

УДК 547.1'128:541.67

## ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ВОСЬМИЧЛЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЛАНАРНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Э.А. Ишмаева, Я.А. Верецагина, Д.В. Чачков, А.А. Газизова,  
А.П. Тимошева, Н.В. Тимошева

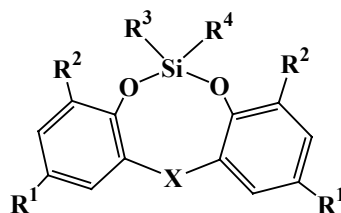
### Аннотация

Впервые определена полярность некоторых восьмичленных силоцинов с планарными фрагментами. Методами дипольных моментов и теоретических расчетов (DFT B3LYP/6-31G\*) 1,3,2-диоксасилоцинов установлено, что наличие планарных фрагментов в этих соединениях ограничивает подвижность восьмичленного цикла. Реализуется конформационное равновесие энергетически выгодных форм *ванна-кресло* и *искаженная ванна* с преобладанием первой, при этом связи  $Csp^3-S$  и  $Csp^3-N$  экзоциклической группы  $-CH_2S-Me$  имеют незаслоненную *гош*-ориентацию относительно друг друга.

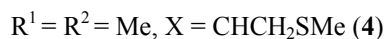
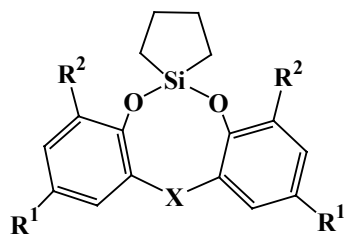
**Ключевые слова:** восьмичленные гетероциклические соединения кремния, пространственное строение, конформационный анализ, квантово-химические расчеты.

Пространственное строение некоторых восьмичленных гетероциклических систем кремния методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР изучали, например, в работах [1–3]. В последнее десятилетие ведется поиск новых полифункциональных гетероциклических систем кремния, которые прежде всего представляют общетеоретический интерес. Кроме того, они могут обладать полезными свойствами [4–6]. Р. Холмсом с сотрудниками получены восьмичленные 1,3,2-диоксасилоцины с планарными ароматическими фрагментами [7, 8], являющиеся моделями при изучении реакций нуклеофильного замещения у атома кремния.

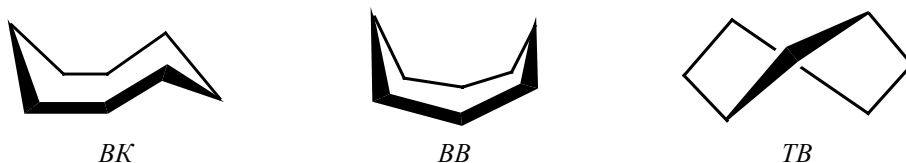
Нами осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ подобных силоцинов **1–4** методами дипольных моментов и квантово-химических расчетов (DFT B3LYP/6-31G\*):



- $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = Me, X = CHCH_2SMe$  (**1**);  
 $R^1 = R^2 = t-Bu, R^3 = R^4 = Me, X = CHCH_2SMe$  (**2**);  
 $R^1 = R^2 = Me, R^3 = R^4 = Ph, X = CHCH_2SMe$  (**3**)



Планарные непредельные фрагменты в положениях 4, 5 и 7, 8 восьмичленных силоцинов **1–4** фиксируют их геометрию, оставляя возможность для реализации конформаций *ванна-кресло* (*BK*), *ванна-ванна* (*BB*) или *искаженная ванна* (*TB*) [9, 10]:



