличие от перечисленных работ, анализирующих гипотетические структуры, мы сосредоточили внимание на реально синтезированных соединениях. Анализ опубликованных работ по синтезу каркасных органосилесквиоксанов (КОСС) общей формулы  $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$  показал, что соединения с  $n = 4, 6, 10, 12$  представлены единичными работами, в то время как число работ, описывающих соединения  $[\text{RSiO}_{1.5}]_8$ , превышает 30, что косвенно указывает на повышенную стабильность октамера. Для проверки этого обстоятельства мы провели оптимизацию геометрии каркасных органосилесквиоксанов  $[\text{MeSiO}_{1.5}]_n$  ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$ ), используя метод DFT-B3PW91/6-31g(d,p) в расчетной программе Gaussian 09.

Корректность выбранного метода проводили сравнением структурных параметров оптимизированного модельного соединения  $[\text{MeSiO}_{1.5}]_8$  и реально синтезированного  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_8$ . Из результатов, показанных в табл. 1, следует хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных структурных параметров.

Таблица 1. Оценка корректности выбранного метода расчета

Соединение	$\angle \text{Si-O-Si}$ (град)	Si-O (Å)
$[\text{MeSiO}_{1.5}]_8$	143.9–144.0	1.64–1.65
$[\text{PhSiO}_{1.5}]_8$	144.1–144.5	1.61–1.62

Таблица 2. Сравнение энергетических и геометрических параметров силоксановых каркасов

Силоксановый каркас	n	$E_n/n$ , ат.ед.	$A_{отн}$ (кДж/моль)	$\angle$ Si–O–Si (град)
	4	-442.294844	0.00	115.7–115.8
	6	-442.302549	-20.28	129.3–135.4
	8	-442.304753	-26.06	143.9–144.0
	10	-442.304662	-25.81	140.5–151.5
	12	-442.304272	-24.8	136.9–145.9

Сравнение энергий каркасных органосилсесквиоксанов проводили следующим образом. Определяли полную электронную энергию  $E$  (в ат. ед.) каждой молекулы, затем рассчитывали удельную энергию  $E_n/n$  в расчете на структурное звено  $\text{MeSiO}_{1.5}$ , где  $n$  – количество силоксановых фрагментов в молекуле. Поскольку наибольшая величина, показывающая наименее выгодную каркасную структуру,  $E_n/n = -442,29$  ат.ед. получилась для  $n = 4$  с ней сравнивали остальные полученные величины, с использованием формулы:

$$A_{отн} = (E_n/n - E_4/4) \times 627.5,$$

где:  $A_{отн}$  – параметр, характеризующий энергетическую выгоду образования силоксанового

каркаса относительно  $(\text{MeSiO}_{1.5})_4$  в расчете на одно силоксановое звено  $\text{MeSiO}_{1.5}$  (в кДж/моль);

$E_n$  – полная электронная энергия молекулы, состоящей из  $n$  фрагментов  $\text{MeSiO}_{1.5}$  (в ат. ед.);  
 $n$  – количество фрагментов  $\text{MeSiO}_{1.5}$  в молекуле.

Поскольку параметр  $A_{отн}$  показывает энергию стабилизации фрагмента  $\text{MeSiO}_{1.5}$  в  $n$ -членном каркасе относительно тетрамерного каркаса, то наиболее энергетически выгодной структурой является  $(\text{MeSiO}_{1.5})_8$ . Однако, необходимо отметить, что энергетическая предпочтительность структур  $(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}$  и  $(\text{MeSiO}_{1.5})_{12}$  отличается от  $(\text{MeSiO}_{1.5})_8$  меньше чем на 1.25 кДж/моль (в пересчете на одно звено  $\text{MeSiO}_{1.5}$ ). Структура  $(\text{MeSiO}_{1.5})_6$  несколько менее выгод-

