

УДК 544.171.6:544.18

АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА: РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2024 г. М. М. Татевосян^а, В. Г. Власенко^{а, *}, А. А. Ширяева^а, Т. Н. Жукова^б

^аЮжный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^бДонской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, 344002 Россия

*e-mail: v_vlasenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.01.2024 г.

После доработки 30.03.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Изучено атомное и электронное строение двух кремнийорганических полимеров $[-Ph_2Si-(C\equiv C)_2-]_n$ (P1) и $[-Ph_2Si-(C\equiv C-C\equiv C)-]_m$ (P2) (где Ph — фенильная группа) ацетиленового и диацетиленового типа методами теории функционала плотности и рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Полученные рентгеновские эмиссионные спектры $SiK_{\beta 1}$ этих полимеров интерпретированы на основе анализа распределения парциальных электронных состояний, полученных из квантово-химических расчетов. Количественные характеристики параметров химического взаимодействия атомов, такие как заселенности, натуральные заряды и электронные конфигурации в исследованных полимерах получены на основе анализа гибридных натуральных связевых орбиталей. Полученные значения поляризационных коэффициентов натуральных связевых орбиталей указывают на локализацию электронной плотности преимущественно на атомах углерода. Электронные конфигурации для атомов углерода, входящих в различные фрагменты, существенно отличаются. Для атомов С этинильных (диэтинильных) фрагментов они близки к линейной σ -связи $sp^{1.03}$ (P1) и $sp^{0.95}$ (P2) типа, тогда как для атомов С фенильных фрагментов конфигурация является $sp^{2.42}$, промежуточной между sp^2 и sp^3 , в соответствии с молекулярной геометрией. Натуральные заряды на Si в обоих полимерах практически одинаковы: +1.58e, +1.59e (e — заряд электрона), тогда как натуральные заряды на атомах углерода диэтинильной группы меньше по сравнению с зарядом атомом углерода этинильной группы от $-0.42e$ до $-0.36e$.

Ключевые слова: кремнийорганические полимеры, ацетилен, диацетилен, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, теория функционала плотности, атомная структура, электронное строение, натуральные связевые орбитали, гиперсопряжение.

DOI: 10.31857/S1028096024080127, EDN: ELCFQN

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие современной промышленности опирается на создание качественно новых, обладающих уникальными свойствами, материалов. Среди таких материалов особое значение имеют кремнийорганические соединения, которые, благодаря своим свойствам, таким как высокая термическая и химическая устойчивость, низкие температуры стеклования и потери текучести полимеров, малая летучесть и зависимость вязкости, эластичности, диэлектрических свойств

от температуры, гидрофобность, биологическая инертность и другим физико-химическим свойствам, имеют к настоящему времени огромное количество примеров практического применения в области легкой промышленности, химического производства, сельского хозяйства и пр. Одним из классов полимеров, который широко исследован, являются кремнийорганические полимеры, состоящие из силильных звеньев вдоль линейной основной цепи, чередующихся с ацетиленовыми (Et) или диацетиленовыми (Ett) фрагмен-

тами [1–3]. Ацетиленовые и диацетиленовые группы придают этим полимерам интересные свойства, особенно в отношении термической стабильности и электропроводности. Линейные макромолекулярные высоконенасыщенные кремний-углеводороды нашли применение в качестве полупроводниковых материалов, пленок, мембран для разделения газов, фото- и радиочувствительных материалов, а также как прекурсоры для получения волокон и керамики на основе карбида кремния. Еще одним перспективным применением кремнийорганических соединений, содержащих этинильные группы, является создание на их основе высокоэффективных электрохимических материалов для аккумуляторных батарей [4]. В работе [4] было показано, что покрытие анодных материалов аккумуляторов трехмерным алмазоподобным каркасом, образованным связыванием атомов кремния с ацетиленовыми и диацетиленовыми группами (такой материал назван кремний-алмазином Si-DY), позволяет получить исключительные электрохимические характеристики. Алмазоподобная каркасная структура обеспечивает стабильность этого материала Si-DY, в то время как многочисленные ацетиленовые связи обеспечивают хорошую проводимость и большое количество активных центров, а также транспортных путей в однородных полостях для хранения и диффузии ионов Li, Na и K. Изготовленные натрий- и калий-ионные батареи с электродами из Si-DY демонстрируют превосходные электрохимические характеристики, такие как высокую удельную емкость 812 мВт·ч/г и 512 мВт·ч/г, соответственно, и высокую циклическую стабильность (до 5000 циклов зарядки–разрядки). Такие результаты указывают, что Si-DY обладает большим потенциалом для его применения в высокопроизводительных батареях.