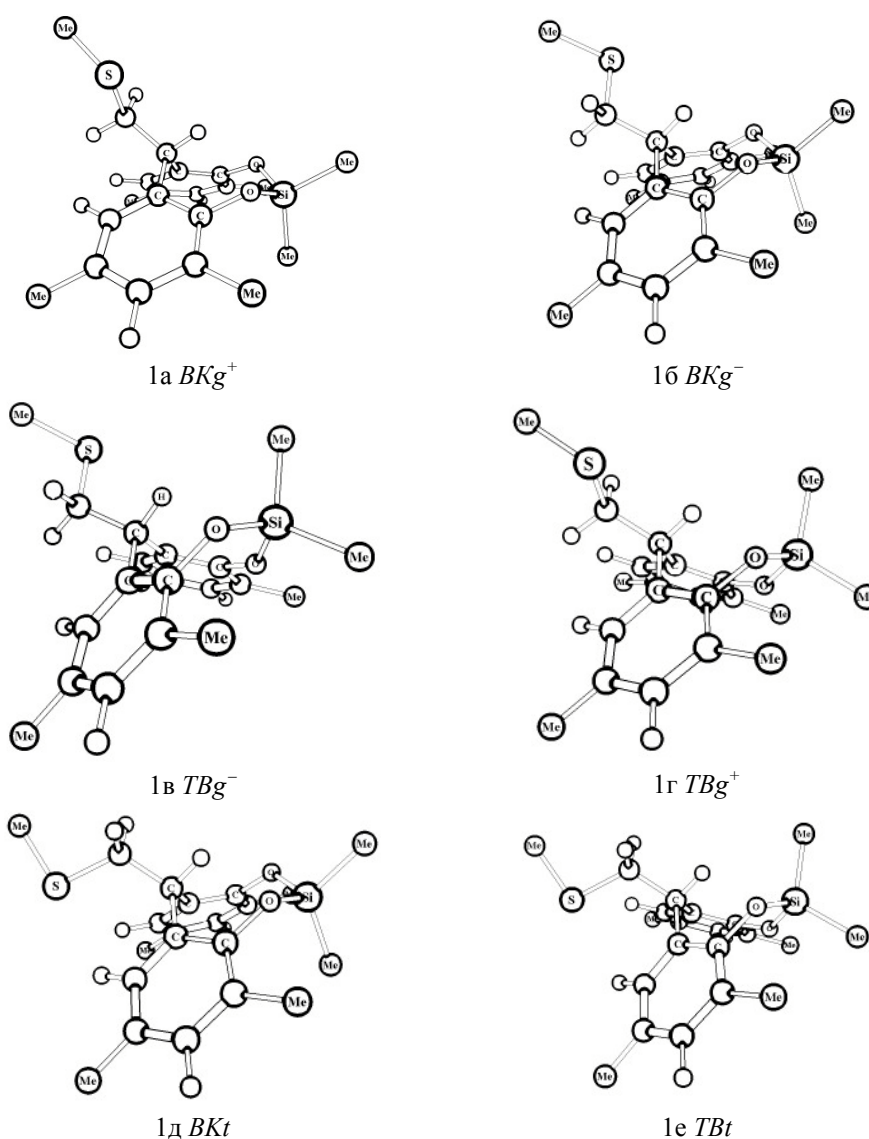
В табл. 1 приведены относительные энергии, теоретические и вычисленные (векторно-аддитивная схема) дипольные моменты конформеров соединения **1** и его экспериментальный дипольный момент.

Табл. 1

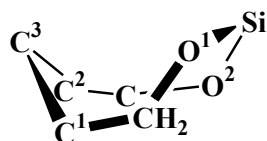
Относительные энергии, теоретические и вычисленные дипольные моменты конформеров и  $\mu_{\text{эксп}}$  силоцина **1**

Конформер	$\Delta E$ , ккал/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$\mu_{\text{эксп}}$ , Д
1а	0	2.10	2.44	2.88
1б	0	2.10	2.28	
1в	1.92	0.92	1.39	
1г	2.47	1.52	2.17	
1д	4.21	1.07	1.15	
1е	5.87	1.96	1.52	

Согласно данным квантово-химических расчетов в газовой фазе энергетически выгодной конформацией гетероцикла силоцина **1** является *BK*, причем существуют две вырожденные формы 1а и 1б. Они отличаются между собой расположением в пространстве связей  $C_{\text{sp}^3}-\text{S}$  и  $C_{\text{sp}^3}-\text{H}$  относительно друг друга (рис. 1): в конформации 1а имеют  $g^+$ -ориентацию, в конформации 1б –  $g^-$ -ориентацию. При этом с экспериментальным дипольным моментом лучше согласуется  $\mu_{\text{выч}}$  конформации 1а.