ная по сравнению с 8-, 10- и 12- членными каркасами. Помимо энергетических характеристик, предпочтительность образования той или иной структуры подтверждается величинами углов Si–O–Si в каркасе, которые для  $(\text{MeSiO}_{1.5})_8$  имеют значение более, близкое к равновесному в ненапряженных силоксанах [11]. Ряд относительной выгодности структур коррелирует с отклонением углов Si–O–Si в каркасе от равновесных значений. У  $(\text{MeSiO}_{1.5})_4$  и  $(\text{MeSiO}_{1.5})_6$  углы напряжены и заметно отклоняются от оптимального значения, в соединениях  $(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}$  и  $(\text{MeSiO}_{1.5})_{12}$  циклы имеют складчатую конфигурацию, величина углов Si–O–Si варьирует в широком диапазоне с заметными отклонениями от равновесного значения. Можно полагать, что именно этим объясняется тот факт, что основная масса работ по синтезу подобных структур содержит описание кубановых каркасов  $[\text{RSiO}_{1.5}]_8$ , поскольку большинство синтезов приводит именно к этой структуре. Использование расчетного метода позволило нам решить ряд вопросов, связанных с формированием каркасной структуры металлоорганосилоксанов. Ранее нами была предложена альтернативная методика синтеза КМОС расщеплением олигомерных металлоорганосилоксанов органосиланолятами щелочных металлов [12], однако не был решен вопрос, как протекает решающая стадия процесса, происходит ли только расщепление органосиланолятом силоксанового фрагмента Si–O–Si в олигомере, или в этом превращении участвует также металлосилоксановый фрагмент Si–O–M (рис. 1). С этой целью был проведен анализ модельных схем расщепления медьсодержащих металлоорганосилоксанов, с использованием расчетного метода DFT-B3PW91/6-31g(d,p) в расчетной программе Gaussian 09.

В модельных соединениях, выбранных для расчета, координационная сфера ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  заполнена молекулами воды с учетом координационного числа, соответствующего значениям, взятым из результатов рентгеноструктурного анализа аналогичных соединений, для мультиплетности иона Cu(II) выбрано значение 2.

В рамках точности используемого метода можно полагать, что возможно протекание обоих процессов с незначительным энергетическим преимуществом у процесса расщепления силоксанового фрагмента, сопровождаемого небольшим экзотермическим эффектом. Очевидно, что прочности связей Si–O–Si и Si–O–Met могут несколько различаться из-за особенностей неупорядоченной структуры полимера, а также изменяться за счет сольватации атомов металла координирующими раствори-

телями различной природы (диоксан, спирты, нитрилы). Анализ полученных данных позволил предложить принципиальную схему процесса расщепления олигомерного Cu-содержащего фенилсилоксана органосиланолятом натрия с образованием каркасного медьфенилсилоксана (рис. 2), структура которого описана в [12].

Схема включает последовательные стадии введения органосиланолята натрия, который расщепляет силоксановые фрагменты, встраиваясь в структуру, при этом ион поливалентного металла формирует каркас, организуя свою координационную сферу с помощью силанолят-анионов, поставляемых органосиланолятной группой. На первой стадии показано введение одной молекулы силанолята, на следующей – еще трех молекул.

Сравнительно недавно была показана возможность изомерного перестраивания каркасов Cu-КМОС. При длительном нагревании в органических растворителях (бутанол, диоксан) изомер **A** ( $R = \text{Ph}$ ), содержащий два шестичленных силоксановых цикла, постепенно трансформируется в каркас **B**, включающий один двенадцатичленный силоксановый цикл (показан утолщенными линиями, рис. 3) [13].

Вопрос, является ли такой переход следствием того, что рассматриваемые структуры имеют заметно различающуюся энтальпию образования, или это результат замены сольватного растворителя, координирующего определенным образом фрагменты каркаса в процессе синтеза, был решен нами с помощью квантово-химических вычислений. Для уменьшения объема вычислительных операций были выбраны модели, в которых Ph-группа у кремния заменена на Me, мультиплетность модельных систем была выбрана на основе экспериментальных результатов, полученных при магнитных измерениях соответствующих Ph-содержащих Cu-КМОС [14].

Расчеты показали, что энтальпия образования **B** на 34.4 кДж/моль превышает энтальпию образования **A**, что следует считать величиной незначительной, то есть соизмеримой с невалентными межмолекулярными взаимодействиями. Можно полагать, что в процессе формирования каркаса предпочтение в пользу той или иной структуры определяется координирующим влиянием сольватных растворителей.

#### Закключение

Таким образом, квантово-химический анализ позволил установить причину преимущественного образования кубановых структур в КОСС, уточнить механизм получения КМОС из олигомерных металлосилоксанов и определить особенности изомерной перестройки Cu-КМОС.