Предсказание физико-химических характеристик таких материалов требует знания их атомной структуры и электронного строения. Одним из экспериментальных методов изучения электронного строения соединений является рентгеновская эмиссионная спектроскопия высокого разрешения. Рентгеновские эмиссионные спектры образуются в результате электронных переходов на предварительно образованные вакансии на глубоком уровне (например, K-уровне) с вышележащих заполненных орбиталей. Процессы эмиссии рентгеновских спектров имеют локальный характер и подчиняются дипольным правилам отбора, что позволяет получать информацию не только об энергетическом распределении плотности электронных состояний, но и парциальных (определяемых угловыми моментами

электронов) плотностях состояний в валентной зоне. Для интерпретации рентгеновских результатов большое значение имеют современные квантово-химические расчеты, которые позволяют определить равновесные молекулярные структуры исследуемых соединений, установить детали химических взаимодействий атомов в соединениях и сопоставить их с данными эксперимента.

В настоящей работе методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов исследовано электронное и атомное строение двух кремнийорганических полимеров $[-Ph_2Si-(C\equiv C)_2-]_n$ (P1) и $[-Ph_2Si-(C\equiv C-C\equiv C)_2-]_m$ (P2) с чередующихся ацетиленовыми или диацетиленовыми фрагментами. Основной целью было изучение влияния длины полимерной цепочки и изменения вида ацетиленовых фрагментов на атомные и электронные характеристики исследуемых кремнийорганических полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ДЕТАЛИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Рентгеновские эмиссионные спектры $SiK_{\beta 1}$ (электронный переход $3p \rightarrow 1s$) полимеров P1 и P2 получены на рентгеновском спектрографе ДРС-2М с кварцевым кристаллом-анализатором (10 $\bar{1}0$), изогнутым по радиусу 500 мм. Рентгеновское излучение генерировалось рентгеновской трубкой БХВ-9Pd при напряжении 22 кВ и анодном токе 80 мА. Разрешающая сила спектрографа определена по спектру $CoK_{\alpha 1,2}$ и соответствовала аппаратурному уширению в области исследуемых линий около 0.15 эВ. Энергетические положения компонентов спектров $SiK_{\beta 1}$ определяли относительно линий стандартов $CaK_{\alpha 1,2}$ и $CrK_{\alpha 1,2}$ во втором и в третьем порядках отражения соответственно.

Квантово-химические расчеты атомной структуры и электронного строения полимеров P1 и P2 проводили методом теории функционала плотности в приближении Кона–Шема с использованием программного комплекса Gaussian-03 [5]. Для оптимизации геометрии полимеров и расчета состава и энергий молекулярных орбиталей (МО) применяли гибридный функционал B3LYP с корреляционной частью в форме Ли–Янга–Парра [6] и обменной частью Бекке [7]. Для всех атомов исследуемых полимеров использовали стандартный расширенный валентно-расщепленный базис Попла 6-311G** [8, 9]. Такой выбор схемы расчетов был успешно применен ранее для оптимизации молекулярной структуры и определения электронного строения широкого ряда кремний-

органических соединений и продемонстрировал свою эффективность и высокую точность [10–13]. Начальные координаты атомов, необходимые для расчетов были взяты из Кембриджской кристаллографической базы данных (CSD) [14]. Определение структурных характеристик, построение и визуализация МО, расчет парциальных вкладов атомных орбиталей (АО) в МО соединений выполняли в программе Chemcraft 1.8 [15]. Методика расчета парциальных плотностей электронных состояний (РППЭС) и интенсивности компонент теоретического рентгеновского эмиссионного спектра $\text{SiK}_{\beta 1}$ приведены в работе [16]. Анализ натуральных связевых орбиталей (НСО, Natural Bond Orbital-NBO) проведен с использованием программы NBO версии 3.1, входящей в программный пакет Gaussian-03.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизированные структуры полимеров $[-\text{Ph}_2\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_2-]_n$ и $[-\text{Ph}_2\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_2-]_m$ в газовой фазе с различными значениями n и m получены на основе квантово-химических расчетов с использованием гибридного функционала B3LYP и базиса 6-311G** для всех атомов полимера. Так как точные экспериментальные значения количества мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) n и m были неизвестны, расчеты проводили при значениях n и m от 1 до 6, где верхняя граница определена вычислительными возможностями компьютера. В качестве начальных координат атомов для моделирования структуры $P1$ и $P2$ были использованы рентгеноструктурные данные для соответствующих мономеров [17, 18] с последующим наращиванием количества звеньев.

Обнаружено, что полученные в результате расчетов геометрические параметры (расстояния и углы между связями) полимеров $P1$ и $P2$ с $1 \leq n(m) \leq 6$ мало меняются в зависимости от длины цепи полимера. Так, длины связей $\text{Si}-\text{C}^{Ph}$, $\text{Si}-\text{C}^{Et}$, $\text{Si}-\text{C}^{Ett}$ варьируются в пределах $0.001 \text{ \AA}$, тогда как углы $\text{C}^{Ph}-\text{Si}-\text{C}^{Ph}$, $\text{C}^{Ph}-\text{Si}-\text{C}^{Et}$ и $\text{C}^{Et}-\text{Si}-\text{C}^{Et}$ в $P1$ и соответствующие углы в $P2$ меняются в пределах 0.1° при всех значениях n и m .