Рис. 1. Конформеры силоцина **1** по данным метода B3LYP/6-31G\*

В свою очередь, *транс*-ориентация связей  $C_{sp^3}-S$  и  $C_{sp^3}-H$ , например, в конформере 1д, приводит к увеличению энергии молекулы до 4.21 ккал/моль (рис. 1, табл. 1). Конформация искаженной *ванны* менее предпочтительна по энергии, чем форма *ванны-кресла* (табл. 1, рис. 1). Степень искажения можно охарактеризовать по значениям торсионных углов  $C^1-C^3\dots Si-O^1$  и  $C^2-C^3\dots Si-O^2$ , которые в конформере 1в равны  $40.8^\circ$  и  $15.9^\circ$ , в конформере 1г –  $40.7^\circ$  и  $14.9^\circ$  соответственно:



В конформациях *TB* 1в и 1г (табл. 1) связи  $C_{sp^3}-S$  и  $C_{sp^3}-H$  имеют соответственно  $g^-$  и  $g^+$ -ориентацию относительно друг друга.

Из сравнения данных табл. 1 следует, что в соединении **1** реализуется конформационное равновесие форм 1а–1г с преобладанием конформации *ванна-кресло* 1а. Во всех этих формах связь  $C_{sp^3}-S$  имеет *гош*-ориентацию по отношению к связи  $C_{sp^3}-H$ .

По данным квантово-химического расчета, для соединения **2** энергетически выгодными являются две вырожденные конформации *BK* 2а и 2б, в которых связи  $C_{sp^3}-S$  и  $C_{sp^3}-H$   $g^+$ - и  $g^-$ -ориентированы относительно друг друга. С экспериментальным дипольным моментом лучше согласуется  $\mu_{выч}$  конформации 2б. Подробные данные квантово-химических расчетов для силоцинов **2–4** и соответствующие таблицы будут приведены в отдельной публикации.

Конформации *TB* 2в и 2г с  $g^-$  и  $g^+$ -ориентацией связи  $C_{sp^3}-S$  относительно связи  $C_{sp^3}-H$  соответственно менее предпочтительны по энергии. *Транс*-расположение связей  $C_{sp^3}-S$  и  $C_{sp^3}-H$  (2д и 2е, рис. 2) влечет за собой значительное увеличение относительной энергии молекулы (табл. 2). Торсионные углы  $C^1-C^3...Si-O^1$  и  $C^2-C^3...Si-O^2$  форм 2в, 2г равны  $34.8^\circ$  и  $15.3^\circ$ ,  $32.9^\circ$  и  $12.7^\circ$  соответственно.

В соединении **2** реализуется конформационное равновесие форм *BK* и *TB* с преобладанием первой. Для обеих форм так же, как и для силоцина **1**, предпочтительной является *гош*-ориентация связей  $C_{sp^3}-S$  и  $C_{sp^3}-H$  относительно друг друга.

Из анализа относительных энергий, теоретических и вычисленных дипольных моментов конформеров и экспериментального дипольного момента силоцина **3** следует, что в нем, как и в силоцинах **1**, **2**, глобальному минимуму соответствуют две вырожденные конформации *BK* 3а и 3б с  $g^+$ - и  $g^-$ -ориентацией связи  $C_{sp^3}-S$  относительно связи  $C_{sp^3}-H$  соответственно (рис. 3).

Отметим, что в этих конформерах экзоциклические аксиальный и экваториальный фенильные заместители у атома кремния располагаются ортогонально относительно друг друга. В конформациях *TB* 3в и 3г (рис. 3) наблюдается аналогичное расположение  $C_{sp^3}-S$ - и  $C_{sp^3}-H$ -связей, двугранные углы  $C^1-C^3...Si-O^1$  и  $C^2-C^3...Si-O^2$ , характеризующие степень искажения, равны  $41.2^\circ$  и  $15.1^\circ$ ,  $-43.3^\circ$  и  $15.5^\circ$  соответственно.