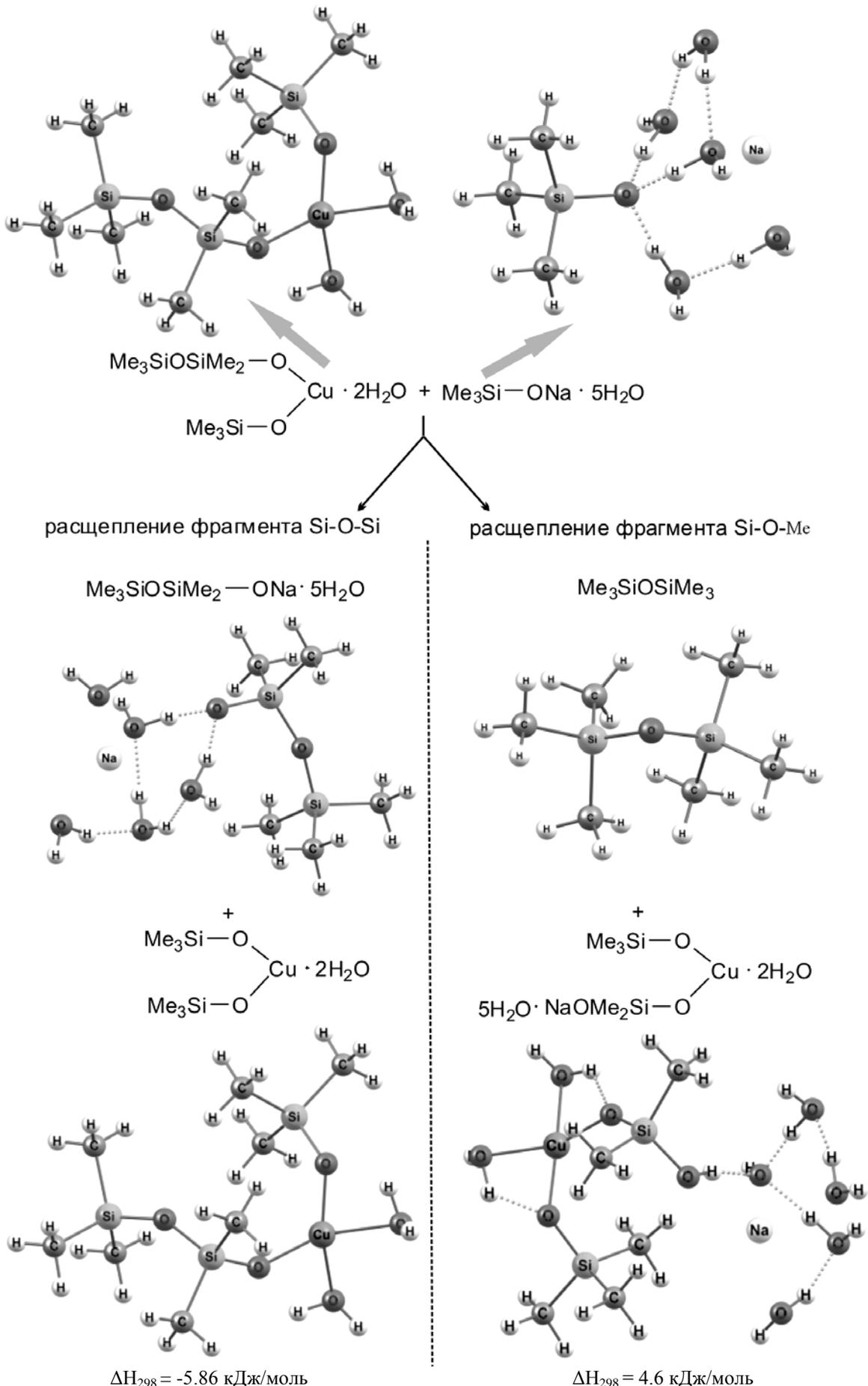


Рис. 1. Расчет возможных схем расщепления Cu-силоксана силинолатом натрия (рядом с формулами помещены изображения оптимизированных структур).