В качестве примера на рис. 1 показана структура $P1$ и $P2$ при $n = m = 4$ после оптимизации, в табл. 1 приведены длины связей и углы между ними для этих соединений в сопоставлении с рентгеноструктурными данными соответствующих мономеров. Из данных табл. 1 видно хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными [17, 18] значениями длин связей $\text{Si}-\text{C}$ и углов между ними. Можно отметить, что

расстояния $\text{Si}-\text{C}$ для связей атомов кремния с ацетиленовыми группами в полимерах немного короче (на $\sim 0.04 \text{ \AA}$) по сравнению с длинами связи $\text{Si}-\text{C}$ фенильных групп и эта тенденция не зависит от количества звеньев $n(m)$.

Расчет электронного строения полимеров $P1$ и $P2$ проводили методом теории функционала плотности по той же схеме, что и оптимизацию молекул. На рис. 2 представлены диаграммы молекулярных уровней, рентгеновские эмиссионные спектры $\text{SiK}_{\beta 1}$ для полимеров и рассчитанные РППЭС в валентной зоне всех атомов $P1$ и $P2$ в интервале энергий от -24 до -2 эВ. Совмещение $\text{SiK}_{\beta 1}$ -спектра с соответствующими РППЭС выполнено с учетом минимального отклонения энергетического положения максимумов компонент спектра от максимумов РППЭС. Как видно из рис. 2, при таком совмещении энергетических шкал, положения всех компонентов спектра $\text{SiK}_{\beta 1}$ находятся в хорошем соответствии с уровнями энергетической диаграммы соединения. Такое совмещение расчетных и экспериментальных данных в единой шкале энергий позволяет сопоставить максимумы спектра $\text{SiK}_{\beta 1}$ с соответствующими потенциалами ионизации уровней МО соединения.

Основные максимумы и особенности спектров $\text{SiK}_{\beta 1}$ на рис. 2 обозначены от A до G и расположены в области энергий валентной полосы от -7 до -24 эВ. В образовании химических связей атома Si с атомами углерода фенильных, моно- и диэтильных фрагментов участвуют $3s$ -, p -, d -АО Si и $2s$ -, p -АО C. Анализ особенностей РППЭС атомов Si и углерода фенильных, этильных или диэтильных функциональных групп позволяет условно выделить два энергетических интервала валентных полос полимеров $P1$ и $P2$. В интервале от -7 до -13 (компоненты $A-D$) соответствующие МО преимущественно сформированы комбинацией АО p -симметрии атома Si и его углеродного окружения. Основной максимум B рентгеновских эмиссионных спектров $\text{SiK}_{\beta 1}$ $P1$ и $P2$ (~ 9.4 эВ) соответствует σ -связи $\text{Si}-\text{C}$ (Ph), тогда как максимум C (~ 11.2 эВ) отражает σ -связи $\text{Si}-\text{C}$ (Et или Ett). Можно отметить, что интенсивности основных максимумов B и C рентгеновского спектра $\text{SiK}_{\beta 1}$ $P2$ уменьшаются по сравнению с соответствующими значениями для $P1$. Сопоставление интенсивностей проводили с условием нормирования интегральных интенсивностей спектров $\text{SiK}_{\beta 1}$. Такое изменение обусловлено относительным уменьшением (более чем в 1.5 раза) вклада Si p -электронной плотности в МО, соответствующей σ -связи $\text{Si}-\text{Ett}$ в полимере $P2$, по сравнению