Из сопоставления дипольных моментов рассматриваемых конформеров, вычисленных как по векторно-аддитивной схеме, так и квантово-химическим путем следует, что для соединения **3** реализуется конформационное равновесие двух форм: *BK* и *TB* с преобладанием первой. В этих конформациях предпочтительными являются *син*-клинальное расположение связи  $C_{sp^3}-S$  относительно связи  $C_{sp^3}-H$  и ортогональная ориентация экзоциклических арильных колец по отношению друг к другу.

Проведенная оптимизация геометрии силоцина **4** методом B3LYP/6-31G\* показала, что для него реализуются две вырожденные конформации *ванны-кресла* 4а и 4б с *гош*-ориентацией связей  $C_{sp^3}-S$  и  $C_{sp^3}-H$  относительно друг друга (рис. 4). В искаженной *ванне* 4в связи  $C_{sp^3}-S$  и  $C_{sp^3}-H$   $g^+$ -ориентированы по отношению друг к другу, в *TB* (4г) –  $g^-$ -ориентированы (рис. 4). Торсионные углы  $C^1-C^3...Si-O^1$  и  $C^2-C^3...Si-O^2$  конформеров 4в и 4г равны  $-18.5^\circ$  и  $-35.8^\circ$ ,  $-17.2^\circ$  и  $-34.3^\circ$  соответственно.

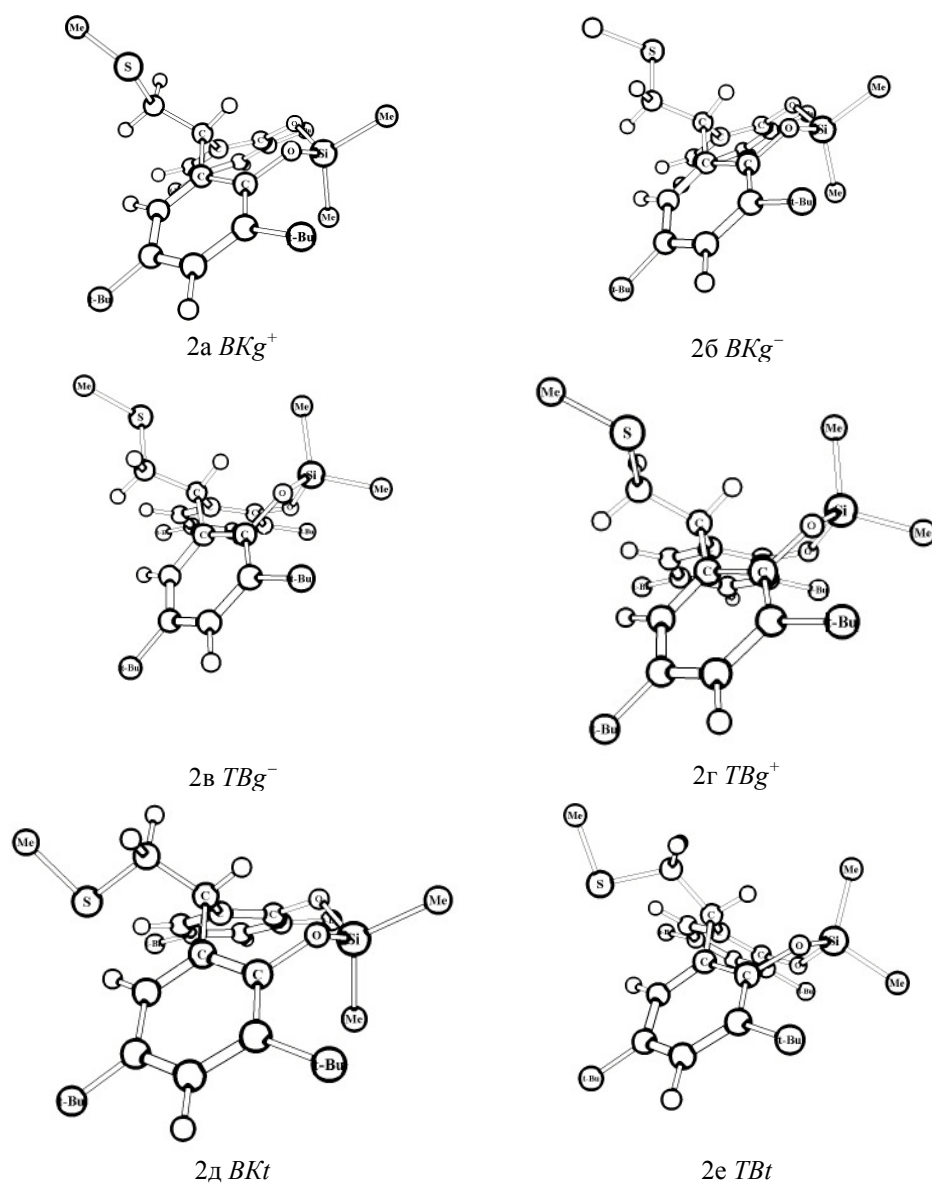
Рис. 2. Конформеры силоцина **2** по данным метода B3LYP/6-31G\*

