

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК [543.443+544.18]:546.281

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАКИС(ТРИХЛОРСИЛИЛ)МЕТАНА, $C(SiCl_3)_4$ © 2009 Ю.С. Ежов^{1*}, С.А. Комаров¹, Е.П. Симоненко^{2,3}, Р.Г. Павелко²,
В.Г. Севастьянов^{2,3}, Н.Т. Кузнецов²¹Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН, Термоцентр им. В.П. Глушко, Москва²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва³Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

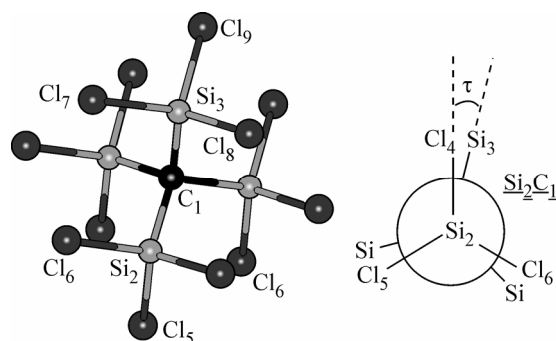
Статья поступила 14 мая 2008 г.

Методами квантовой химии и газовой электронографии (при температуре 303 ± 5 К) определены параметры геометрической конфигурации тетракис(трихлорсилил)метана, $C(SiCl_3)_4$. Рассчитаны частоты колебательного спектра. Величина барьера внутреннего вращения групп $SiCl_3$ относительно связи $Si-C$ составляет $148,7$ кДж/моль.

Ключевые слова: газовая электронография, квантовая химия, тетракис(трихлорсилил)метан, строение молекул, внутреннее вращение.

Известно, что в результате термического разложения тетракис(трихлорсилил)метана, $C(SiCl_3)_4$, могут образовываться исключительно летучий тетрахлорид кремния и карбид кремния. Поэтому данное соединение может быть перспективным прекурсором для получения высокодисперсного и высокочистого карбида кремния и композитов на его основе [1]. Однако термодинамическое моделирование процессов с участием этого соединения и его гомологов сдерживается отсутствием данных о термодинамических функциях. Для расчета последних методами статистической термодинамики необходима информация о строении $C(SiCl_3)_4$, особенно о характеристиках внутреннего вращения трихлорсилильных групп. Структура как свободной молекулы тетракис(трихлорсилил)метана $C(SiCl_3)_4$, так и строение вещества в твердой фазе экспериментально не исследовались. В связи с этим, целью настоящей работы являлось исследование особенностей строения свободных молекул тетракис(трихлорсилил)метана методом газовой электронографии, а также квантово-химические расчеты частот колебательного спектра и барьера внутреннего вращения $SiCl_3$ -группы относительно связи $Si-C$, что позволяет получить полную информацию для вычисления термодинамических функций газообразного $C(SiCl_3)_4$.

Теоретические расчеты. Для теоретических расчетов использовался комплекс программ GAUSSIAN-98 [2]. Модель молекулы и нумерация атомов приведены на рис. 1.



Для оценки систематической погрешности теоретического определения структурных параметров и частот колебаний с анализом внутреннего вращения в расчете использовали методы RHF/6-31G(d), RHF/6-311G(d) и B3LYP/6-311G(d). Сравнение теоретических значений параметров, рассчитанных в различных приближениях, показало, что:

Рис. 1. Модель молекулы тетракис(трихлорсилил)метана, $C(SiCl_3)_4$

* E-mail: ezhovyus@mail.ru

Т а б л и ц а 1

Частоты колебательного спектра тетракис(трихлорсил)метана в газовой фазе

Тип	RHF	Нормирован- ные*	Тип	RHF	Нормирован- ные*	Тип	RHF	Нормирован- ные*	Тип	RHF	Нормирован- ные*
<i>E</i>	658	632	<i>A''</i>	629	604	<i>T</i>	830	797	<i>T</i>	212	204
	253	243		351	331		646	620		155	149
	154	149		169	162		618	594		139	133
	93	89		85	82		518	497		122	117
							310	297		69	66
							219	219			