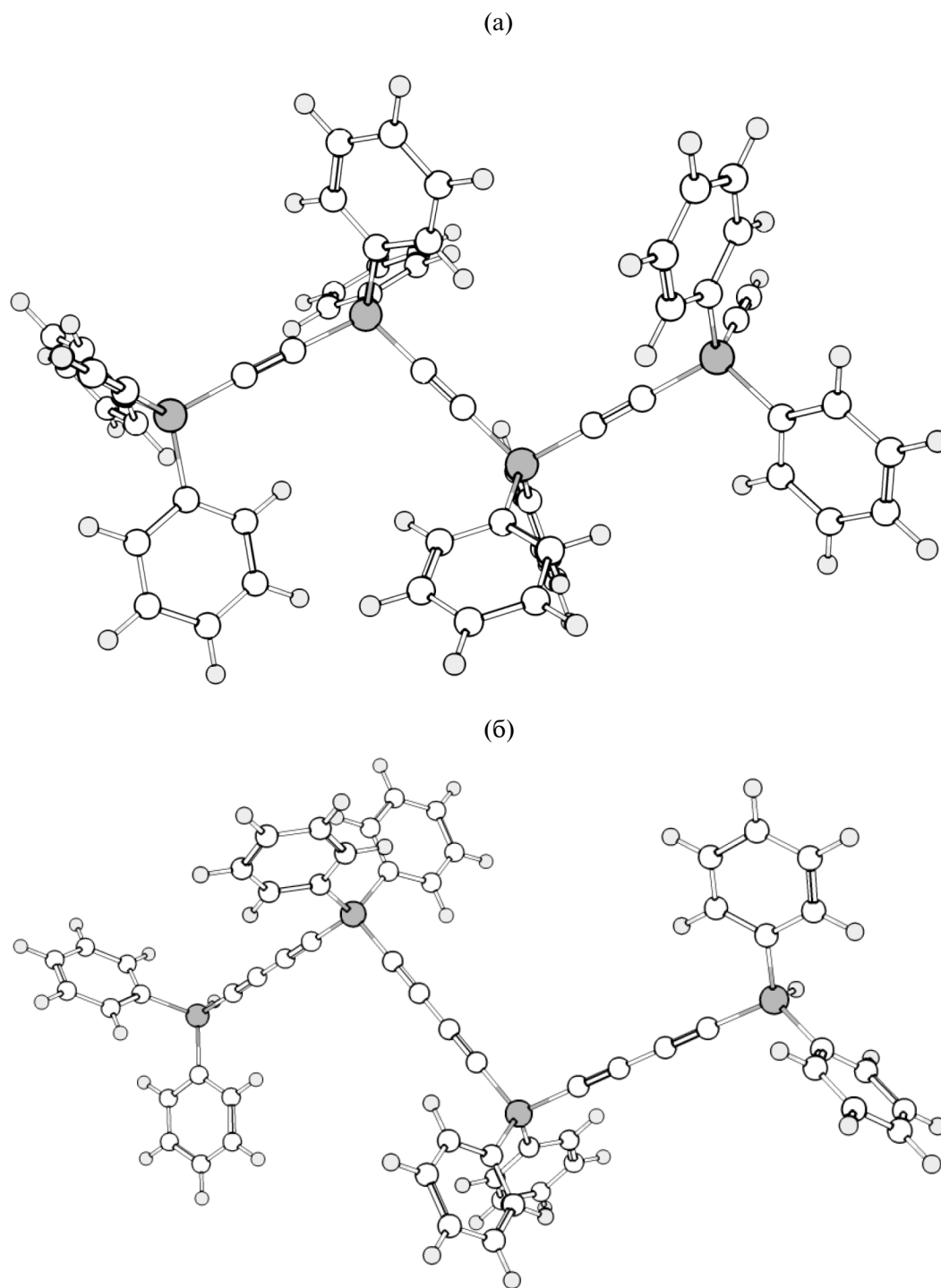


Рис. 1. Оптимизированная структура полимеров *P1* (а) и *P2* (б) с $n = m = 4$; белым обозначены атомы С, светло-серым – Н, темно-серым – Si.

с таким вкладом для σ -связи Si–Et в полимере *P1* (рис. 2).

В энергетическом интервале от -13 до -24 эВ расположены МО, которые в основном определяются σ -связями между атомами Si и С моно-, диэтильных и фенильных групп с преобладаю-

щим участием АО s -симметрии. Следует отметить существенное различие в РППЭС в интервале энергий от -13 до -17 эВ, соответствующих максимумам E и H рентгеновских эмиссионных спектров $\text{SiK}_{\beta 1}$. Как видно на рис. 2 (панели 3 и 4) эти различия определяются не связями с фенильными

Таблица 1. Структурные параметры полимеров *P1* и *P2* при $n = m = 4$: теоретические, полученные с помощью теории B3LYP/6-311G**, и экспериментальные — результат рентгеноструктурных экспериментов для родственных соединений [17, 18]

Полимер	Связь	Длина связи d , Å		Угол	Угол, град	
		Теория	Эксперимент		Теория	Эксперимент
<i>P1</i>	Si–C ^{Et1}	1.840	1.832	C ^{Ph1} –Si–C ^{Ph2}	111.81	113.0
	Si–C ^{Et2}	1.841	—	C ^{Et1} –Si–C ^{Ph1}	109.81	109.4
	Si–C ^{Ph1}	1.880	1.863	C ^{Ph2} –Si–C ^{Et2}	108.40	108.20
	Si–C ^{Ph2}	1.882	1.858	C ^{Et1} –Si–C ^{Et2}	107.20	—
	C ^{Et1} –C ^{Et2}	1.218	—	—	—	—
<i>P2</i>	Si–C ^{Et1}	1.836	1.836	C ^{Ph1} –Si–C ^{Ph2}	111.68	112.15
	Si–C ^{Et2}	1.837	—	C ^{Et1} –Si–C ^{Ph1}	108.75	107.91
	Si–C ^{Ph1}	1.880	1.862	C ^{Ph2} –Si–C ^{Et2}	108.76	106.70
	Si–C ^{Ph2}	1.880	1.871	C ^{Et1} –Si–C ^{Et2}	106.80	—
	C ^{Et1} –C ^{Et2}	1.219	1.195	—	—	—

