

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛЕСЕКВИОКСАНОВ

 $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, $\text{H}@Me_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, $\text{He}@Me_8\text{Si}_8\text{O}_{12}^+$ и $\text{He}@Me_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

С.Г. Семенов, М.Е. Бедрина

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: ssemenow7@yandex.ru

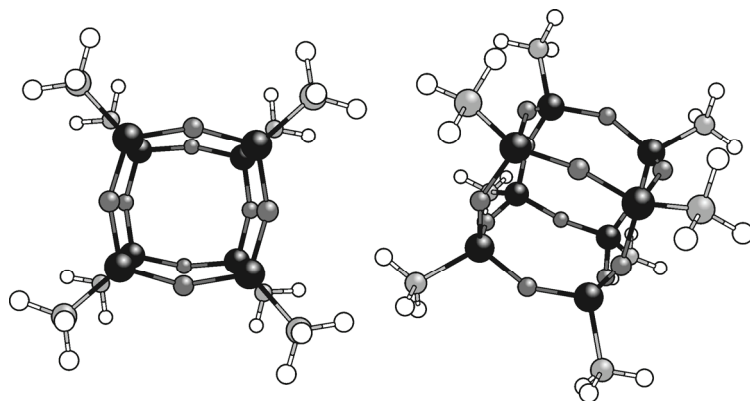
Статья поступила 10 мая 2012 г.

Квантово-химическими методами PBE0 и B3LYP/сс-pVTZ, PBE0, B3LYP, RHF и MP2/6-31G(d,p) вычислены структурные параметры окта(силесеквиоксана) $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ и окта(метилсилесеквиоксана) $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$. Эти молекулы и комплексы $\text{H}@Me_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, $\text{He}@Me_8\text{Si}_8\text{O}_{12}^+$ и $\text{He}@Me_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ обладают высокосимметричными (O_h) равновесными конфигурациями. С использованием метода PBE0 и многоцентрового базиса сс-pVTZ, общего для комплекса и его компонентов, достигнуто совпадение расчетной поляризуемости свободного атома He с экспериментальным значением $0,21 \text{ \AA}^3$ и определена депрессия поляризуемости $\text{He}@Me_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ $0,17 \text{ \AA}^3$. Во избежание ложного вывода о молекулярной симметрии расчеты структуры силесеквиоксанов должны выполняться с достаточно высокой точностью (Int = ultrafine и Opt = tight при использовании компьютерной программы GAUSSIAN).

Ключевые слова: силесеквиоксаны, эндокомплексы, гелий, кубическая симметрия, структура, поляризуемость, PBE0, B3LYP, сс-pVTZ, MP2.

Молекулы окта(силесеквиоксана) $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ и окта(метилсилесеквиоксана) $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ представляют собой квазисферические силоксановые нанокластеры, заключенные в оболочку из атомов водорода или метильных групп. Каждый атом кремния связан с тремя атомами кислорода и с атомом водорода или углерода, а каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния (см. рисунок).

Отличные от оптимальных размеры монокристаллов и изменение их качества в процессе рентгеноструктурного исследования приводят к разбросу в экспериментальных длинах связей



Структура молекулы окта(метилсилесеквиоксана) $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

Т а б л и ц а 1

Равновесные межъядерные расстояния и валентные углы в молекулах окта(силсесквиоксана) и окта(метилсилсесквиоксана), Å и град.

Связь или угол	Базис 6-31G(<i>d</i> , <i>p</i>)				Базис cc-pVTZ		PCA [1, 2]
	RHF	MP2	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	
Окта(силсесквиоксан) H ₈ Si ₈ O ₁₂							
Si—O	1,627	1,649 (1,640)*	1,644	1,639	1,637	1,631	1,61**
Si—H	1,453	1,455 (1,454)	1,464	1,467	1,462	1,467	1,48**
Si(O)Si	3,138	3,168 (3,160)	3,162	3,152	3,148	3,135	3,04—3,05
∠OSiO	109,0	109,8 (109,2)	109,6	109,7	109,3	109,7	110,4**
∠SiOSi	149,4	147,8 (148,9)	148,1	148,0	148,1	147,9	145,0**
Окта(метилсилсесквиоксан) Me ₈ Si ₈ O ₁₂							
Si—O	1,629	1,653 (1,644)	1,648	1,649	1,640	1,634	1,60—1,62
Si—C	1,853	1,849 (1,842)	1,855	1,848	1,852	1,846	1,87—1,92
C—H	1,086	1,093 (1,093)	1,094	1,094	1,090	1,091	—
Si(O)Si	3,148	3,179 (3,168)	3,174	3,163	3,161	3,148	3,07—3,08
∠OSiO	110,2	109,6 (109,2)	109,3	109,4	109,2	109,3	108,2—112,6
∠SiOSi	149,9	148,2 (149,0)	148,8	148,6	149,0	148,7	144,2—146,3

* В скобках приведены результаты расчета с базисом 6-311G(*d*,*p*).