Табл. 2

Коэффициенты расчетных уравнений и экспериментальные дипольные моменты соединений **1–4**

Соединение	$\alpha$	$\gamma$	$P_{op}, \text{см}^3$	$\mu, \text{Д}$
<b>1</b>	2.697	0.044	169.620	2.88
<b>2</b>	1.439	0.013	136.123	2.58
<b>3</b>	2.169	0.040	144.695	2.66
<b>4</b>	1.803	0.059	139.307	2.61

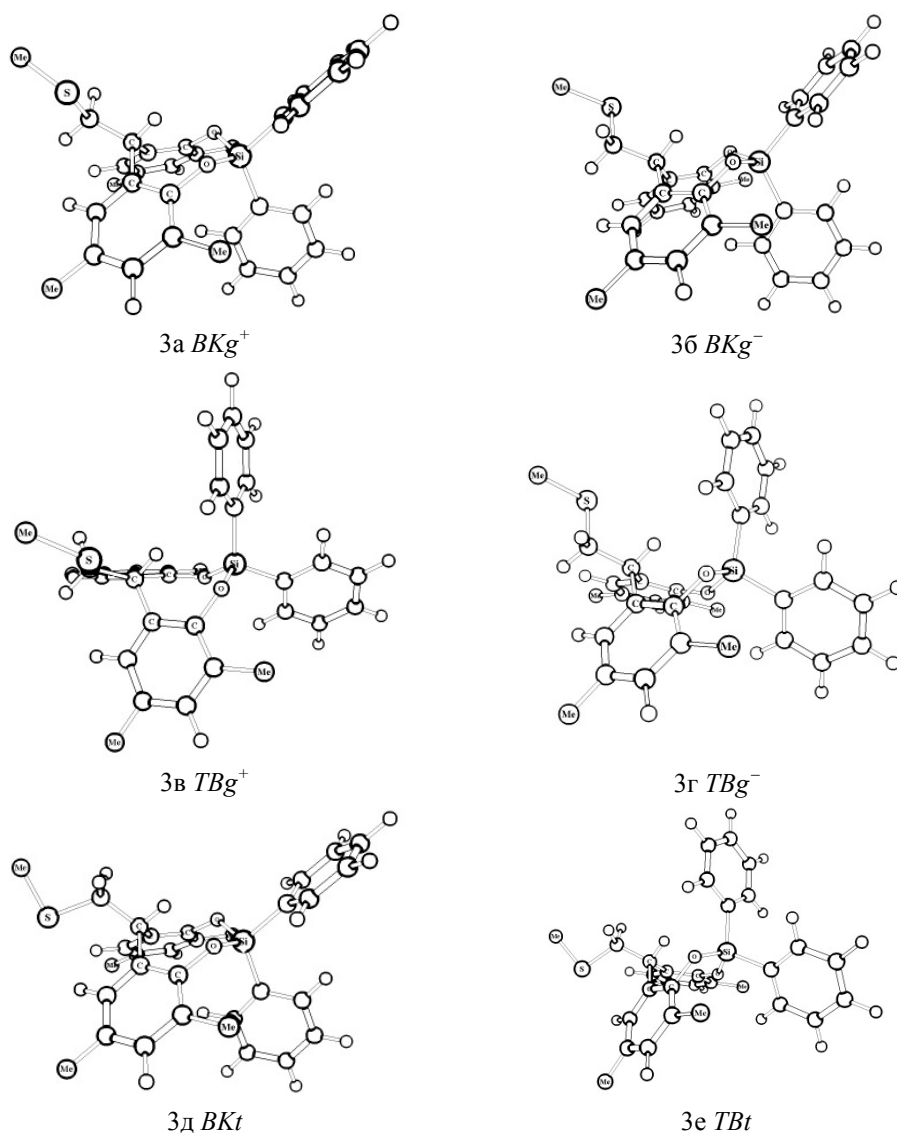


Рис. 3. Конформеры силоцина **3** по данным метода B3LYP/6-31G\*

Сопоставление экспериментального и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов рассматриваемых конформеров 4а–4г с учетом величины их относительных энергий свидетельствует о том, что в силоцине **4** реализуется конформационное равновесие этих форм с преобладанием энергетически выгодной формы *BK*.

Таким образом, наличие планарных фрагментов в исследованных восьми-членных циклах не изменяет принципиальную конформационную картину циклической части молекулы (формы *ванна-кресло*). Однако число возможных конформеров существенно уменьшается. При этом реализуются энергетически более выгодные формы, причем связи  $Csp^3-S$  и  $Csp^3-N$  экзоциклической группы  $MeS-CH_2$  имеют незаслоненную *gash*-ориентацию относительно друг друга.