* Коэффициент нормировки
 $K = 1,05$ [3]

— молекула имеет симметрию T_d во всех приближениях;
— во всех расчетах группировка SiCl_3 соответствует симметрии C_{3v} ;
— значения трех минимальных частот колебательного спектра практически равны для разных методов расчета;

— отношение теоретических частот, полученных методом RHF/6-311G(*d*), к экспериментальным характеристическим частотам, например, для Si_2Cl_6 и SiH_3CH_3 [3], составляет 1,05(3) для валентных и деформационных частот. Нормировка проводилась по частотам валентных и деформационных колебаний молекул тетрахлорсилана и метилсилана. Некоторые значения коэффициентов выпадают из указанного интервала. Это может быть обусловлено тем, что экспериментальные значения частот определены для жидкой фазы.

Полученные результаты трех вариантов расчетов (RHF/6-311G(*d*), RHF/6-311G(*d*), B3LYP/6-311G(*d*)) позволяют выбрать величины частот и структурных параметров (табл. 1), необходимые для расчета теоретических значений амплитуд колебаний. Сравнение этих величин друг с другом и значениями, характерными для них в различных соединениях кремния, показывает, что метод RHF приводит к завышенным, а метод B3LYP — заниженным величинам структурных параметров. При этом при использовании RHF/6-311G(*d*) были получены значения, наиболее близкие к экспериментальным значениям частот и с меньшим разбросом величин нормировочного множителя (см. выше.), которые и стали опорными в дальнейших расчетах.

Экспериментальная часть. Для электронографических исследований использовали препарат тетракис(трихлорсил)метана с содержанием основного компонента 99,9 %. Вещество синтезировано по методике, приведенной в [4], очищено перекристаллизацией из CCl_4 , аттестовано методами элементного анализа CHN (элементный анализатор EA1100 CHNS-0 фирмы "Carlo Erba Instruments") и РФА (камера типа Гинье G670 фирмы "Huber", детектор Imaging Plate, германиевый монохроматор, CuK_{α_1} -излучение). Температура плавления составила 410 ± 5 °C. Авторами [4] установлено, что при давлении 0,1 кПа соединение уже при температуре 100 °C переходит в газовую фазу без разложения.

Во время регистрации электронограмм соединение испарялось из молибденовой ампулы через эффузионный канал длиной 6 мм и диаметром 0,6 мм. Препарат сублимировался при температуре сопла 303(5) К, которую измеряли термопарой ХА—ХК с холодными концами при 0 °C. Дифракционные картины рассеяния быстрых электронов струей пара тетракис(трихлорсил)метана зарегистрированы на установке ЭЛМЭЛГ на фотопластинках типа ДП-СК по методике, описанной ранее [5]. Условия регистрации электронограмм: давление в дифракционной камере $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па, ускоряющее напряжение (номинально) 50 кВ, расстояние сопло—пластина 424,2(6) мм, длина волны электронов составила 5,024(4) пм (приведены конкретные значения для одной из обработанных электронограмм). Экспериментальные функции получены оцифровкой сканированного изображения электронограмм, сканер HP ScanJet 7400C (ХРА). Первичную обработку экспериментальных материалов (поиск центра дифракционной картины, преобразование двумерной интенсивности $I(x,y)$ в одномерную $I(s)$) проводили по методике, описанной в [6, 7]. Выделение молекулярной составляющей и определение ее параметров ме-

