

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ТРИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)СИЛАНА С ОЗОНОМ

© 2022 г. С. А. Грабовский^{a,*}

^a Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
пр. Октября 69, Уфа, 450054 Россия
*e-mail: stas_g@anrb.ru

Поступило в редакцию 7 апреля 2022 г.

После доработки 11 мая 2022 г.

Принято к печати 19 мая 2022 г.

Продуктами низкотемпературного (-90°C) озонлиза трис(триметилсилил)силана являются трис(триметилсилил)силанол и 1,1,1-триметил-2,2-бис(триметилсилокси)дисилан-2-ол. Первичный изотопный эффект в реакции трис(триметилсилил)силана с озоном при -90°C равен 5.5. Значение изотопного эффекта согласуется с теоретически рассчитанным методом B3LYP/6-31+g(2d,p) в рамках механизма отрыва H(D) атома от связи Si–H(D) озоном. Обсуждаются возможные механизмы процесса: радикальный, ионный и внедрение озона по связи Si–H.

Ключевые слова: трис(триметилсилил)силан, озон, кинетический изотопный эффект, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X2208011X, **EDN:** IPHTXX

Гидротриоксиды силанов как интермедиаты озонлиза силанов были предложены более 50 лет назад [1]. Однако их изучение было продолжено только в последние несколько десятилетий, всплеск интереса был связан с образованием синглетного кислорода при их распаде [1–4]. В некоторых случаях выход $^1\text{O}_2$ близок к количественному [5].

Методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР было зафиксировано образование гидротриоксидов силанов при озонлизе [3, 6, 7]. Сигнал протона группы ОООН находится в слабом поле (14–12 м. д.), его положение не изменяется с разбавлением, и он необратимо исчезает при повышении температуры. Аналогичное положение сигнала гидротриоксидного протона в спектре ЯМР ^1H наблюдается для гидротриоксидов алканов, альдегидов и ацеталей [8, 9].

Механизм образования гидротриоксидов силанов не вполне ясен. Высказано несколько пред-

положений [8, 9]: радикальный отрыв протона с последующей рекомбинацией радикальной пары, внедрение озона по Si–H связи и образование ионной пары в результате переноса электрона с последующей или одновременной миграцией протона (схема 1).

Убедительных доказательств, подтверждающих какой-либо из этих механизмов, на сегодняшний день не представлено. Поэтому в данной работе проведено изучение озонлиза трис(триметилсилил)силана и его монодейтерированного аналога $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{SiD}$. Изучены продукты реакции, выполнено квантово-химическое моделирование различных направлений процесса и проведен анализ возможности протекания процесса в рамках обсуждаемых механизмов.

Низкотемпературный озонлиз трис(триметилсилил)силана при -90°C в растворе *n*-гексана приводит к образованию двух продуктов: $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{SiOH}$ и 1,1,1-триметил-2,2-бис(триме-

Схема 1.

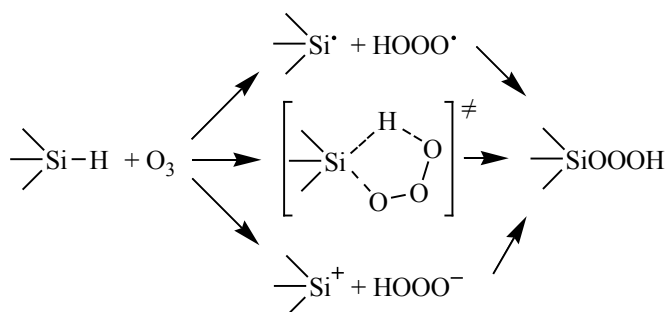
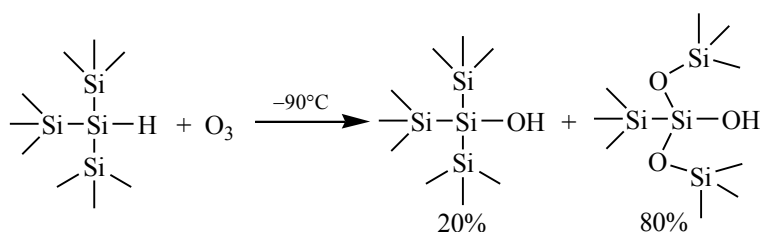


Схема 2.