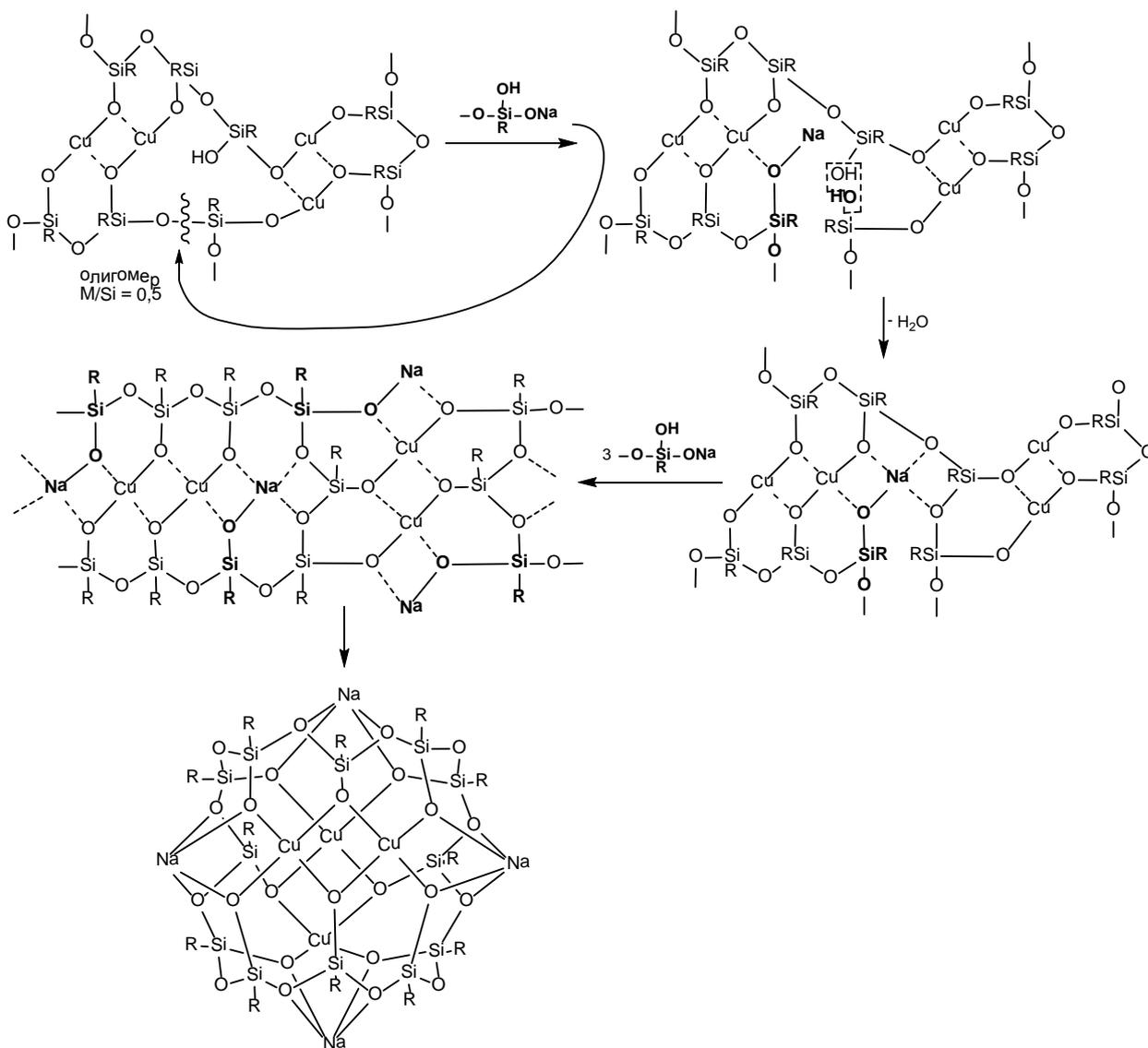


Рис. 2. Схема синтеза Cu-КМОС из олигомерного металлосилоксана. Место разрыва связи показано волнистой линией. Входящие в структуру молекулы силанолов выделены утолщенным шрифтом.

