

УДК 547.245:541'128

# КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (1,1'-ФЕНИЛ-1,1'-СИЛАЦИКЛОГЕКС-1-ИЛ)ДИСИЛОКСАНА. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР $^{13}\text{C}$

© 2019 г. Б. А. Шаинян<sup>a,\*</sup>, Э. Кляйнпетер<sup>b</sup>, Е. Н. Сулова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия  
\*e-mail: bagrat@iriioch.irk.ru

<sup>b</sup> Институт химии Университета Потсдама, Потсдам, Германия

Поступило в Редакцию 17 января 2019 г.  
После доработки 17 января 2019 г.  
Принято к печати 24 января 2019 г.

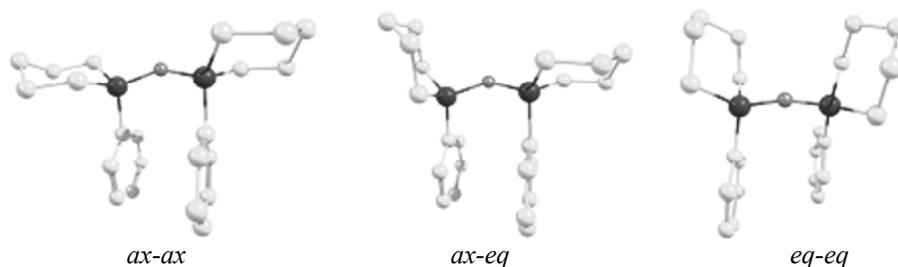
Теоретический конформационный анализ недавно синтезированного (1,1'-фенил-1,1'-силациклогекс-1-ил)дисилоксана методами DFT и MP2 выявил энергетическую предпочтительность  $\text{Ph}_{ax}, \text{Ph}_{ax}$  конформера. На основе расчета свободных энергий методом M062X/6-311G(d,p) оценено соотношение конформеров  $\text{Ph}_{ax}, \text{Ph}_{ax}:\text{Ph}_{ax}, \text{Ph}_{eq}:\text{Ph}_{eq}, \text{Ph}_{eq}$ , равное 46.6:33.1:20.3, свидетельствующее о возможном экспериментальном обнаружении индивидуальных конформеров, например с помощью низкотемпературной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Однако удается лишь показать наличие нескольких конформеров при 113 К в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ ; определить величины  $\Delta\nu$  (Гц) и  $\Delta G^\ddagger$  (ккал/моль) для процесса инверсии 6-членного цикла невозможно из-за уширения сигналов при низкой температуре, температурного сдвига сигналов и крайне низкого барьера инверсии цикла при  $T_c < 113$  К.

**Ключевые слова:** силоксаны, силациклогексаны, конформационный анализ, расчеты DFT и MP2, низкотемпературная спектроскопия ЯМР

**DOI:** 10.1134/S0044460X19040127

Фенильная группа в циклогексановом кольце характеризуется конформационной энергией  $A$ , равной 2.87 ккал/моль, и может рассматриваться как ананкоммерная (якорная) группа [1]. При переходе к силациклогексанам конформационные энергии заместителей у кремния резко понижаются и могут даже становиться отрицательными, указывая на преобладание аксиальных конформеров [2]. В геминально дизамещенных фенилциклогексанах фенильная группа стерически взаимодействует со вторым геминальным заместителем, так что, например, несмотря на больший объем, фенильная группа в 1-метил-1-фенилциклогексане находится предпочтительно в аксиальном положении [3] из-за дестабилизирующих невалентных взаимодействий протонов метильной группы и фенильного кольца в  $\text{Ph}_{eq}$  конформере [4]. В силациклогексанах стерические эффекты играют подчиненную роль по сравнению с электростатическими и гиперконъюга-