тилсилокси)дисилан-2-ола (схема 2). Они были идентифицированы методом спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии. Их спектральные характеристики идентичны описанным в литературе [10, 11].

Образование гидротриоксида методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР ^1H и обратного титрования с Rh_3P в этом процессе зафиксировано не было. Выход продуктов не зависит от концентрации исходного силана (2.4–0.05 моль/л) и его конверсии. Главный продукт, по-видимому, образуется в результате изомеризации нестабильного гидротриоксида.

Термохимические расчеты, выполненные методом SMD(Hexane)–M06-2X/MG3S, с учетом неспецифического влияния растворителя для предполагаемых направлений процесса представлены на схеме 3. Ионным и ион-радикальным направлением в данном случае можно пренебречь, в виду их высокой эндотермичности [12]. Взаимодействие озона с образованием радикальной пары имеет небольшое отрицательное значение энтальпии, а механизм предполагающий внедрение озона экзотермичен. Исходя из полученных результатов

далее будут рассмотрены реакции озона, предполагающие отрыв атома водорода от силана и внедрение озона по Si–H связи.

На примере трис(триметилсилил)силана были рассчитаны геометрии переходных состояний для отрыва H-атома озонем и реакции внедрения. Геометрии представлены на рис. 1. В случае структу-

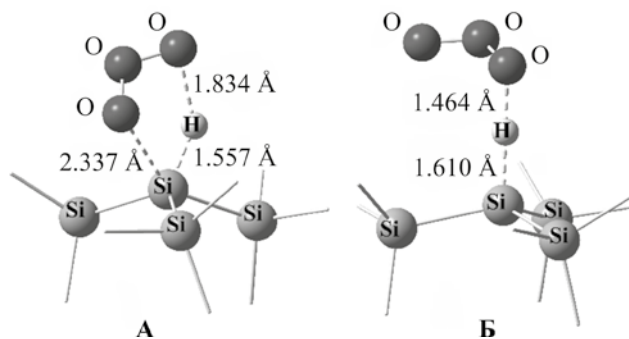
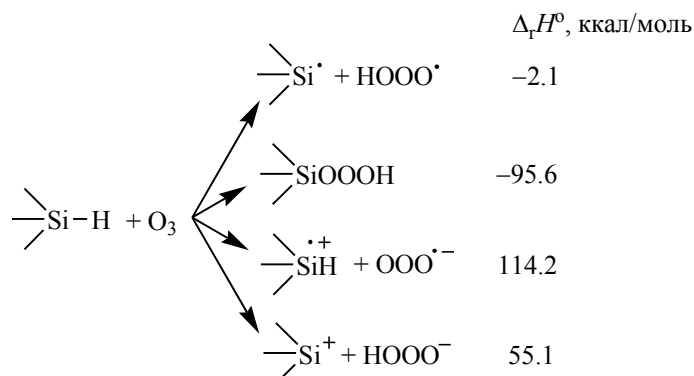


Рис. 1. Геометрии переходных состояний внедрения озона в Si–H связь (А) и отрыва H-атома (Б), полученные методом B3LYP/6-31+G(2d,p) для реакции O_3 и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (метильные группы удалены с целью упрощения восприятия).

Схема 3.



ры **A** происходит перенос атома водорода к крайнему кислороду озона, а его противоположный атом кислорода образует связь с атомом кремния. Для структуры **B** наблюдается переходное состояние типичное для отрыва атома водорода озонем, похожие переходные состояния получены для отрыва H-атома от связи C–H [13].