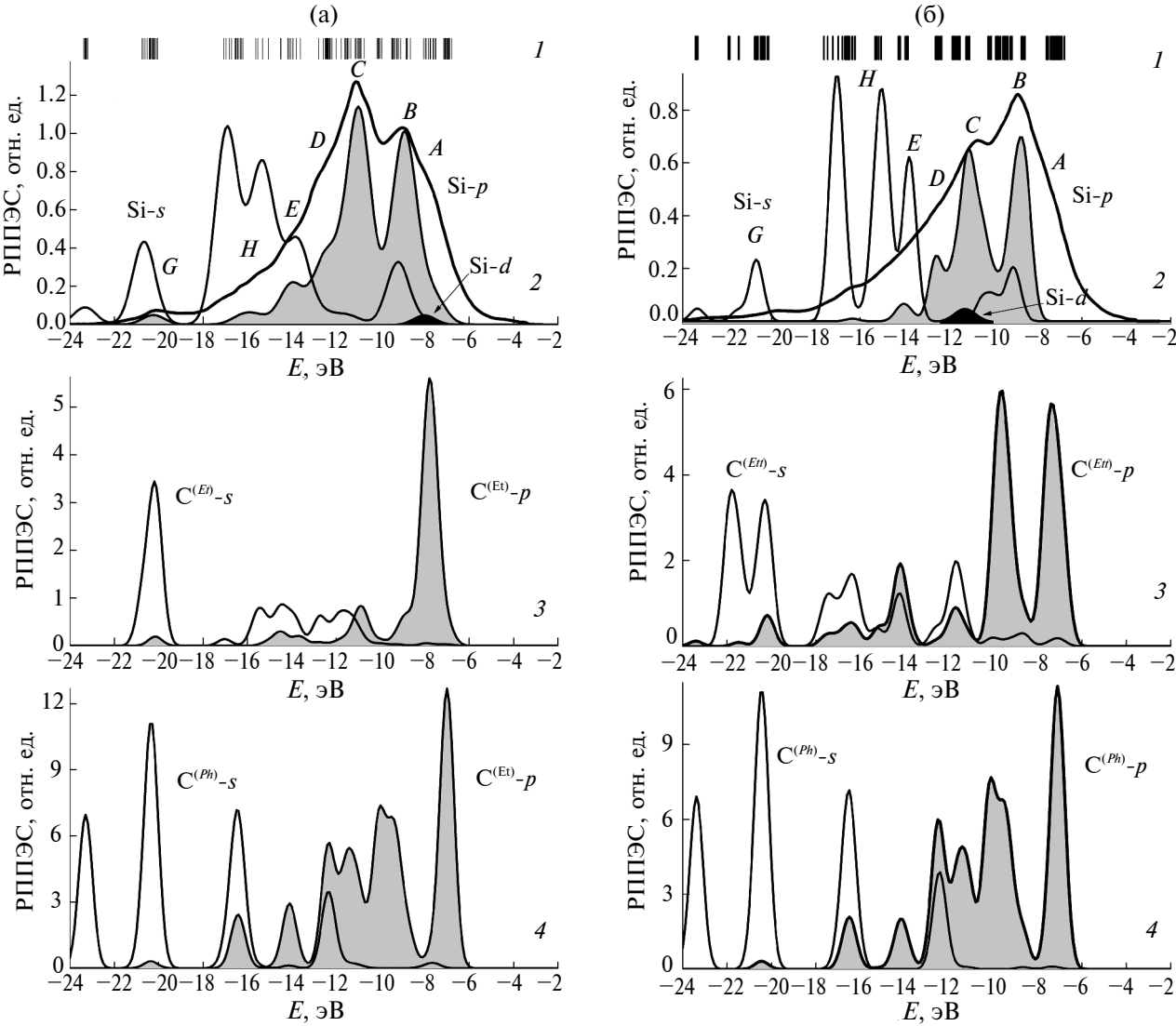


Рис. 2. Энергетическая диаграмма (1), рентгеновский эмиссионный спектр SiK_{β1} (2) и РППЭС *p*-, *s*-, *d*-АО Si (3) и *p*-, *s*-АО C (4) для *P1* (а) и *P2* (б). Все кривые РППЭС построены при параметре полуширины весовой функции Лоренца $\gamma = 0.5$ эВ.

группами, РППЭС которых сохраняют свой вид, а с существенно разным электронным строением этилильных групп в *P1* и диэтилильных — в *P2*.