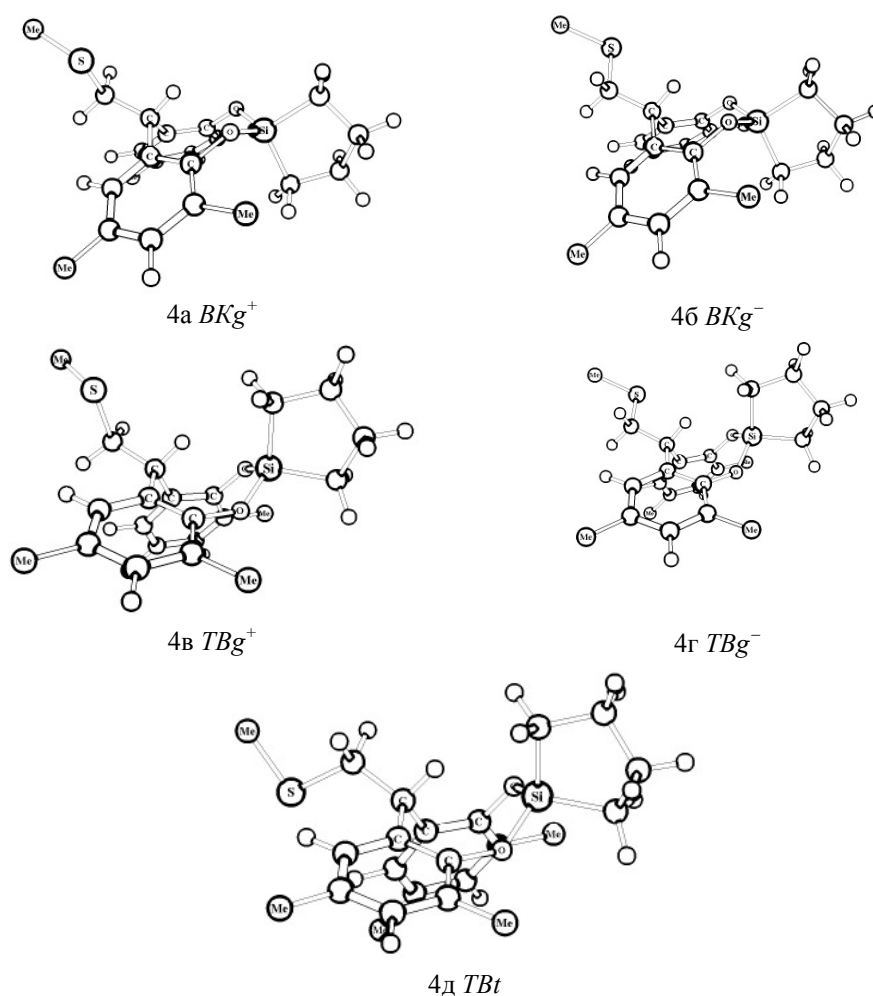


Рис. 4. Конформеры силоциана **4** по данным метода B3LYP/6-31G\*

### Экспериментальная часть

Физико-химические измерения количественных характеристик электрических свойств исследованных в работе соединений проводили для серии из четырех-шести растворов веществ в бензоле при  $20 \pm 0.2$  °С. Растворитель готовили непосредственно перед измерениями согласно стандартным методикам, приведенным в монографии [11]. Для определения экспериментальных величин дипольных моментов использовали второй метод Дебая, основанный на измерении диэлектрической проницаемости разбавленных растворов веществ в неполярном растворителе [12]. Диэлектрическую проницаемость растворов определяли на приборе ИДМ-2 [13], работающем по методу биений. Погрешность в измерении диэлектрической проницаемости составляет  $\pm 0.5\%$ .

Показатели преломления растворов определяли на рефрактометре ИРФ-23 (точность  $\pm 0.00001$ ) для D-линии натрия.

Коэффициенты расчетных уравнений и экспериментальные дипольные моменты исследованных соединений представлены в табл. 2. Точность определения экспериментальных дипольных моментов составляет  $\pm 0.05$  Д.

Квантово-химические расчеты с полной оптимизацией геометрии исследованных соединений 1–4 выполнены при помощи программы Gaussian 03 [14]. Соответствие найденных стационарных точек минимумам во всех случаях доказывалось расчетом вторых производных. Расчеты выполнены в Суперкомпьютерном центре коллективного пользования Казанского научного центра Российской академии наук (<http://wt.knc.ru>).

Авторы признательны профессору Роберту Р. Холмсу (Университет Массачусетса, г. Амхерст, США), в лаборатории которого Н.В. Тимошевой были синтезированы изученные в настоящей статье соединения.

### Summary

*E.A. Ishmaeva, Ya.A. Vereshchagina, D.V. Chachkov, A.A. Gazizova, A.P. Timosheva, N.V. Timosheva.* Dipole Moments and Conformational Analysis of Some Eight-membered Organosilicon Compounds with Planar Fragments.