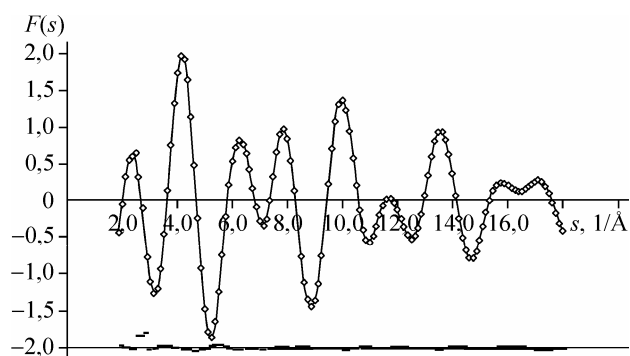


Рис. 2. Экспериментальная (кружочки) и теоретическая (сплошная линия) функции $sM(s)$ и их разность (нижняя) для $C(SiCl_3)_4$

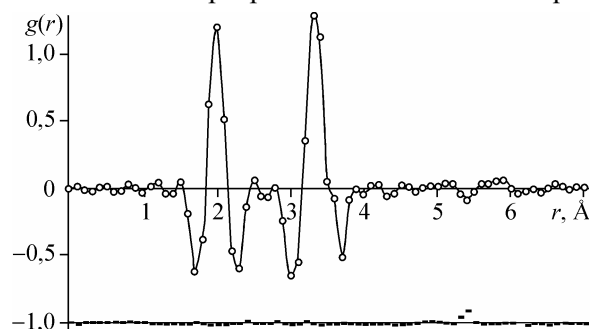
тодом МНК выполнено в соответствии с алгоритмом, описанным в [8]. Экспериментальная функция $sM(s)$ выделена на участке $s 1,875 \div 19,4 \text{ \AA}^{-1}$ путем деления на экспериментальный фон. Уточнение параметров геометрической конфигурации проводили методом наименьших квадратов с помощью программы KCED [9].

Для расчета межъядерных расстояний в качестве независимых структурных параметров выбраны: $R(C_1-Si_2)$, $R(Si_2-Cl_4)$, $\angle Si_2C_1Si_1$, $\angle C_1Si_2Cl_4$ и угол поворота групп $SiCl_3$ вокруг связи $C-Si$ ($\tau = D(Si_3C_1Si_2Cl_4)$, см. рис. 1). Величины среднеквадратичных амплитуд, для которых наблюдалась корреляция, уточняли по группам.

Графики экспериментальной и теоретической функции $sM(s)$, рассчитанной с параметрами, полученными в результате уточнения, приведены на рис. 2, там же показан график разностной функции, соответствующей $R_f = 5,75\%$. На рис. 3 приведены аналогичные графики модифицированных функций типа $g(R)$ [10]. Их анализ показывает, что вклад межъядерных расстояний, определяющих угол поворота трихлорсилильных групп, незначителен, так как интенсивность максимумов при $R > 500$ пм мала.

В табл. 2 приведены результаты анализа экспериментальной функции $sM(s)$, а также результаты квантово-механического расчета методом RHF/6-311G(d). Значения теоретических среднеквадратичных амплитуд вычислены для температуры эксперимента с использованием частот, приведенных в табл. 1. На рис. 2 и 3 сплошной линией показаны теоретические функции, рассчитанные по экспериментальным значениям параметров. Графики разностных функции для удобства опущены на единицу по оси ординат. Наблюдаемая разница в экспериментальных и теоретических значениях зависимых межъядерных расстояний обусловлена различием в значениях независимых параметров, в первую очередь, в величине угла поворота трихлорсилильных групп. Теоретические и экспериментальные значения среднеквадратичных амплитуд согласуются в пределах погрешности экспериментальных значений. Теоретические значения амплитуд рассчитывали при решении прямой колебательной задачи для $T_{\text{эксп}} = 303 \text{ K}$ по программе [11] в приближении малых гармонических колебаний, поскольку $T_{\text{эксп}}$ достаточно низка, а значения барьера внутреннего вращения и частот колебаний (см. ниже) высоки. Силовые постоянные валентного силового поля вычисляли решением обратной колебательной задачи с частотами, полученными нормировкой частот, рассчитанных в приближении RHF/6-311G(d) (см. табл. 1).