** Среднее значение (см. [2]).

[1—3]. По этим причинам и в силу деформирующего воздействия кристаллической решетки экспериментально определяемая симметрия молекул в кристаллах может быть ниже истинной симметрии свободных молекул.

В настоящей работе неэмпирическими квантово-химическими методами RHF, MP2 и методами теории функционала электронной плотности (DFT) B3LYP и PBE0 с использованием сферических гауссовых орбиталей различного типа [cc-pVTZ и 6-31G(*d*,*p*)] при заданной кубической симметрии O_h вычислены равновесные структурные параметры свободных молекул окта(силсесквиоксана), окта(метилсилсесквиоксана) и эндодральных комплексов H@Me₈Si₈O₁₂, He@Me₈Si₈O₁₂⁺ и He@Me₈Si₈O₁₂ с атомами водорода или гелия внутри молекулы окта(метилсилсесквиоксана).

Расчеты выполнены на высокопроизводительном вычислительном комплексе факультета прикладной математики — процессов управления СПбГУ с применением компьютерной программы GAUSSIAN-03 [4]. Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Отсутствие в расчетном колебательном спектре мнимых частот служит подтверждением соответствия заданной кубической симметрии O_h минимуму энергии молекулы или комплекса.

Т а б л и ц а 2

Расстояния между атомными ядрами и центром эндокомплекса, вычисленные методом PBE0/cc-pVTZ, Å

Атом	Me ₈ Si ₈ O ₁₂	H@Me ₈ Si ₈ O ₁₂	He@Me ₈ Si ₈ O ₁₂ ⁺	He@Me ₈ Si ₈ O ₁₂
Si	2,727	2,727	2,758	2,731
O	2,667	2,674	2,647	2,670
C	4,572	4,573	4,591	4,576
H	5,061	5,061	5,079	5,064

Такой результат получается при достаточно высокой точности вычислений, определяемой ключевыми словами $\text{Int} = \text{Ultrafine}$ и $\text{Opt} = \text{Tight}$. При меньшей (стандартной) точности в колебательном спектре молекулы (O_h) $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ появляется мнимое волновое число $i20 \text{ см}^{-1}$ (B3LYP/сс-pVTZ) или $i16 \text{ см}^{-1}$ (B3LYP/6-31G(d_s, p)), что влечет ошибочный вывод о более низкой, чем O_h -симметрии. При повышении точности вычислений указанные мнимые числа замещаются вещественными волновыми числами: 45 и 39 см^{-1} соответственно.

Равновесные длины связей Si—O больше, а связей Si—C меньше усредненных рентгенографических длин. Равновесные углы OSiO меньше, а углы SiOSi больше усредненных рентгенографических валентных углов. Применение метода PBE0 вместо более популярного метода B3LYP приводит к незначительному сокращению равновесных расстояний между ядрами атомов кремния и кислорода. Такой же эффект дает замена базиса 6-31G(d_s, p) на более полный базис сс-pVTZ. При этом расчетные равновесные межъядерные расстояния приближаются к рентгеноструктурным длинам связей Si—O.

В работе [5] посредством γ -облучения $(\text{Me}_3\text{SiO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ получен эндокомплекс с атомом водорода внутри окта(триметилсилоксисилесеквиоксанового) полиэдра, устойчивый при комнатной температуре в кристаллическом состоянии, в диэтиловом эфире и в дихлорметане. Нами выполнен квантово-химический расчет аналогичного эндокомплекса с атомом гелия внутри окта(метилсилесеквиоксанового) полиэдра. Комплекс ${}^3\text{He}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ может рассматриваться как продукт β -распада тритиевого комплекса ${}^3\text{H}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ с последующим захватом электрона катионом ${}^3\text{He}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}^+$. Многие эндокомплексы с атомом ${}^3\text{He}$, например ${}^3\text{He}@ \text{C}_{60}$, ${}^3\text{He}@ \text{C}_{70}$, ${}^3\text{He}@ \text{C}_{60}^{6-}$, ${}^3\text{He}@ \text{C}_{70}^{6-}$ [6], прототропные изомеры комплексов ${}^3\text{He}@ \text{C}_{60}\text{H}_{38}$, ${}^3\text{He}@ \text{C}_{60}\text{H}_{40}$, ${}^3\text{He}@ \text{C}_{60}\text{H}_{42}$ и ${}^3\text{He}@ \text{C}_{60}\text{H}_{44}$ [7] синтезированы (с целью экспериментального исследования структуры и химических реакций углеродных нанокластеров методом ЯМР ${}^3\text{He}$) посредством внедрения атома гелия в фуллереновую полость.