ционными эффектами [5], так что практически во всех изученных 1-метил-1-фенил-1-сила(гетеро)циклогексанах [2, 6] преобладают  $\text{Ph}_{eq}$  конформеры. Единственным исключением является наша недавняя работа [7], в которой с помощью расчетов было показано преобладание  $\text{Ph}_{ax}$  конформера у 1-гидрокси-1-фенил-1-силациклогексана, близкого аналога изученного в настоящей работе (1,1'-фенил-1,1'-силациклогекс-1-ил)дисилоксана **1**. Разность свободных энергий  $\Delta G^\circ(103\text{K})$  составляла 0.59 (DFT) или 0.62 ккал/моль (MP2) на одном и том же уровне теории. Общая тенденция такова, что в газовой фазе преобладают  $\text{Ph}_{ax}$  конформеры, а в растворе –  $\text{Ph}_{eq}$  конформеры. Таким образом, несмотря на определенный прогресс в конформационном анализе Si-Ph-замещенных сила(гетеро)циклогексанов, вопрос о возможности существования этих соединений в  $\text{Ph}_{ax}$  конформации остается открытым.



**Рис. 1.** Оптимизированная методом M062X/6-311G\*\* геометрия конформеров силоксана **1**. Обозначения «ax» и «eq» относятся к положению фенильной группы.

Чтобы восполнить этот пробел, в настоящей работе мы приводим результаты теоретического конформационного анализа (1,1'-фенил-1,1'-силациклогекс-1-ил)дисилоксана **1** методами M062X/6-311G(d,p) и MP2/6-311G(d,p). С целью экспериментального обнаружения индивидуальных конформеров мы также синтезировали соединение **1** путем гидролиза 1-фенил-1-хлор-1-силациклогексана и зарегистрировали его спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  при низких температурах вплоть до  $-103\text{ K}$ .

На рис. 1 приведена оптимизированная геометрия конформеров силоксана **1**. Силациклогексановое кольцо принимает конформацию *кресло*, плоскости фенильных колец у атомов кремния приблизительно параллельны друг другу, причем расстояние между плоскостями составляет примерно  $\sim 3.5\text{ \AA}$  как на уровне DFT так и на уровне MP2.

В таблице представлены результаты расчетов силоксана **1**. Как видно, относительные энергии конформеров отличаются незначительно. Относительная стабильность конформеров силациклогексанов, содержащих одновременно атом кислорода и фенильную группу, обсуждалась недавно [7]. Здесь следует отметить, что связи  $\text{Si}-\text{C}_{\text{unco}}$  в молекуле **1** длиннее на  $0.006\text{ \AA}$  (MP2) или  $0.007\text{--}0.009\text{ \AA}$  (DFT) у конформеров  $\text{Ph}_{\text{ax}}$ , чем у

конформеров  $\text{Ph}_{\text{eq}}$ , тогда как аксиальные связи  $\text{Si}-\text{O}$  длиннее, чем экваториальные на  $0.003\text{--}0.010\text{ \AA}$ . Разумно предположить, что выигрыш энергии за счет укорочения связей  $\text{Si}-\text{O}$  в  $\text{Ph}_{\text{ax}}$  конформерах соединения **1** перевешивает дестабилизацию за счет аксиального расположения более объемной фенильной группы благодаря очень прочной связи  $\text{Si}-\text{O}$  и незначительному влиянию стерических эффектов в силациклогексанах [5]. Таким образом, как геометрические, так и энергетические эффекты согласуются со слабым преобладанием  $\text{Ph}_{\text{ax}}$  конформеров силоксана **1** (см. таблицу). Интересной структурной особенностью, отчетливо видной на рис. 1 и отличающей силоксан **1** от его аналогов, содержащих лишь одну фенильную группу, является эффект  $\pi$ -стекинга, энергия которого, хоть и невелика, но благоприятствует  $\text{Ph}_{\text{ax}}, \text{Ph}_{\text{ax}}$  конформерам.