Малоинтенсивный максимум *G* в обоих рентгеновских эмиссионных спектрах $\text{SiK}_{\beta 1}$ *P1* и *P2* обусловлен слабым перекрытием *p*-АО Si с *s*-АО углерода фенильных, моно- и диэтилильных фрагментов, на что указывают малые вклады АО Si в соответствующие МО исследованных полимеров.

Кроме того, можно отметить очень малый вклад АО *d*Si, которые, как следует из расчетов, должны проявляться в интервале -7 до -13 эВ валентных полос *P1* и *P2*.

Количественные характеристики параметров химического связывания атомов в полимерах *P1* и *P2* получены на основе анализа НСО [19–21]. Он позволяет определить характер внутримолекулярных связей, направления переноса заряда и сопряжения между связями в молекулярной системе. В приближении НСО химическая связь между атомами *A1* и *A2* определяется взаимодействиями между их гибридными орбиталями h_{A1} и h_{A2} , линейные комбинации которых образуют связывающую σ_{A1A2} и разрыхляющую σ^*_{A1A2} НСО в виде:

$$\sigma_{A1A2} = C_{A1}h_{A1} + C_{A2}h_{A2}; \sigma^*_{A1A2} = C_{A2}h_{A1} - C_{A1}h_{A2}, \quad (1)$$

где C_{A1} и C_{A2} — поляризационные коэффициенты. Значения коэффициентов при гибридных орбиталях натуральной связывающей орбитали в молекуле определяют направление смещения электронной плотности вдоль линии связи.

В табл. 2 приведены значения заселенностей, натуральных зарядов и электронные конфигурации

гидридных НСО для *P1* и *P2* при $n = m = 4$. В табл. 2 указаны только связывающие НСО для связей $\text{Si}-\text{C}^{Ph1}$, $\text{Si}-\text{C}^{Ph2}$, $\text{Si}-\text{C}^{Et1}$, $\text{Si}-\text{C}^{Et2}$ в *P1* и $\text{Si}-\text{C}^{Ph1}$, $\text{Si}-\text{C}^{Ph2}$, $\text{Si}-\text{C}^{Et1}$, $\text{Si}-\text{C}^{Et2}$ в *P2*, которые представляют собой близкие по своим параметрам гибридные орбитали, где поляризационные коэффициенты C_{A1} и C_{A2} составляют около 29.7, 28.3% для Si и 70.3, 71.7% для C соответственно. Значения поляризационных коэффициентов НСО указывают на локализацию электронной плотности преимущественно на атомах углерода. Отличием НСО для связей между атомами Si и атомами C фенильных и этилильных (диэтилильных) групп является существенно разные электронные конфигурации для атомов углерода, входящих в эти различные фрагменты. Так, для атомов C этилильных (диэтилильных) фрагментов они близки к линейной σ -связи $sp^{1.03}$ (*P1*) и $sp^{0.95}$ (*P2*) типа, тогда как для атомов C фенильных фрагментов конфигурация является $sp^{2.42}$, промежуточной между sp^2 и sp^3 , в соответствии с молекулярной геометрией. Можно отметить, что натуральные заряды на атомах Si в обоих полимерах практически одинаковы: $+1.58e$, $+1.59e$ (e — заряд электрона), тогда как натуральный заряд на атомах углерода в диэтилильной группе *P2* составляет $-0.36e$ (C^{Et}) значительно меньше по сравнению с зарядом $-0.42e$ (C^{Et}) на атомах углерода этилильной группы *P1* (табл. 2).

Анализ матрицы Фока по теории возмущений второго порядка был использован для оценки донорно-акцепторных взаимодействий в *P1* и *P2* с $n = 4$ (табл. 3). В этом приближении для каждого донора (*i*) и акцептора (*j*) энергия стабилизации $E^{(2)}$, связанная с делокализацией электронов между донором и акцептором, оценивается как:

Таблица 2. Заселенности, заряды и электронные конфигурации НСО в *P1* и *P2* при $n = 4$

