

УДК 546.281+678.84

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОЛИГОМЕРНОГО КАРБОСИЛАНА

© 2020 г. Г. И. Щербакова^{1, *}, Д. В. Сидоров², А. П. Маполис³,
П. А. Стороженко¹, А. Д. Кирилин³, Л. О. Белова³, Д. В. Жигалов¹

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

³МИРЕА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: galina7479@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2019 г.

После доработки 05.09.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Статья посвящена особенностям молекулярной структуры керамообразующего карбосилана, визуализации и оптимизации его геометрической структуры. Проведен квантово-химический расчет, определено наиболее вероятное строение олигомерного карбосилана и получены термодинамические данные.

Ключевые слова: олигокарбосилан, квантово-химический расчет, термодинамические характеристики, молекулярная структура

DOI: 10.31857/S0002337X20030185

ВВЕДЕНИЕ

Керамообразующие карбосиланы давно [1–3] и до настоящего времени [4–6] успешно используются для получения компонентов (керамических волокон, матриц, связующих, защитных и барьерных покрытий, порошков) высокопрочных высокотемпературных и окислительноустойчивых керамокомпозиций типа C/SiC и SiC/SiC, однако сведения об их молекулярной структуре довольно противоречивы. Структурная модель поликарбосилана в виде линейно-циклических молекул со сравнительно небольшой молекулярной массой (от 800 до 2000) впервые была предложена группой ученых под руководством профессора S. Uajima [2, 3]. В Китае были синтезированы карбосиланы PCS–HP в автоклаве при высокой температуре (450°C), структура которых представлена в работе [7]. Выполненный ГНИИХТЭОС совместно с ИСПМ анализ особенностей организации молекулярной структуры синтезированных в ГНИИХТЭОС керамообразующих карбосиланов свидетельствовал о плотной глобулярной наногелевой структуре их молекул [8].

Современные компьютерные методы расчета неэмпирической и полумэмпирической квантовой химии позволяют с высокой вероятностью пред-

сказать строение соединений, энергетику и другие не менее важные характеристики молекул.

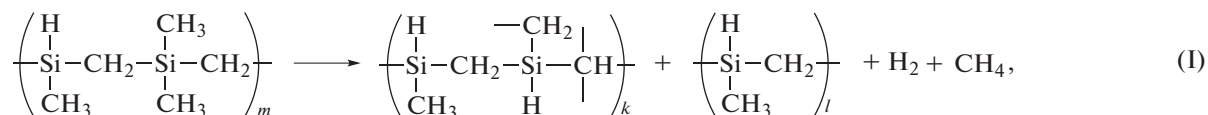
Развитие ясных представлений о структуре и молекулярной организации керамообразующих карбосиланов может привести к оптимизации условий их синтеза. Поэтому подробное исследование молекулярной структуры карбосиланов представляется весьма актуальным.

Целью данной работы является поиск термодинамически стабильной молекулярной структуры керамообразующего олигомерного карбосилана, синтезированного в ГНИИХТЭОС, и оптимизация его геометрической структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу олигокарбосилана (ОКС) осуществляли в атмосфере инертного газа – азота или аргона (содержание O₂ и H₂O < 0.005 мас. %).

Синтез ОКС [9] из жидкого карбосилана (ЖКС) проводили в две стадии: при атмосферном давлении, а затем при остаточном давлении 0.2–0.4 кПа по схеме:



где $m = 1-3$; $l = 1, 2$; $k = 6$.

Условия синтеза ОКС и свойства ЖКС приведены в табл. 1.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{29}Si были измерены для растворов ОКС в бензоле- D_6 на спектрометре ЯМР AVANCE-600 фирмы BRUKER. Рабочая частота на протонах – 600.13 МГц, внутренний эталон – $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

ИК-спектры ОКС регистрировали на приборе Nicolet iS50R в интервале $525-4000 \text{ см}^{-1}$ с помощью универсальной приставки однократного НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз).

Молекулярно-массовые характеристики ЖКС и ОКС определяли методом гелъпроникающей хроматографии (ГПХ) (стирогелевые колонки Shodex, детектор УФ-спектрометрический, калибровка по полистиролу, растворитель тетрагидрофуран).

Содержание атомов водорода, связанного с кремнием, определяли методом бромирования. Содержание кремния определяли спектрофотометрически в виде кремниймолибденового комплекса при длине волны 400 нм. Содержание углерода и водорода определяли гравиметрическим методом: сжиганием навески образца в токе кислорода, прибор Eurovector EA-3000.

Характеристические температуры – размягчения (t_1), волокнообразования (t_2) и каплепадения (t_3) – находили по разработанному в ГНИИХЭОС методу [10].