For the first time, the polarities of some eight-membered silocins with planar fragments were determined. It was established by the methods of dipole moments and theoretical calculations (DFT B3LYP/6-31G\*) that the presence of polar fragments limits the mobility of eight-membered cycle in these compounds. Silocins exist in conformational equilibrium of energetically advantageous forms *boat-chair* and *twist-boat*, the first one being preferable. The bonds  $Csp^3-S$  and  $Csp^3-H$  of exocyclic group  $-CH_2-SMe$  have noneclipsed *gauche*-orientation as related to each other.

**Key words:** eight-membered heterocyclic compounds of silicon, spatial structure, conformational analysis, quantum chemical calculations.

### Литература

1. Литвинов И.А., Катаева О.Н., Наумов В.А., Аршинова Р.П., Арбузов Б.А. Пространственная структура фосфорсодержащих гетероциклов. Сообщение 41. Молекулярная структура 2-диэтиламино-4,5,7,8-динафто-[1,2;1',2']-6H-1,3,2-диоксафосфоцина // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – № 9. – С. 1985–1988.
2. Катаева О.Н., Литвинов И.А., Наумов В.А., Анонимова И.В. Аномальный эффект в восьмичленных циклических сульфитах с двумя 1,4-планарными фрагментами // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. – № 6. – С. 1273–1278.
3. Зябликова Т.А., Ишмаева Э.А., Катаев В.Е., Верецагина Я.А., Бажанова З.Г., Ильясов А.В., Терентьева С.А., Пудовик М.А. Конформационный анализ 2-сила- и 2-фосфа-1,3-диокса-6-азациклооктанов // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, Вып. 8. – С. 1266–1272.
4. Burke L.P., De Bellis A.D., Fuhrer H., Meier H., Pastor S., Rihs G., Rist G., Rodebaugh R.K., Shum S.P. Steric Consequences on the Conformation of Medium-Sized Rings: Solution NMR, Solid-State Crystallographic, *ab Initio* Molecular Orbital Calculations, and Molecular Mechanics Studies on Substituted Eight-Membered Organosilicon Ring Systems // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119, No 35. – P. 8313–8323.