Связь	Заряд (Si; C), e^-	Конфигурации НСО
<i>P1</i>		
$\text{Si}-\text{C}^{Ph1}$	$+1.59; -0.46$	$(29.6\%)0.54(sp^{2.79}d^{0.03})_{\text{Si}} + (70.4\%)0.84(sp^{2.40})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Ph2}$	$+1.59; -0.46$	$(29.7\%)0.54(sp^{2.78}d^{0.03})_{\text{Si}} + (70.3\%)0.84(sp^{2.42})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Et1}$	$+1.59; -0.41$	$(28.3\%)0.53(sp^{3.18}d^{0.04})_{\text{Si}} + (71.7\%)0.85(sp^{1.03})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Et2}$	$+1.59; -0.42$	$(28.3\%)0.53(sp^{3.16}d^{0.04})_{\text{Si}} + (71.7\%)0.85(sp^{1.03})_{\text{C}}$
<i>P2</i>		
$\text{Si}-\text{C}^{Ph1}$	$+1.58; -0.46$	$(29.8\%)0.55(sp^{2.75}d^{0.03})_{\text{Si}} + (70.2\%)0.84(sp^{2.42})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Ph2}$	$+1.58; -0.46$	$(29.7\%)0.55(sp^{2.77}d^{0.03})_{\text{Si}} + (70.3\%)0.84(sp^{2.42})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Et1}$	$+1.58; -0.36$	$(28.3\%)0.53(sp^{3.21}d^{0.03})_{\text{Si}} + (71.7\%)0.85(sp^{0.95})_{\text{C}}$
$\text{Si}-\text{C}^{Et2}$	$+1.58; -0.36$	$(28.3\%)0.53(sp^{3.20}d^{0.03})_{\text{Si}} + (71.7\%)0.85(sp^{0.95})_{\text{C}}$

Таблица 3. Значимые донорно-акцепторные взаимодействия π – π^* в $P1$ и $P2$ при $n = 4$ из анализа матрицы Фока в рамках теории возмущений второго порядка (в базисе НСО): BD — двухцентровая связывающая орбиталь донора; BD^* — двухцентровая разрыхляющая орбиталь акцептора

Донор НСО	Акцептор НСО	$E^{(2)}$, ккал/моль	$\varepsilon_j - \varepsilon_i$, ккал/моль	$F_{i,j}$, ккал/моль
<i>P1</i>				
$BD (C^{Et1}-Si)$	$BD^* (C^{Et}\equiv C^{Et})$	10.71	966.37	72.16
$BD (C^{Et2}-Si)$	$BD^* (C^{Et}\equiv C^{Et})$	10.22	966.37	70.91
$BD (C^{Ph1}-Si)$	$BD^* (C^{Ph}-C^{Ph})$	4.63	683.99	40.16
$BD (C^{Ph2}-Si)$	$BD^* (C^{Ph}-C^{Ph})$	4.58	683.99	40.16
<i>P2</i>				
$BD (C^{Et1}-Si)$	$BD^* (C^{Et}\equiv C^{Et})$	8.80	765.56	58.36
$BD (C^{Et2}-Si)$	$BD^* (C^{Et}\equiv C^{Et})$	8.82	765.56	58.36
$BD (C^{Ph1}-Si)$	$BD^* (C^{Ph}-C^{Ph})$	4.61	683.99	40.16
$BD (C^{Ph2}-Si)$	$BD^* (C^{Ph}-C^{Ph})$	4.41	683.99	38.91

$$E^{(2)} = q_i \frac{(F_{i,j})^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}, \quad (2)$$

где q_i — заселенность орбитали; ε_i и ε_j — орбитальные энергии (диагональные элементы матрицы), а $F_{i,j}$ представляет собой недиагональные матричные элементы матрицы Фока. Чем выше значение энергии гиперсопряженных взаимодействий $E^{(2)}$, тем выше перенос электронов от донора к акцептору электронов и тем больше степень сопряжения всей системы. Таким образом, делокализация электронной плотности между НСО приводит к стабилизирующему донорно-акцепторному взаимодействию. В табл. 3 показаны наиболее высокие значения $E^{(2)}$, максимальные из которых от 8.80 до 10.71 ккал/моль составляют π – π^* связи $C^{Et}\equiv C^{Et}$ и $C^{Et}\equiv C^{Et}$, указывая на высокую сопряженность этих фрагментов со связями $C^{Et}-Si$ и $C^{Et}-Si$. Можно отметить, что значения этих энергий $E^{(2)}$ заметно уменьшаются при изменении этинильного фрагмента в $P1$ на диэтинильный в $P2$. Энергии гиперсопряженных взаимодействий $E^{(2)}$ для связей $C^{Ph}-C^{Ph}$ и $C^{Ph}-Si$ почти в два раза меньше (4.41–4.63 ккал/моль) и практически не зависят от вида полимера.

В заключение отметим, что совокупность приведенных рентгеноспектральных и расчетных данных позволяет детально описать особенности электронного строения и химической связи в полимерных кремнийорганических соединениях с фенильными и этинильными, диэтинильными функциональными группами. Полученные результаты электронного

строения $P1$ находятся в близком соответствии с результатами рентгеноспектрального и квантово-химического исследования и сделанными выводами о химических взаимодействиях для $[Ph_2Si(C\equiv CH)_2]$ [22].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г. № FENW-2023-0014).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silicon-based, polymer science. // *Advances in Chemistry*. V. 224. / Ed. Zeigler J.M., Fearon F.W.G. Washington: American Chemical Society, 1989. <https://www.doi.org/10.1021/ba-1990-0224>
2. Yarosh O.G., Voronkov M.G., Brodskaya E.I. // *Russ. Chem. Rev.* 1995. V. 64. P. 839. <https://www.doi.org/10.1070/RC1995v064n09ABEH000180>
3. Budy S.M., Son D.Y. // *J. Inorg. Org. Polymers Mater.* 2018. V. 28. P. 1673. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0854-3>
4. Yang Z., Song Y., Zhang C., He J., Li X., Wang X., Wang N., Huang C., Li Y. Single atom dispersion of silicon as advanced versatile electrode material. Preprint. 2020. <https://www.doi.org/10.21203/rs.3.rs-36360/v1>