Как и в предыдущих работах [2, 5–7], вначале мы изучили низкотемпературные спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  силоксана **1**; раствор в смеси фреонов  $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{--CH}_2\text{Cl}_2\text{--CHF}_2\text{Cl}$  состава 1:1:3 остается жидким вплоть до  $\sim 100\text{ K}$ . Это наименьшая из когда-либо достигнутых температур, при которых можно получить и исследовать спектры ЯМР высокого разрешения благодаря узким, хорошо разрешенным сигналам растворителя  $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{--}$

Относительные энергии  $\Delta E$ , свободные энергии  $\Delta G^\circ$  и вычисленные соотношения конформеров (1,1'-фенил-1,1'-силациклогекс-1-ил)дисилоксана **1** при  $103\text{ K}$

Метод	Конформер	$\Delta E$ , ккал/моль	$\Delta G^\circ$ (298 K), ккал/моль	$\Delta G^\circ$ (103 K), ккал/моль	$\text{Ph}_{\text{ax}}, \text{Ph}_{\text{ax}}:\text{Ph}_{\text{ax}}, \text{Ph}_{\text{eq}}:\text{Ph}_{\text{eq}}, \text{Ph}_{\text{eq}}$ , %
M062X/6-311G**	$\text{Ph}_{\text{ax}}, \text{Ph}_{\text{ax}}$	0.00	0.00	0.00	46.6:33.1:20.3
	$\text{Ph}_{\text{ax}}, \text{Ph}_{\text{eq}}$	0.10	0.09	0.07	
	$\text{Ph}_{\text{eq}}, \text{Ph}_{\text{eq}}$	0.16	-0.23	0.10	
MP2/6-311G**	$\text{Ph}_{\text{ax}}, \text{Ph}_{\text{ax}}$	0.00	—	—	—
	$\text{Ph}_{\text{ax}}, \text{Ph}_{\text{eq}}$	0.59			
	$\text{Ph}_{\text{eq}}, \text{Ph}_{\text{eq}}$	1.10			

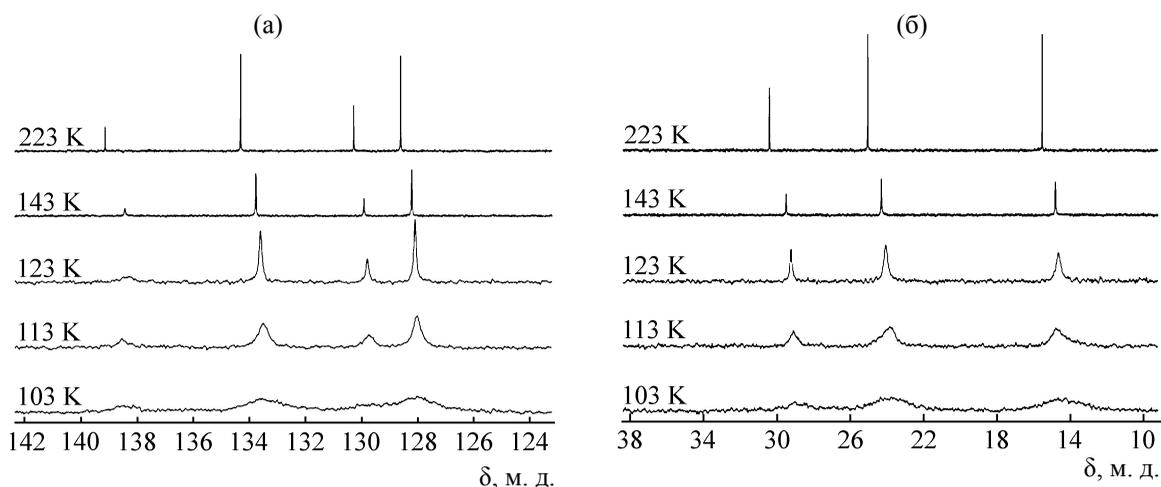


Рис. 2. Низкотемпературные спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  силоксана **1** в смеси фреонов  $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHF}_2\text{Cl}$  состава 1:1:3 в области ароматических (а) и алифатических углеродных атомов (б).