Расчет основных, промежуточных и переходных состояний для всех рассматриваемых реакций проводился с использованием программного комплекса Gaussian 98 [11, 12].

Моделирование, предварительный поиск термодинамически стабильных структур и их оптимизация осуществлялись в рамках программного комплекса NucleoChem с помощью методов молекулярной механики (силового поля MM+) и полумэмпирического метода PM 3.

Оптимизация молекулярной структуры, расчет электронных и термодинамических характеристик проведены в программном комплексе Gaussian в

приближении Хартри–Фока в валентно расщепленном базисе, 6-311 + G. Учет корреляционных поправок осуществлен по теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory) в приближении B3LYP.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноаморфность синтезированного ОКС (по данным РФА) не позволила установить его кристаллические характеристики, но наличие приведенных структурных единиц в формуле (I) подтверждалось данными ЯМР и ИК-спектроскопии, ГПХ и элементного анализа [9].

В спектре ЯМР ^1H ОКС зарегистрированы сигналы протонов, отвечающие метильным протонам (Si—CH_3) в области от -1.2 до 1.3 м.д. и сигналы протонов, связанных с атомом кремния (Si—H) в области $3.8-5.3$ м.д. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов Si—H -групп и метилсилильных групп составляло 9, что значительно отклонялось от теоретического ожидаемого для линейного карбосилана (5). В спектре ЯМР ^{13}C наблюдался широкий мультиплет в интервале от -1.5 до 3 м.д.

В спектре ЯМР ^{29}Si ОКС зарегистрированы сигналы атомов кремния, связанных с атомом углерода Si—C , при 0.69 м.д. и сигналы атомов кремния, связанных с атомом водорода Si—H при -15.81 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей этих групп составляло 1.1.

В ИК-спектре ОКС присутствовали полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей C—H в метилсилильных группах при 2950 и 2900 см^{-1} ; связей Si—H при 2109 см^{-1} , а также для деформационных колебаний связей $\text{Si—CH}_2\text{—Si}$ при 1357 и 1025 см^{-1} ; связей Si—CH_3 при 1413 , 1255 и 830 см^{-1} , где область поглощения маятниковых колебаний метилсилильной группы перекрывается с областью поглощения деформационных колебаний связи Si—H . Аналогичные полосы поглощения имеются в ИК-спектре любого олиго(поли)метилкарбосилана [2].

Таблица 1. Условия синтеза ОКС и свойства ЖКС (вязкая жидкость)

Si—H	ММР				p – атм, $t = 285^\circ\text{C}$, τ , ч	$p = 0.2-0.4$ кПа, t_{max}/τ , $^\circ\text{C}/\text{ч}$
	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n		
0.83	480	760	1200	1.58	20	390/5

Примечание. ММР – молекулярно-массовое распределение; Si—H – содержание водорода, связанного с кремнием.

Таблица 2. Характеристические температуры и ММР ОКС

Характеристические температуры			ММР по данным ГПХ			
$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
170	200	280	1050	2000	4450	1.90

Таблица 3. Анализ ОКС и вычисленные данные для $\text{C}_{25}\text{H}_{64}\text{Si}_{12}$

M_n (ГПХ)	Si–H	Химический состав, мас. %			M_n	Si–H	Химический состав, мас. %		
		C	H	Si			C	H	Si
найдено для ОКС					вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{64}\text{Si}_{12}$				
690	0.81	37.56	8.00	47.69	700	0.85	42.86	9.14	48.0

Примечание. Si–H – содержание водорода, связанного с кремнием.

Следовательно, спектральные данные подтверждают представления о керамообразующих метилкарбосиланах как соединениях, макромолекулы которых образованы гидридсодержащими метилсилильными группами, соединенными метиленовыми мостиками.

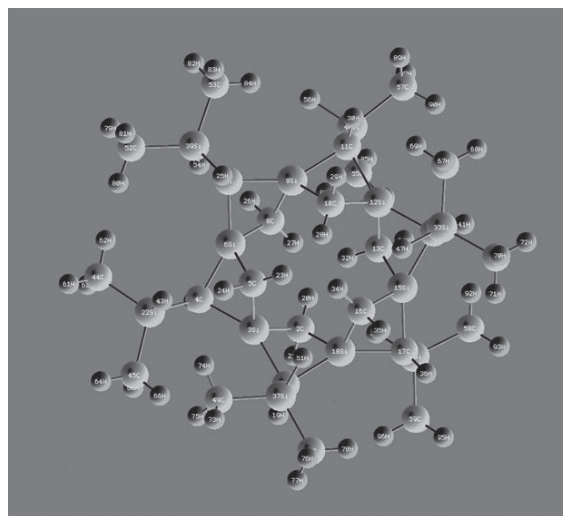
Характеристические температуры (t_1 , t_2 , t_3) и молекулярно-массовое распределение (ММР) ОКС приведены в табл. 2, результаты элементного анализа представлены в табл. 3.