Расчеты квантово-химическим методом PBE0/сс-pVTZ предсказывают высокую симметрию (O_h) комплексов $\text{H}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, $\text{He}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}^+$ и $\text{He}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ с атомом водорода или гелия в центре полиэдра и равновесными параметрами, приведенными в табл. 2. Электронная поляризуемость катионного гелиевого эндокомплекса ($58,7 \text{ \AA}^3$) намного больше электронных поляризуемостей электрически нейтральных гелиевого и водородного эндокомплексов ($39,8$ и $40,5 \text{ \AA}^3$ соответственно).

Атомы внутри трех рассматриваемых эндокомплексов можно считать электрически нейтральными. Натуральный анализ заселенностей (NPA [8, 9]) дает для водорода заряд $-0,068$ а.е., для гелия заряды $0,013$ а.е. в катионе $\text{He}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}^+$ и $0,028$ а.е. в незаряженном комплексе $\text{He}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$. Альтернативный способ расчета заряда q_X методом дифференцирования дипольного момента эндокомплекса (или его катиона) по смещению центрального атома X относительно равновесного положения в центре симметрии дает q_{H} $0,105$ а.е. и q_{He} $-0,053$ а.е. (q_{He} $-0,005$ а.е. в случае катиона).

Структура электрически нейтрального комплекса $\text{He}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ характеризуется длинами связей Si—O $1,637$, Si(O)Si $3,153$, Si—C $1,845$ и C—H $1,091 \text{ \AA}$. Сложением равновесного расстояния He—H в $\text{He}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ с ван-дер-ваальсовым радиусом атома водорода $1,16 \text{ \AA}$ [10] получаем внешний радиус эндокомплекса R $6,22 \text{ \AA}$. Радиус полости, занятой атомом гелия, r $1,38 \text{ \AA}$ определен как разность вычисленного межъядерного расстояния He—O $2,670 \text{ \AA}$ и ван-дер-ваальсового радиуса атома кислорода $1,29 \text{ \AA}$ [10]. Связь Si—O ($1,637 \text{ \AA}$) в эндокомплексе на $0,003 \text{ \AA}$ длиннее, чем в пустом полиэдре. Остальные длины связей и валентные углы при введении гелия в полиэдр практически не меняются.

Вычисленный в гармоническом приближении колебательный спектр комплекса ${}^3\text{He}@ \text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ начинается с волнового числа 48 см^{-1} . Колебанию атома ${}^3\text{He}$ внутри полости соответствует большее волновое число 415 см^{-1} и неприводимое представление T_{1u} .

Локализация атома внутри полиэдра $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ увеличивает энергию системы (${}^3\text{H}$ и ${}^3\text{He}$) & $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ на $6,2$ и $10,4$ ккал/моль соответственно. Вследствие ограничения свободы движения

эндоатома в пространстве и его малой массы "нулевые" колебания вносят заметный вклад (1,2 и 2,0 ккал/моль соответственно) в формальную энергию связи компонентов комплекса.

Расчетная поляризуемость комплекса $\text{He}@\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ на $0,02 \text{ \AA}^3$ больше суммы поляризуемостей его компонентов. Однако этот результат нельзя признать достоверным, так как поляризуемость свободного гелия ($0,097 \text{ \AA}^3$), вычисленная с гауссовыми функциями *сс-рVTZ*, центрированными на одном лишь ядре He, на 54 % меньше экспериментального значения $0,21 \text{ \AA}^3$ [11].