Термодинамические параметры переходных состояний, представленных на рис. 1, приведены в табл. 1. Они вычислены относительно предреакционного комплекса озона с трис(триметилсилил)силаном. В обоих случаях энергетические барьеры не велики, однако для реакции отрыва H-атома энтальпия активации ниже на 4 ккал/моль, чем для внедрения озона и свободная энергия Гиббса для образования переходного состояния также меньше. Дополнительным критерием, который может помочь в установлении механизма, является кинетический изотопный эффект. Он был эксперимен-

тально определен и рассчитан методом B3LYP/6-31+G(2d,p), результаты приведены в табл. 1. Наиболее хорошее совпадение с экспериментальной величиной кинетического изотопного эффекта дает его моделирование в рамках механизма предполагающего отрыв протона. Внедрение озона по связи Si–H имеет небольшое значение кинетического изотопного эффекта.

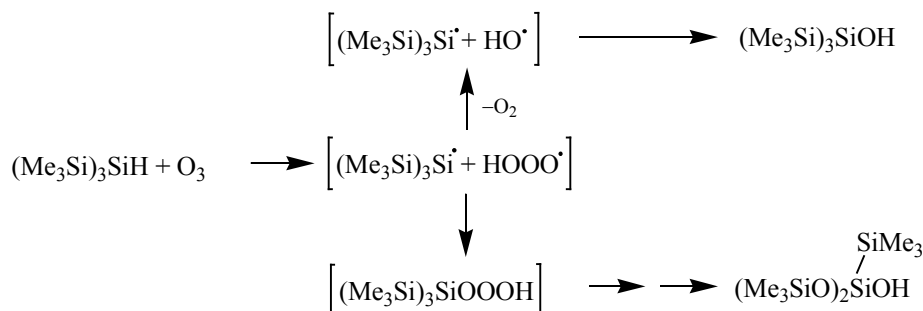
Исходя из полученных данных становится понятно образование двух продуктов. Поскольку, образовавшийся после отрыва атома водорода радикал HOOO• нестабилен и характеризуется слабой связью HO–OO•, прочность которой составляет 2.5–5.3 ккал/моль [14, 15], он может распасться на молекулу кислорода и радикал HO•. Следовательно, схему превращений можно представить, как отрыв атома водорода от силана с последующей рекомбинацией радикалов и изомеризацией нестабильного гидротриоксида (схема 4), предположи-

Таблица 1. Термодинамические параметры переходных состояний взаимодействия $[(H_3C)_3Si]SiH$ и $[(H_3C)_3Si]SiD$ с озоном (рис. 1) и кинетический изотопный эффект, рассчитанный методом B3LYP/6-31+G(2d,p)

Субстрат	Переходное состояние ^a	$\Delta_r H^\ddagger_{183}$, ккал/моль	$\Delta_r G^\ddagger_{183}$, ккал/моль	$-\delta_{H/D}\Delta_r G^\ddagger_{183}$, ккал/моль	k_H/k_D (183 K)
$[(H_3C)_3Si]SiH$	A	2.0	2.51		
$[(H_3C)_3Si]SiD$	A	2.8	3.06	549	4.5
$[(H_3C)_3Si]SiH$	B	6.0	9.91		
$[(H_3C)_3Si]SiD$	B	6.0	10.00	82	1.3
				Эксперимент	5.5±1.5

^a **A** – внедрение озона; **B** – отрыв H-атома.

Схема 4.



тельно по механизму, аналогичному изомеризации радикалов $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiO}^\bullet$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOO}^\bullet$, константа скорости этого процесса $>10^8$ л/(моль·с) [16]. В случае триорганосиланов не происходит изомеризация триоксида и он либо гидролизуется с образованием силанола и триоксида водорода, либо распадается с образованием силанола и кислорода [3]. Поэтому однозначно нельзя было утверждать может ли образовываться силанол при взаимодействии силана с озоном. В случае $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, склонного к образованию силоксанов в результате миграции силильных групп, можно полагать, что $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOH}$ образуется в результате рекомбинации в клетке растворителя $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet$ и гидроксильного радикала – продукта распада радикала $\text{HO}\text{O}\text{O}^\bullet$.