фреон. К сожалению, при 103 К углеродные сигналы полностью расплываются, так что декоалесценцию сигналов конформеров, участвующих в исследуемом конформационном равновесии (рис. 1) установить невозможно (рис. 2). Наименьшая достигнутая температура ( $T_c = 103$  К) представляет собой верхний предел температуры коалесценции процесса инверсии 6-членного цикла. Однако более проблематично то, что невозможно зафиксировать и отнести отдельные сигналы конформеров после декоалесценции.

Несколько отличную картину дает низкотемпературное исследование ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 3): сигналы протонов силациклогексанового кольца уширяются при 123 К и далее декоалесцируют (с

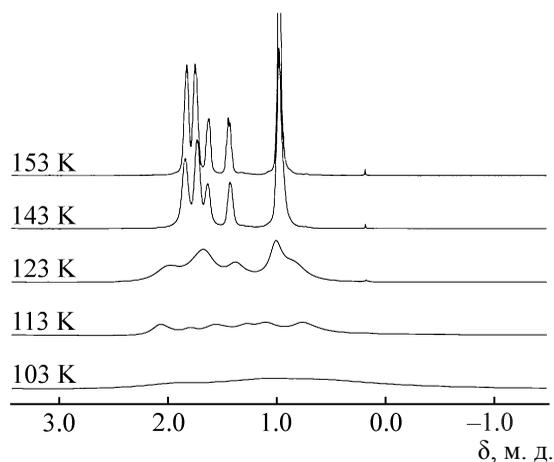


Рис. 3. Низкотемпературные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  силоксана **1** в смеси фреонов  $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHF}_2\text{Cl}$  состава 1:1:3.

ароматическими протонами этого не происходит). К сожалению, наличие шести уширенных сигналов после декоалесценции при  $T = 113$  К можно лишь предполагать. Их наличие означало бы участие в конформационном равновесии силоксана **1** двух конформеров из трех возможных (см. рис. 1), однако такой вывод носит лишь предположительный характер. Третий возможный конформер (согласно расчетам,  $\text{Ph}_{eq}, \text{Ph}_{eq}$ ) может быть минорным и его сигналы могут перекрываться соответствующими сигналами двух преобладающих конформеров. В связи с этим, количественно измерить интенсивность сигналов также невозможно. Фактически, единственным достоверным результатом является то, что температура коалесценции процесса конформационных взаимопревращений  $T_c$  близка к 115 К, и что в конформационном равновесии участвуют от двух до трех конформеров; более детальное количественное описание конформационного равновесия силоксана **1** не представляется возможным.

Таким образом, теоретический конформационный анализ (1,1'-фенил-1,1'-силацикло-гекс-1-ил)-дисилоксана показал незначительную энергетическую предпочтительность  $\text{Ph}_{ax}$  конформеров ( $\text{Ph}_{ax}, \text{Ph}_{ax} > \text{Ph}_{ax}, \text{Ph}_{eq} > \text{Ph}_{eq}, \text{Ph}_{eq}$ ) несмотря на большую конформационную энергию более объемной фенильной группы. Полученный результат объясняется большим выигрышем энергии за счет укорочения связей Si-O в  $\text{Ph}_{ax}$  конформерах, который перевешивает стерическую дестабилизацию за счет более объемной аксиальной фенильной группы. Исследование с

помощью низкотемпературной ЯМР спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  показало существование конформационного равновесия для силоксана **1**, однако даже при 100 К равновесие слишком быстрое в шкале времени ЯМР и дальнейшая его количественная оценка по имеющимся данным невозможна.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(1,1'-Фенил-1,1'-силациклогекс-1-ил)дисилоксан **1** был получен по реакции щелочного гидролиза раствора 1-фенил-1-хлор-1-силациклогексана в хлористом метиле водным раствором КОН в двухфазной системе при комнатной температуре в присутствии триэтиламина. Сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  совпадают с приведенными ранее [8].