Как видно из табл. 2, экспериментальные данные подтверждаются результатами теоретических расчетов. Следовательно, функцию внутреннего вращения можно анализировать в приближении C_{3v} -симметрии волчков и использовать для расчета величин барьеров вращения (ключевое слово в программе GAUSSIAN Freq-HindRot [12]).



Результаты расчетов по программе GAUSSIAN-98 с учетом внутреннего вращения методом RHF/6-311G(d) представлены в табл. 3.

Полученное значение величины барьера $V_0 = 148,7 \text{ кДж/моль}$ свидетельствует о сильно

Рис. 3. Экспериментальная (кружочки) и теоретическая (сплошная линия) модифицированные функции радиального распределения типа $g(R)$ и их разность (нижняя) для $C(SiCl_3)_4$

Т а б л и ц а 2

Межъядерные расстояния (пм), среднеквадратичные амплитуды (пм) и валентные углы для $C(SiCl_3)_4$, $T_{\text{эксп}} = 303(5)$ К. В скобках указана в единицах последней значащей цифры погрешность, равная 2σ (МНК)

Параметр	R_a	R_g	R_e	$l_3 \times 100$	$l_t \times 100$
$R(C_1-Si_2)$	198,4(4)	198,6(5)	195,6	7,6(4)	7,53
$R(Si_2-Cl_4)$	203,4(8)	203,6(9)	203,6	6,6(8)	5,55
$\angle(Si_3C_1Si_2)$	109,3(2,5)	109,1(2,5)	109,41	—	—
$\angle(C_1Si_2Cl_4)$	112,3(5)	112,1(6)	111,8	—	—
$R(C_1-Cl_4)$	335,1	333,8	330,7	10,2(5)	9,96
$R(Si_2-Si_3)$	323,7	324,1	319,5	10,2(7)	9,98
$R(Si_2-Cl_7)$	507,1	507,4	498,2	14(6)	10,7
$R(Si_2-Cl_8)$	378,4	380,1	414,6	25(7)	23,5
$R(Cl_4-Cl_5)$	324,1	324,4	327,1	10(5)	9,95
$R(Cl_4-Cl_7)$	666,8	667,1	609,1	14(5)	13,1
$R(Cl_4-Cl_8)$	561,1	562,6	566,8	29(8)	16,1
$R(Cl_5-Cl_8)$	314,6	316,6	327,1	25(8)	15,1
$R(Cl_5-Cl_9)$	473,7	480,4	476,5	18(8)	17,8
$D(Si_3C_1Si_2Cl_4)$	12(9)	11,9	20	—	—

Т а б л и ц а 3

Теоретические (RHF/6-311G(d)) и экспериментальные (R_g -структура) параметры молекул ряда $CCl_{4-n}(SiCl_3)_n$ (расстояния — пм, углы — град., частоты — $см^{-1}$)

Параметр	CCl_3SiCl_3	$CCl_2(SiCl_3)_2$	$CCl(SiCl_3)_3$	$C(SiCl_3)_4$
$R(Si-C)$	193,1	193,2	194,4	195,6
$R_g(Si-C)$	193(4)	190,2(4)	—	198,6(5)
$R(Si-Cl)$	202,7	203,0	203,4	203,6
$R_g(Si-Cl)$	201,1(3)	202,0(4)	—	203,6(8)
$R(C-Cl)$	177,6	180,0	183,12	—
$R_g(C-Cl)$	178(1)	181(2)	—	—
$\angle C-Si-Cl$	109,5	110,26	110,9	111,8
$\angle_g C-SiCl$	108,5(9)	106(3)	—	112(1)
$\angle Si-C-Si$	—	121,36	113,4	109,47
$\angle_g Si-C-Si$	—	120,6(8)	—	109,4(4)
$V_0/(RT)^*$	14,4	32,8	28,8	53,75
v_{\min}	47	20,4	45,7	69,03
$\nu(Si-C)$	623	674	675	628
v_{\max}	897	913	853	829
Симметрия	C_{3v}	C_{2v}	C_{3v}	T_d

* $T = 298,15$ К.