5. *Rashidi-Randjbar P., Khorama-Zad A., Roohi M.* Synthesis and conformational analysis of 16*H*-dinaphtho and 12*H*-dibenzo[*d,g*][1,3,2]dioxasilocine // *Phosph. Sulf. Silicon.* – 2000. – V. 159, No 1. – P. 229–238.
6. *Yoshida M., Goto M., Nakanishi F.* Synthesis, structures, and conformational analysis of dibenzodioxadisilocins // *Inorg. Chem. Com.* – 2000. – V. 3. – P. 59–61.
7. *Prakasha T.K., Day R.O., Holmes R.R.* Hypervalent phosphorus compounds with sulfur-containing eight-membered rings. Nature of the leaving group on hydrolysis to acyclic vs cyclic phosphates // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33, No 1. – P. 93–98.
8. *Prakasha T.K., Day R.O., Holmes R.R.* Influence of Phosphorus-Sulfur Bonding in the Formation of Octahedrally Coordinated Cyclic Pentaoxyphosphoranes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, No 7. – P. 2690–2695.
9. *Литвинов И.А., Стручков Ю.Т., Арбузов Б.А., Аришинова Р.П., Оводова О.В.* Молекулярная и кристаллическая структура 4',4"-диметил-6',6"-ди-*трет*-бутил-2-феноксис-4,5;7,8-добензо-6*H*-1,3,2-диоксафосфоцина // *Журн. структ. химии.* – 1984. – Т. 25, Вып. 6. – С. 118–122.
10. *Литвинов И.А., Юфим Д.С., Стручков Ю.Т., Анонимова И.В., Арбузов Б.А.* Молекулярная и кристаллическая структура бензофенон-2,2'-сульфита // *Докл. АН СССР.* – 1981. – Т. 256, Вып. 6. – С. 875–877.
11. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э.* Органические растворители. – М.: Иностран. лит., 1958. – 519 с.
12. *Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А.* Дипольные моменты в органической химии. – Л.: Химия, 1968. – 248 с.
13. *Нигматуллин Р.Ш., Вяселев М.Р., Шатунов В.С.* Измеритель дипольных моментов ИДМ-2 // *Завод. лаб.* – 1964. – Т. 30, Вып. 4. – С. 500–501.
14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian, Inc. – Pittsburgh PA, 2003.

Поступила в редакцию  
30.03.09

---

**Ишмаева Элеонора Ахмедовна** – доктор химических наук, профессор НИЛ ЭОС Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.  
E-mail: [Eleonora.Ishmaeva@ksu.ru](mailto:Eleonora.Ishmaeva@ksu.ru)

**Верещагина Яна Александровна** – доктор химических наук, доцент кафедры общей химической технологии Казанского государственного технологического университета.  
E-mail: [yavereshchagina@yahoo.com](mailto:yavereshchagina@yahoo.com)

**Чачков Денис Владимирович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела информационных технологий КазНЦ РАН.  
E-mail: [chachkovd@mail.ru](mailto:chachkovd@mail.ru)

**Газизова Айсылу Асфатовна** – кандидат химических наук, научный сотрудник ОАО «НИИнефтепромхим», г. Казань.  
E-mail: [ais\\_gazizova@yahoo.com](mailto:ais_gazizova@yahoo.com)

**Тимошева Алина Петровна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории организованных сред ИОФХ КазНЦ РАН.

**Тимошева Наталья Викторовна** – кандидат химических наук, научный сотрудник, Массачусетский университет, г. Амхерст, США.