Таким образом, на основании изучения продуктов, кинетического изотопного эффекта и квантово-химического моделирования предложен механизм окисления связи Si–H озоном, предполагающий отрыв атома водорода с образованием в клетке растворителя силильного и гидротриоксидного радикала. Рекомбинация этой пары приводит к нестабильному гидротриоксиду, изомеризующемуся в конечный продукт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерчески доступные реактивы трис(триметилсилил)силан **1** (97%), *транс*-стильбен **2** (96%), *n*-гексан (ОСЧ), 2-метил-2-бромпропан (98%), *n*-ундекан (99%), LiAlD_4 (98%) использовали без дополнительной очистки. Диэтиловый эфир (ЧДА) выдерживали над измельченным NaOH (>24 ч), фильтровали, кипятили с обратным

холодильником над LiAlH_4 в атмосфере аргона и перегоняли непосредственно перед использованием. 1,1,1,3,3,3-Гексаметил-2-(триметилсилил)трисилан-2d **1D** синтезировали восстановлением трис(триметилсилил)силил бромида [17] LiAlD_4 по известной методике [18]. Спектральные характеристики полученного $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{SiD}$ соответствовали описанным ранее [18]. С силанами **1** и **1D** работали в атмосфере аргона, при комнатной температуре они подвергаются автоокислению кислородом воздуха [19].

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на импульсном спектрометре Bruker Avance-III с рабочей частотой 500.13 МГц (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C) с использованием 5 мм датчика с Z-градиентом РАВВО при постоянной температуре образца 298 К. Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе Hewlett Packard HP5980 (капиллярная колонка ZB-5, *l* 30 м, *d* 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм; фаза 5% дифенил-, 95% диметилполисилоксан; газ-носитель – гелий).

Окисление проводили в реакторе, представляющем собой склянку Дрекселя диаметром 2 см и длиной 45 см, изготовленную из кварцевого стекла, которая помещалась в высокий сосуд Дьюара с баней, приготовленной из *n*-гексана и жидкого азота (-90°C). Для изучения продуктов реакции в реактор помещали 0.5–2 мл *n*-гексана и 1.5 мл–31 мкл $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{SiH}$. Раствор выдерживали 15 мин, затем включали подачу озона на 2–15 мин. По окончании реакции смесь продували аргоном. Анализ на содержание пероксидов проводили по реакции с трифенилфосфином [20]. Спектральные характеристики трис(триметилсилил)силанола и

1,1,1-триметил-2,2-бис(триметилсилокси)дисилан-2-ола соответствовали описанным в работах [10, 11].

Изотопный эффект измеряли в серии параллельных опытов по расходованию исходного силана и *транс*-стильбена. В реактор помещали 2 мл *n*-гексана, точную навеску *транс*-стильбена (~0.4 ммоль) и [(H₃C)₃Si]SiH или [(H₃C)₃Si]SiD (~0.26 ммоль). Полученный раствор выдерживали в реакторе при -90°C в течение 15 мин и включали подачу озона, предварительно выведя озонатор на стационарный режим. Время озонирования составляло 2 мин при производительности озонатора 2.2×10⁻³ ммоль/с. Изотопный эффект рассчитывали по формуле (1).