Идентификация состава и структуры ОКС методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и ЯМР (^1H , ^{29}Si , ^{13}C) была дополнена исследованиями, проведенными в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова методами ГПХ, вискозиметрии разбавленных растворов и малоуглового рентгеновского рассеяния [8, 9]. Полученные данные и, в частности, низкие значения характеристической вязкости ОКС в различных растворителях в сопоставлении с достаточно высокими значениями молекулярных масс, определенных по данным светорассеяния, позволили сделать вывод о глобулярном характере молекулярных образований ОКС. Сделанные выводы хорошо согласуются с результатами ММР разбавленных растворов ОКС. Хорошее совпадение величин гидродинамического радиуса и радиуса инерции свидетельствовало о близкой к сферической форме молекулярных глобул с жесткой полициклической структурой [8, 9].

С учетом этих данных, а также данных элементного анализа (табл. 3) и найденного экспериментально содержания водорода, связанного с кремнием $\text{Si–H} = 0.81$ (вычисленное значение $\text{Si–H} = 0.85$), представлено вероятное строение синтезированного нами ОКС (рис. 1). Кроме того, такое строение подтверждается данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si . Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов Si–H-групп в области 3.8–5.3 м.д. и метилсилильных групп в области от –1.2 до 1.3 м.д. около 10 (вы-

числено $\text{SiH} : \text{CH} = 10.67$ для карбосилана, представленного на рис. 1). Соотношение интегральных интенсивностей групп сигналов $\text{SiH} : \text{SiC}_4$ составило 1.1 (для ОКС, представленного на рис. 1, вычислено $\text{SiH} : \text{SiC}_4 = 1$). Вычисленная эмпирическая формула синтезированного ОКС – $\text{C}_{25}\text{H}_{64}\text{Si}_{12}$.

Поиск стабильной структуры карбосилана осуществлялся исходя из приведенных выше экспериментальных данных: эмпирической формулы $\text{C}_{25}\text{H}_{64}\text{Si}_{12}$, соотношения метилсилильных, метиленовых групп, кремния, углерода и водорода. На начальной стадии были построены линейные, разветвленные, лестничные, циклические, спиральные модельные структуры для оптимизации геометрии методами молекулярной механики и полумпирическим. По результатам поиска была выявлена стабильная циклическая звездообразная структура, проведены оптимизация молеку-

**Рис. 1.** Молекулярная структура поликарбосилана $\text{C}_{25}\text{H}_{64}\text{Si}_{12}$ (проекция 1) (PM 3, 6-311 + G).

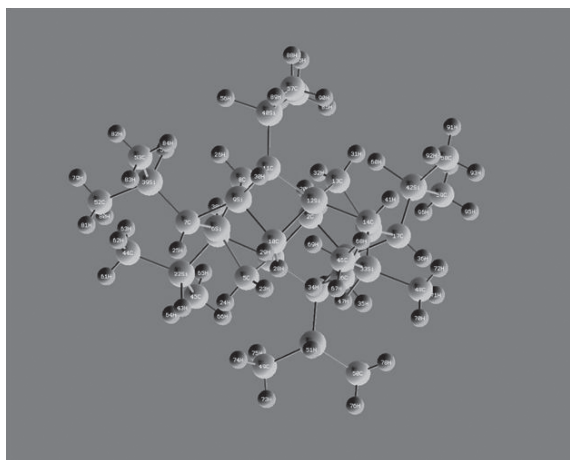


Рис. 2. Молекулярная структура поликарбосилана $C_{25}H_{64}Si_{12}$ (проекция 2) (PM 3, 6-311 + G).

Таблица 4. Основные структурные параметры молекулы $C_{25}H_{64}Si_{12}$

Метод расчета	6-311 + G	PM 3
Длина связи, Å		
Si1–C31	1.888	1.891
Si29–C31	1.895	1.902
Si29–C35	1.864	1.876
C35–H93	1.092	1.099
Si6–C7	1.887	1.894
Si6–C8	1.885	1.893
C28–Si29	1.896	1.904
C30–H83	1.094	1.106
Валентный угол, град		
C31–Si29–C30	92.2	96.4
Si1–C31–Si29	116.9	118.5
H39–C2–Si1	109.5	110.6
C31–Si9–C10	140.1	149.3
C11–Si8–C9	78.1	80.3
Si9–C30–H83	116.6	119.3
C10–Si9–C8	92.1	94.7