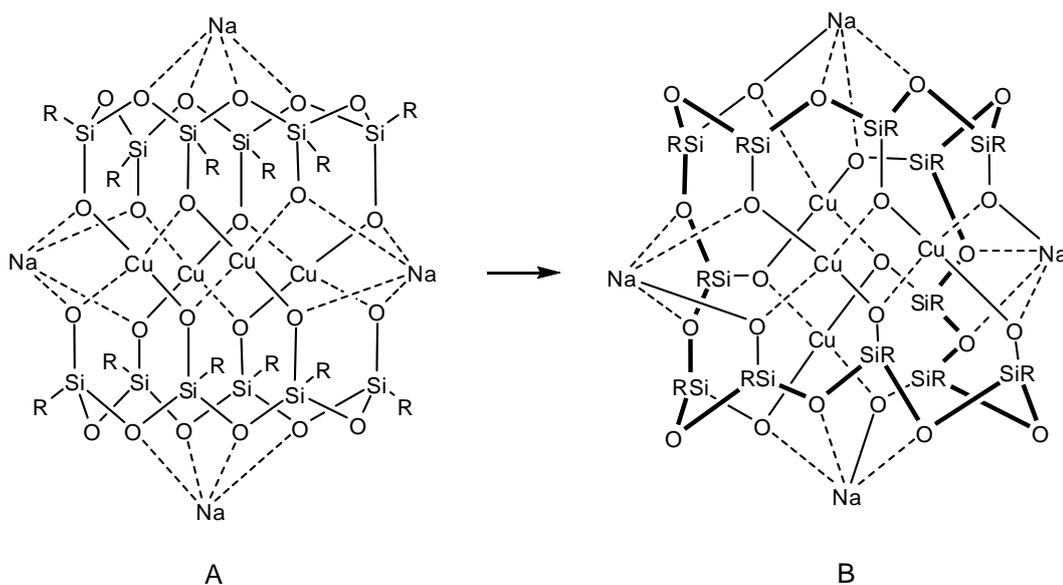


Рис. 3. Изомеризация Cu-КМОС.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00646).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Kudo T., Gordon M.S. theoretical studies of the mechanism for the synthesis of silsesquioxanes // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 4058–4063.
2. Xiang K.-H., Pandey R., Pernicz U.C., Freeman C. Theoretical study of structural and electronic properties of H-silsesquioxanes // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 8704–8711.
3. Rikowski E., Marsmann H.C. Cage-rearrangement of silsesquioxanes // Polyhedron. 1997. V. 16. P. 3357–3361.
4. Wichmann D., Jug K. MSINDO study of hydridosilsesquioxanes // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 10087–10091.
5. Jug K., Wichmann D. MSINDO study of large silsesquioxanes // J. Comput. Chem. 2000. V. 16. P. 1549–1553.
6. Endo M., Kroto H.W. Formation of carbon nanofibers // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 6941–6944.
7. Jug K., Glorizovy I.P. Mechanism of silsesquioxane growth // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 1062–1066.
8. Sydora O.L., Wolczanski P.T., Lobkovsky E.B., Buda C., Cundari Th.R. Low-coordinate chromium siloxides. The “box”  $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OSi}t\text{Bu}_3)]_4$ , distorted trigonal  $[(t\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Cr}][\text{Na}(\text{benzene})]$  and  $[(t\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Cr}][\text{Na}(\text{dibenzo-18-c-6})]$ , and trigonal  $(t\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Cr}$  // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 2606–2618.
9. Jacobsen H., Fink M.J. Decomposition cascades of dicoordinate copper(I) chalcogenides // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. V. 13. P. 5294–5299.
10. Borisov Yu.A., Papkov V.S., Sergienko N.V., Zavin B.G., Buzin M.I. Si–C bond strength in cage-like methylsilsesquioxanes and methyl-bearing metalosilsesquioxanes estimated from DFT calculations // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2010. V. 59. P. 881–885.
11. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1976. 413 с.
12. Завин Б.Г., Сергиенко Н.В., Биляченко А.Н., Черкун Н.В., Дронова М.С., Корлюков А.А., Старикова О.М., Левицкий М.М., Тимофеева Г.И. Синтез биметаллических каркасных металлоорганосилоксанов из полимерных металлосилоксанов // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 8. С. 1621–1624.
13. Zavin B.G., Sergienko N.V., Gorodnichev E.V., Myakushev V.D., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu. Rearrangement of the siloxane skeleton in Cu–Na-containing phenylsiloxanes // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. P. 245–246.
14. Rentschler E., Gatteschi D., Cornia A., Fabretti A.C., Barra A.-L., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. Molecule-based magnets: Ferro- and antiferromagnetic interactions in copper(II)–polyorgano-siloxanolate clusters // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 4427–4431.

## AB INITIO CALCULATION OF CAGE-LIKE SILOXANES AND METALLOSILOXANE STRUCTURE FORMATION

M.S. Dronova<sup>®</sup>, \*A.N. Bilyachenko, A.D. Kirilin, \*E.S. Shubina, \*M.M. Levitsky

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

\*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>®</sup> Corresponding author e-mail: dronovamarina@gmail.com

Several *ab initio* (DFT-B3PW91/6-31g(d,p)) calculations of cage-like siloxanes  $(\text{MeSiO}_{1.5})_n$  ( $n = 4\text{--}12$ ) have been made. It was shown that cubane-like structure  $(\text{MeSiO}_{1.5})_8$  is the most stable one. Refined mechanism of polymeric metallasiloxanes cleavage by the silanolates has been suggested. It has been shown that isomerisation of Cu-containing siloxanes (rearrangement of sandwich-like form into globule-like form) is mostly governed by the coordination properties of solvates.

**Key words:** cage-like siloxanes, cage-like metallasiloxanes, formation enthalpy, *ab initio* calculations.