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\ln\left(\frac{[1]_0}{\Delta[1]}\right) \ln\left(\frac{[2^D]_0}{\Delta[2^D]}\right)}{\ln\left(\frac{[1D]_0}{\Delta[1D]}\right) \ln\left(\frac{[2^H]_0}{\Delta[2^H]}\right)}, \quad (1)$$

где [1]₀ и [1D]₀ – исходная концентрация [(H₃C)₃Si]SiH и [(H₃C)₃Si]SiD соответственно, Δ[1] и Δ[1D] – изменение концентрации [(H₃C)₃Si]SiH и [(H₃C)₃Si]SiD после озонирования, [2^H]₀ и [2^D]₀ – исходная концентрация *транс*-стильбена в соответствующих экспериментах с [(H₃C)₃Si]SiH и [(H₃C)₃Si]SiD, Δ[2^H]₀ и Δ[2^D]₀ – изменение концентрации *транс*-стильбена в соответствующих экспериментах с [(H₃C)₃Si]SiH и [(H₃C)₃Si]SiD. Концентрацию [(H₃C)₃Si]SiH, [(H₃C)₃Si]SiD и *транс*-стильбена определяли методом ГЖХ, внутренний стандарт – *n*-ундекан.

Все квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета программ Gaussian 09 версия C.01 [21]. Термодинамические расчеты были выполнены с использованием метода M06-2X/MG3S [22], позволяющего получать результаты близкие к экспериментальным для широкого круга соединений [23]. Влияние растворителя учитывалось использованием континуальной модели SMD [24]. Природа оптимизированных структур определялась с помощью анализа собственных значений матрицы Гессе – матрицы вторых производных энергии по координатам, которые рассчитывались аналитически. Энергии для соответствующих

структур, полученных методом M06-2X/MG3S, корректировали с учетом энергий нулевых колебаний, взятых с поправочным коэффициентом 0.977 [25]. Значение кинетического изотопного эффекта рассчитывали методом V3LYP/6-31+G(2d,p) с использованием уравнения (2).

$$k_D/k_H = \text{Exp}(-\delta\Delta G^\ddagger/RT), \quad \delta\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_H - \Delta G^\ddagger_D, \quad (2)$$

где ΔG[‡]_D и ΔG[‡]_H – свободные энергии Гиббса образования переходного состояния для системы с дейтерием и без соответственно [26].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Грабовский Станислав Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7754-5389>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность С.Л. Хурсану и Р.Л. Сафиуллину (Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН) за советы и плодотворные дискуссии.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ Уфимского федерального института химии РАН (№ госрегистрации 122031400201-0) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского исследовательского центра РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ouellette R.J., Marks D.L. // J. Organomet. Chem. 1968. Vol. 11. P. 407. doi 10.1016/0022-328X(68)80064-6
2. Corey M E.J., Mehrotra M., Khan A.U. // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. N 9. P. 2472. doi 10.1021/ja00269a070
3. Plesničar B., Cerkovnik J., Koller J., Kovač F. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. N 13. P. 4946. doi 10.1021/ja00013a034
4. Cerkovnik J., Tuttle T., Kraka E., Lendero N., Plesničar B., Cremer D. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 12. P. 4090. doi 10.1021/ja058065v