Таблица 5. Термодинамические характеристики молекулы $C_{25}H_{64}Si_{12}$

Полная энергия, ккал/моль	–107120.9665704
Полная энергия, отн. ед.	–170.704717961
Градиент, ккал/(моль Å)	0.0994484
Теплота образования, ккал/моль	–183.3098544
Изолированная атомная энергия, ккал/моль	–98409.4967160
Электронная энергия, ккал/моль	–1379553.7406617
Энергия взаимодействия атомных остовов, ккал/моль	1272432.7740913
Ядерная энергия, ккал/моль	–8711.4698544

лярной структуры, расчет термодинамических данных в приближении Хартли–Фока в валентно-расщепленном базисе 6-311 + G. На рис. 1 и 2 представлена рассчитанная молекулярная структура после оптимизации в разных проекциях. При таком расположении атомов в пространстве данная молекулярная структура наиболее полно соответствует полученным экспериментальным данным.

В табл. 4 приведены основные численные значения геометрических параметров исследуемого карбосилана, а в табл. 5 представлены термодинамические характеристики, полученные по результатам расчета исследуемой молекулы методом Хартри–Фока с расчетным базисом 6-311 + G.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами компьютерной химии проведен поиск и определена наиболее вероятная циклическая звездообразная структура, отвечающая полученным экспериментальным данным по молекуле синтезированного ОКС.

Проведена геометрическая оптимизация и рассчитана молекулярная структура синтезированного ОКС.

Полученные расчетные данные полностью согласуются с экспериментальными параметрами керамообразующего ОКС, синтезированного в ГНИИХТЭОС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yajima S., Hayashi J., Omori M. et al.* Development of a SiC Fibre with High Tensile Strength // *Nature*. 1976. V. 261. P. 683–685.
2. *Yajima S., Hasegawa Y., Hayashi J., Hmura M.* Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre with High Tensile Strength and High Young's Modulus. Part 1. Synthesis of Polycarbosilane as Precursor // *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. P. 2569–2576. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(79\)90316-1](https://doi.org/10.1016/0010-4361(79)90316-1)
3. *Okamura K.* Ceramic Fibres from Polymer Precursors // *Composites*. 1987. V. 18. P. 107–120. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(87\)90489-7](https://doi.org/10.1016/0010-4361(87)90489-7)
4. *Joo Y.J., Khishighbayar K.-E., Cho K.Y., Kim C.J.* Reduced Pressure Curing on Polycarbosilane Precursor for Synthesis of Silicon Carbide Fiber // *Fibers Polymers*. 2018. V. 19. № 9. P. 1806–1812. <https://doi.org/10.1007/s12221-018-7747-5>
5. *Mera G., Gallei M., Bernard S., Ionescu E.* Ceramic Nanocomposites from Tailor-Made Pre-ceramic Polymers // *Nanomaterials*. 2015. V. 5. P. 468–540. <https://doi.org/10.3390/nano5020468>
6. *Flores O., Bordia R., Nestler D., Krenkel W., Motz G.* Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status // *Adv. Eng. Mater.* 2014. V. 16. № 6. P. 621–636. <https://doi.org/10.1002/adem.201400069>
7. *Cheng X.-Z., Xie Z.-F., Song Y.-C., Xiao J.-Y., Wang Y.-D.* Structure and Properties of Polycarbosilane Synthesized

- from Polydimethylsilane under High Pressure // *J. Appl. Polymer Sci.* 2006. V. 99. № 3. P. 1188–1194. <https://doi.org/10.1002/app.22594>
8. *Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Музафаров А.М., Озерин А.Н., Воронина Н.В., Митрофанов М.Ю., Сидоров Д.В., Жигалов Д.В., Блохина М.Х., Гизулина Э.М., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Юрков Г.Ю.* Керамообразующие карбосиланы: физико-химические свойства, особенности молекулярной структуры // *Нанотехника.* 2009. № 4(20). С. 7–13.
 9. *Щербакова Г.И.* Элементоорганические олигомеры на основе элементов III и IV групп для нового поколения высокотермо- и окислительностойкой керамики: Дис. ... докт. хим. наук. М., 2009. 352 с.
 10. *Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Флорина Е.К., Измайлова Е.А., Савицкий А.А., Кузнецова М.Г., Кузнецова Т.М., Столярова И.В., Юрков Г.Ю., Губин С.П.* Синтез наноцирконийолигокарбосиланов // *Неорганические материалы.* 2006. Т. 42. № 10. С. 1269–1277.
 11. HyperChem release 6.01 for Windows, Molecular Modeling System, user: Evaluation Copy, organization: Evaluation Copy, dealer: Copyright 2000 Hypercube, Inc.
 12. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski, V.G. Montgomery J.A., Stratmann R.E., Jr, Burant J.C., Dapprich S., Millan J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., 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., Andres J.L., Gozalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* Gaussian-98, Revision A.7 Pittsburg: Gaussian, 1998.