5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr., 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., et al // Gaussian 03, Revision A.1. Gaussian Inc., Pittsburgh PA. USA. 2003.
6. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
7. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
8. McLean A.D., Chandler G.S. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 5639.
<https://doi.org/10.1063/1.438980>
9. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
<https://doi.org/10.1063/1.438955>
10. Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М. // Изв. РАН.: Сер. физ. 2015. Т. 79. С. 1576.
<https://doi.org/10.3103/S1062873815110064>
11. Татевосян М.М., Даниленко Т.Н., Власенко В.Г. // Журн. общ. хим. 2016. Т. 86. С. 1438.
<https://doi.org/10.1134/S107036321609005X>
12. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. // Журн. общ. хим. 2018. Т. 88. С. 730.
<https://doi.org/10.1134/S1070363218080017>
13. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. // Жур. структ. хим. 2020. Т. 61. С. 1063.
<https://doi.org/10.1134/S002247662007001X>
14. Allen F.H., Bellard S., Brice M.D., Cartwright B.A., Doubleday A., Higgs H., Hummelink T., Hummelink-Peters B.G., Kennard O., Motherwell W.D.S., Rodgers J.R., Watson D.G. // Acta Cryst. B. 1979. V. 35. P. 2331.
<https://doi.org/10.1107/S0567740879009249>
15. Chemcraft — graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 648. (2023).
<http://www.chemcraftprog.com>
16. Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М. // ФТТ. 2013. Т. 55. С. 2455.
17. Horstmann J., Niemann M., Berthold K., Mix A., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 1898.
<https://www.doi.org/10.1039/c6dt04608h>
18. Bokii N.G., Struchkov Yu.T., Luneva L.K., Sladkov A.M. // Russ. Chem. Bull. 197. V. 24. P. 270.
<https://doi.org/10.1007/BF00925768>
19. Reed A.E., Weinhold F. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 4066.
<https://doi.org/10.1063/1.445134>
20. Reed A.E., Weinhold F. // J. Chem. Phys., 1985. V. 83. P. 1736.
<https://doi.org/10.1063/1.449360>
21. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // Chem. Rev. 1988. V. 88, P. 899.
<https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
22. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. // Жур. общ. хим. 2019. Т. 89. № 11. С. 1706.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19110106>

Organosilicon Polymeric Acetylene Derivatives: X-Ray Spectral Study and Quantum-Chemical Calculations

M. M. Tatevosyan¹, V. G. Vlasenko^{1, *}, A. A. Shirayeva¹, T. N. Zhukova²

¹Southern Federal University, Research Institute of Physics, Rostov-on-Don, 344090 Russia

²Don State Technical University, Rostov-on-Don, 344002 Russia

*e-mail: v_vlasenko@rambler.ru

The atomic and electronic structure of two organosilicon polymers $[-Ph_2Si-(C\equiv C)_2-]_n$ (P1) and $[-Ph_2Si-(C\equiv C-C\equiv C)_2-]_m$ (P2) (where Ph — is phenyl group) of acetylene and diacetylene types by methods of density functional theory and X-ray emission spectroscopy. The interpretation of X-ray emission SiK_{β1}-spectra of these polymers was carried out based on an analysis of the distribution of partial electronic states obtained from quantum chemical calculations. Quantitative characteristics of the parameters of the chemical interaction of atoms, such as populations, natural charges, and electronic configurations in the studied polymers, were obtained based on the analysis of hybrid natural bond orbitals. The obtained values of the natural bond orbitals polarization coefficients indicate that the electron density is localized predominantly on carbon atoms. The electronic configurations for carbon atoms in different fragments differ significantly. For C atoms of ethynyl (diethynyl) fragments, they are close to linear σ-bond with $sp^{1.03}$ (P1) and $sp^{0.95}$ (P2) configurations, while for C atoms of phenyl fragments it is $sp^{2.42}$, intermediate between sp^2 and sp^3 configurations. The natural charges on Si in both polymers are almost the same: +1.58e, +1.59e, while the natural charges on the carbon atoms of the diethynyl group decrease in comparison with the charge on the carbon atom of the ethynyl group from −0.42e to −0.36e.

Keywords: organosilicon polymers, acetylene, diacetylene, X-ray emission spectroscopy, density functional theory, atomic structure, electronic structure, natural bond orbitals, hyperconjugation.