5. Халитова Л.Р., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 6. С. 438; Khalitova L.R., Grabovskii S.A., Kabal'nova N.N. // High Energy Chem. 2019. Vol. 53. N 6. P. 435. doi 10.1134/S0018143919060109
6. Koenig M., Barrau J., Namida N.B. // J. Organomet. Chem. 1988. Vol. 356. N 2. P. 133. doi 10.1016/0022-328X(88)83082-1
7. Тарунин Б.И., Тарунина В.Н., Курский Ю.А. // ЖОХ. 1988. Т. 58. № 5. С. 1060.
8. Шерешовец В.В., Хурсан С.Л., Комиссаров В.Д., Толстиков Г.А. // Усп. хим. 2001. Т. 70. № 2. С. 123; Shereshovets V.V., Khursan S.L., Komissarov V.D., Tolstikov G.A. // Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70. N 2. P. 105. doi 10.1070/RC2001v070n02ABEH000622
9. Methoden der organische Chemie / Ed. H. Kropf. Stuttgart: J. Wiley & Sons, 1988. Vol. E13. P. 971.
10. Grabovskii S.A., Kabal'nova N.N., Shereshovets V.V., Chatgialiloglu C. // Organometallics. 2002. Vol. 21. N 17. P. 3506. doi 10.1021/om0200095
11. Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 12. С. 1874; Grabovskiy S.A., Kabal'nova N.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 12. P. 2391. doi 10.1134/S1070363221120069
12. Kraka E., Cremer D., Koller J., Plesničar B. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. N 28. P. 8462. doi 10.1021/ja012553v
13. Plesničar B., Cerkovnik J., Tekavec T., Koller J. // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. N 31. P. 8005. doi 10.1021/ja981568z
14. Derro E.L., Sechler T.D., Murray C., Lester M.I.J. // J. Phys. Chem. (A). 2008. Vol. 112. N 39. P. 9269. doi 10.1021/jp801232a
15. Varner M.E., Harding M.E., Vázquez J., Gauss J., Stanton J.F. // J. Phys. Chem. (A). 2009. Vol. 113. N 42. P. 11238. doi 10.1021/jp907262s
16. Zaborovskiy A.B., Lutsyk D.S., Prystansky R.E., Kopylets V.I., Timokhin V.I., Chatgialiloglu C. // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. P. 2912. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.06.030
17. Kanabus-Kaminska J.M., Hawari J.A., Griller D., Chatgialiloglu C. // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. N 17. P. 5267. doi 10.1021/ja00251a035
18. Blackwell J.H., Kumar R., Gaunt M.J. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. N 3. P. 1598. doi 10.1021/jacs.0c12162
19. Chatgialiloglu C., Guarini A., Guerrini A., Seconi G. // J. Org. Chem. 1992. Vol. 57. N 8. P. 2207. doi 10.1021/jo00034a001
20. Шерешовец В.В., Галиева Ф.А., Шафииков Н.Я., Садыков Р.А., Панасенко А.А., Комиссаров В.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 5. 1177; Shereshovets V.V., Galieva F.A., Shafikov N.Ya., Sadykov R.A., Panasenko A.A., Komissarov V.D. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1982. Vol. 31. P. 1050. doi 10.1007/BF00949969
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Jr. Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
22. Zhao Y., Truhlar D. G. // Acc. Chem. Res. 2008. Vol. 41. N 2. P. 157. doi 10.1021/ar700111a
23. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. Vol. 120. P. 215. doi 10.1007/s00214-007-0310-x
24. Alecu I.M., Zheng J., Zhao Y., Truhlar D.G. // J. Chem. Theor. Comput. 2010. Vol. 6. N 9. P. 2872. doi 10.1021/ct100326h
25. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
26. Wiest O., Houk K.N., Black K.A., Thomas B. // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. N 33. P. 8594. doi 10.1021/ja00138a015

Mechanism of Reaction of Tris(trimethylsilyl)silane with Ozone

S. A. Grabovskii^{a,*}

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

**e-mail: stas_g@anrb.ru*

Received April 7, 2022; revised May 11, 2022; accepted May 19, 2022

The products of low-temperature (-90°C) ozonolysis of tris(trimethylsilyl)silane are tris(trimethylsilyl)silanol and 1,1,1-trimethyl-2,2-bis(trimethylsiloxy)disilane-2-ol. The primary isotope effect in the reaction of tris(trimethylsilyl)silane with ozone at -90°C is 5.5. The value of the isotope effect agrees with the theoretically calculated at the B3LYP/6-31+g(2d,p) level of theory within the framework of hydrogen atom abstraction from Si–H(D) bond by ozone. Possible mechanisms of the process are discussed: radical, ionic, and ozone insertion into the Si–H bond.

Keywords: tris(trimethylsilyl)silane, ozone, kinetic isotope effect, oxidation, quantum chemical calculations