Более точные результаты получены нами при расчете энергий и поляризуемостей компонентов с тем же многоцентровым базисом гауссовых орбиталей *сс-рVTZ*, который использован при расчете энергии и поляризуемости эндокомплекса. После такого расширения базиса относительная энергия комплекса $\text{He}@\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ повысилась на $0,23$ ккал/моль*. Расчетная поляризуемость гелия увеличилась на 118 % и достигла экспериментальной величины $0,21 \text{ \AA}^3$. Поляризуемость пустого окта(метилсилсесквиоксана) (O_h) $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ после пополнения базиса гауссовыми орбиталями *сс-рVTZ* гелия увеличилась на 0,5 % и достигла $39,98 \text{ \AA}^3$. Поляризуемость комплекса $\text{He}@\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ($39,81 \text{ \AA}^3$) теперь на $0,17 \text{ \AA}^3$ меньше суммы поляризуемостей его компонентов ($39,98 \text{ \AA}^3$). Депрессия поляризуемости составляет всего лишь 0,4 % от поляризуемости эндокомплекса, но 81 % от поляризуемости свободного атома гелия. Внутри проводящей сферы при невозможности обмена электронами поляризуемость атома гелия терялась бы полностью в силу эффекта электростатической защиты.

Заметим в заключение, что выполненные нами расчеты не подтвердили высокую симметрию (D_{nh}) равновесных конфигураций двух следующих за (O_h) $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ членов ряда призматических силсесквиоксана $\text{H}_{2n}\text{Si}_{2n}\text{O}_{3n}$ и их полностью метилированных аналогов $\text{Me}_{2n}\text{Si}_{2n}\text{O}_{3n}$. Для дека(силсесквиоксана) (D_{5h}) $\text{H}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{15}$, дека(метилсилсесквиоксана) (D_{5h}) $\text{Me}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{15}$ [13] и додека(силсесквиоксана) (D_{6h}) $\text{H}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{18}$ получены по 4 мнимых частоты, для додека(метилсилсесквиоксана) (D_{6h}) $\text{Me}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{18}$ — 6 мнимых частот, в то время как в колебательных спектрах их углеродных аналогов, т.е. стабильной молекулы пентапризмана (D_{5h}) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ и гипотетической молекулы гексапризмана (D_{6h}) $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, мнимые частоты отсутствуют [14, 15]. Поэтому вывод о кубической симметрии молекул окта(силсесквиоксана) (O_h) $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, окта(метилсилсесквиоксана) (O_h) $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ и эндокомплексов нельзя считать тривиальным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Larsson K. // *Arkiv Kemi*. – 1960. – **16**, N 3. – S. 203 – 208.
2. Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Байдина И.А. и др. // *Журн. структур. химии*. – 1982. – **23**, № 3. – С. 120 – 129.
3. Лукевиц Э.Я., Пудова О.А., Стуркович Р.Я. Молекулярная структура кремнийорганических соединений. – Рига: Зинатне, 1988.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. GAUSSIAN-03, Rev. B.05. – Pittsburgh PA: Gaussian, 2003.
5. Sasamori R., Okaue Y., Isobe T., Matsuda Y. // *Science*. – 1994. – **265**. – P. 1691 – 1693.
6. Sternfeld T., Hoffman R.E., Saunders M. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – **124**, N 30. – P. 8786 – 8787.
7. Peera A., Saini R.K., Alemany L.B. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – N 21. – P. 4140 – 4145.

* Аналогичный прием с использованием минимального базиса существенно повысил точность квантово-химического расчета потенциала взаимодействия и инкремента поляризуемости двух атомов гелия (см. [12] и ссылки в ней).

8. *Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F.* // J. Chem. Phys. – 1985. – **83**, N 2. – P. 735 – 746.
9. *Glendening E.D., Reed A.E., Weinhold F.* // NBO. Ver. 3.1.
10. *Vilkov L.V., Mastryukov V.S., Sadova N.I.* Determination of the geometrical structure of free molecules. – М.: Mir Publishers, 1983.
11. Справочник химика. Т. 1. Изд. 2-е, перераб. и доп. / Под ред. Б.П. Никольского. – М., Л.: Химия, 1966.
12. *Каплан И.Г.* Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. – М., БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
13. *Байдина И.А., Подберезская Н.В., Борисов С.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 1980. – **21**, № 3. – С. 125 – 129.
14. *Minyaev R.M., Minkin V.I., Griбанова T.N., Starikov A.G.* // J. Org. Chem. – 2003. – **68**, N 22. – P. 8588 – 8594.
15. *Семенов С.Г., Соловьева А.Г.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 372 – 375.