заторможенном внутреннем вращении в молекуле $C(SiCl_3)_4$, что подтверждает и величина угла поворота трихлорсилильных групп.

Результаты и их обсуждение. В табл. 3 приведены значения некоторых величин в молекулах, имеющих аналогичные структурные группы, по данным [13—16]: экспериментальные величины (выделены курсивом) и рассчитанные квантово-механическим методом RHF/6-

311G(d). Анализ этой таблицы позволяет выделить следующие особенности строения этих молекул:

— значение межъядерного расстояния $R(\text{Si—Cl})$ в группировках SiCl_3 является характерным и близко по величине к расстоянию в тетрахлорсилане [17]. В то же время, возможно, экспериментальные значения свидетельствуют о небольшом увеличении этого расстояния (на 2,5 пм) с увеличением степени замещения атомов хлора на трихлорсилильные группы. Этому предположению соответствует и наиболее низкие значения частоты $\nu(\text{Si—Cl})$ (максимальная частота) в тетракис(трихлорсил)метане по сравнению с остальными членами рассматриваемого ряда $\text{CCl}_{4-n}(\text{SiCl}_3)_n$;

— межъядерное расстояние $R(\text{Si—C})$ увеличивается при переходе от (трихлорсил)трихлорметана к тетракис(трихлорсил)метану; в соответствии с этим уменьшается и частота $\nu(\text{Si—C})$ (характеристическая частота полностью симметричного колебания);

— следует отметить также увеличение расстояния $R(\text{C—Cl})$ и изменение значений углов $\angle \text{C—Si—Cl}$ и $\angle \text{Si—C—Si}$ в рассматриваемом ряду молекул $\text{CCl}_{4-n}(\text{SiCl}_3)_n$. По-видимому, это результат заметного внутримолекулярного взаимодействия в этих молекулах, с чем связано и возрастание барьеров внутреннего вращения;

— поскольку значение торсионной частоты зависит не только от высоты барьера внутреннего вращения, но и от симметрии молекулы в целом (которая меняется качественно), а также от ее геометрических параметров, то значения τ (минимальные значения частот в колебательном спектре) меняются в рассмотренном ряду не симбатно высоте барьера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых МК-6336.2006, а также программы ОХНМ РАН "Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов", тема "Синтез тугоплавких оксидов, карбидов, боридов в углеграфитовой матрице".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов В.Г., Ежов Ю.С., Павелко Р.Г., Кузнецов Н.Т. // Неорган. матер. – 2007. – **43**, № 4. – С. 432.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-98, Revision A11. – Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2001.
3. Ежов Ю.С. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 2. – С. 309.
4. Muller R., Muller W. // Chem. Berichte. – 1964. – **97**. – P. 1111.
5. Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 1. – С. 62.
6. Атавин Е.Г., Вилков Л.В. // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – **6**. – С. 27.
7. Атавин Е.Г., Фролова М.И., Вилков Л.В. // Вестник Омского ун-та. – 2001. – Вып. 4. – С. 34.
8. Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 4. – С. 726.
9. Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R. // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 3224.
10. Рамбиди Н.Г., Ежов Ю.С. // Журн. структур. химии. – 1967. – **8**. – С. 12.
11. Новиков В.П., Малышев А.И. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1980. – **33**, № 3. – С. 545.
12. Ayala Ph.Y., Schlegel H.B. // J. Chem. Phys. – 1998. – **108**, N 6. – P. 2314.
13. Valda E., Kolonits M., Rozsondai B. et al. // J. Mol. Struct. – 1982. – **95**. – P. 197.
14. Haase J. // Z. Naturforsch. – 1973. – **B28a**, N 3-4. – S. 542.
15. Morino Y., Hirota E. // J. Chem. Phys. – 1973. – **28**, N 1. – P. 185.
16. Melius C.F.J. // J. Phys. Chem. – 1985. – **89**, N 8. – P. 4647.
17. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. / Ред. К.С. Краснов – Л.: Химия, 1979.