Низкотемпературные спектры ЯМР записывали на спектрометре Bruker AVANCE 600 в смеси фреонов  $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHF}_2\text{Cl}$  состава 1:1:3. Температура датчика калибровалась с помощью термодатчика PT 100, вставленного в пустую ампулу. Точность измерений при низкой температуре составляла  $\pm 1$  К.

Все расчеты геометрических и колебательных параметров выполнены без ограничений по симметрии с помощью корреляционного функционала M06-2X или на уровне теории MP2 с базисным набором 6-311G(d,p) с использованием пакета программ Gaussian 09 [9].

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bushweller C.H.* In: *Conformational Behavior of Six-Membered Rings. Analysis, Dynamics, and*

*Stereoelectronic Effects.* Ed. E. Juaristi. New York: Wiley-VCH, 1995. P. 25.

2. *Shainyan B.A., Kleinpeter E.* // *Tetrahedron.* 2012. Vol. 68. N 1. P. 114. doi 10.1016/j.tet.2011.10.082
3. *Eliel E.I., Manoharan M.* // *J. Org. Chem.* 1981. Vol. 46. N 9. P. 1959. doi 10.1021/jo00322a056
4. *Wiberg K.B., Castejon H., Bailey W.F., Ochterski J.* // *J. Org. Chem.* 2000. Vol. 65. N 20. P. 1181. doi 10.1021/jo9917386
5. *Shainyan B.A., Kleinpeter E.* // *Tetrahedron.* 2013. Vol. 69. N 29. P. 5927. doi 10.1016/j.tet.2013.04.126
6. *Shainyan B.A., Kirpichenko S.V., Chipanina N.N., Oznobikhina L.P., Kleinpeter E., Shlykov S.A., Osadchiy D.Yu.* // *J. Org. Chem.* 2015. Vol. 80. N 12. P. 12492. doi 10.1021/acs.joc.5b02355
7. *Shainyan B.A., Kirpichenko S.V., Kleinpeter E.* // *J. Org. Chem.* 2017. Vol. 82. N 24. P. 13414. doi: 10.1021/acs.joc.7b02505
8. *Суслова Е.Н., Шаинян Б.А.* // *ЖОХ.* 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 1316. *Suslova E.N., Shainyan B.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 8. P. 1854. doi 10.1134/S1070363216080132
9. *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., Montgomery J.A., Jr., 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 O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc.: Wallingford. CT. 2009.

# Conformational Analysis of (1,1'-Phenyl-1,1'-silacyclohex-1-yl)disiloxane. DFT and Low-Temperature NMR Spectroscopy Study

B. A. Shainyan<sup>a, \*</sup>, E. Kleinpeter<sup>b</sup>, and E. N. Suslova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *I.A. Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

*\*e-mail: bagrat@irioc.irk.ru*

<sup>b</sup> *Institute of Chemistry, University of Potsdam, Potsdam, Germany*

Received January 17, 2019; revised January 17, 2019; accepted January 24, 2019

The DFT and MP2 theoretical conformational analysis of the recently synthesized (1,1'-phenyl-1,1'-silacyclohex-1-yl)disiloxane showed the energetic preference of the Ph<sub>ax</sub>,Ph<sub>ax</sub> conformer. From M062X/6-311G(d,p) free energy calculations, the ratio of the Ph<sub>ax</sub>,Ph<sub>ax</sub>:Ph<sub>ax</sub>,Ph<sub>eq</sub>:Ph<sub>eq</sub>,Ph<sub>eq</sub> conformers was estimated to be 46.6:33.1:20.3%, suggesting the possibility of detecting individual conformers experimentally, e.g., by low-temperature <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. However, only the presence of several conformers at 113 K in <sup>1</sup>H NMR spectroscopy could be verified; determination of Δν (Hz) and ΔG<sup>#</sup> (kcal/mol) for the 6-membered ring interconversion process was impossible due to line broadening at low temperature, signal temperature shifts and extremely low barrier to ring inversion at T<sub>c</sub> < 113 K.

**Keywords:** siloxanes, silacyclohexanes, conformational analysis, DFT and MP2 calculations, low-temperature NMR spectroscopy