

А. А. Корлюков, Н. А. Чернявская, М. Ю. Антипин, К. А. Лысенко,  
А. И. Чернявский

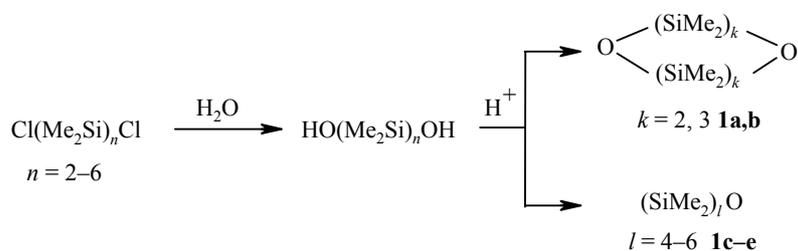
МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
ОКТАМЕТИЛ-1,4-ДИОКСАЦИКЛОГЕКСАСИЛАНА

Рентгенодифракционным методом обнаружено уплощение шестичленного цикла в молекуле октаметил-1,4-диоксациклогексасилана, что, согласно результатам квантово-химического расчета [B3LYP/6-311+G(d)], обусловлено низким барьером заторможенного внутреннего вращения вокруг связей Si–O.

**Ключевые слова:** перметилциклооксисиланы, внутреннее вращение, квантово-химический расчет, рентгенодифракционное исследование, тепловое движение.

Перметилциклооксисиланы (**1**), содержащие два  $[(\text{Me}_2\text{Si})_k\text{O}]_2$  (**1a,b**:  $k = 2, 3$  соответственно) или один  $(\text{Me}_2\text{Si})_l\text{O}$  (**1c–e**:  $l = 4–6$  соответственно) атом кислорода, – кремнийорганические структурные аналоги органических гетероциклических соединений (диоксана, ТГФ и др.). Оксациклоксиланы **1** – удобные исходные соединения для синтеза по механизму катионной полимеризации с раскрытием цикла перметилполиоксисиланов вида  $-(\text{SiMe}_2)_m\text{O}]_n-$  ( $m = 2–4, 6$ ) [1–6]. Эти полимеры представляют большой интерес, поскольку они, сохраняя присущие полисиланам необычные спектральные свойства (поглощение в УФ области, способность к фототверждению и др.), благодаря наличию в полимерной цепи кислородных мостиков между олигосилановыми фрагментами (в отличие от неплавкого и нерастворимого полидиметилсилана  $-(\text{SiMe}_2)_n-$ ) хорошо растворимы в обычных органических растворителях.

Первый оксациклоксилан – октаметил-1,4-диоксациклогексасилан (**1a**) – получен при попытке синтеза тетраметилдисиландиола гидролизом 1,2-дихлортетраметилдисилана [7].



Оксацикросилан **1b** – додекаметил-1,5-диоксациклооктасилан – синтезирован гидролизом продукта взаимодействия 1,5-дихлоргексаметилтрисилана с серной кислотой [8]. Общий метод синтеза соединения **1** – гидролиз соответствующих  $\alpha,\omega$ -дихлорперметилолигосиланов  $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Cl}$  ( $n = 2-6$ ) [9]. Образующиеся в ходе реакции олигосиландиолы  $\text{HO}(\text{SiMe}_2)_n\text{OH}$  – очень нестойкие соединения, легко конденсирующиеся в кислой среде (в отсутствие акцептора  $\text{HCl}$ ) по механизму межмолекулярной или внутримолекулярной конденсации с образованием оксацикросиланов **1**.

Соединение **1b** представляет собой жидкость с т. кип. 98–100 °С (2 Торр) [8], **1c–e** – твердые вещества с т. пл. 45, 70 и 161 °С, соответственно [9], представляющие собой, по данным рентгенодифракционного анализа, ДСК и спектроскопии КР, пластичные кристаллы, и только оксацикросилан **1a** является истинно кристаллическим соединением с т. пл. 45 °С, молекулярная структура которого была изучена рентгенодифракционным методом при –50 °С [10].

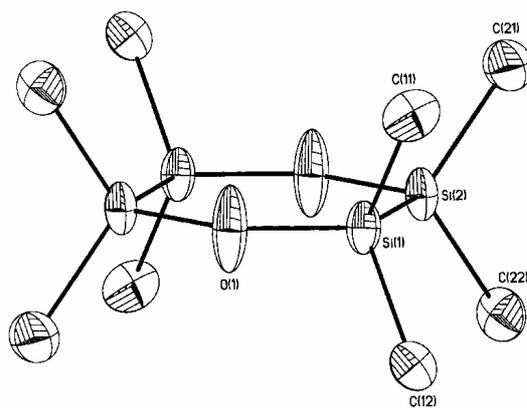
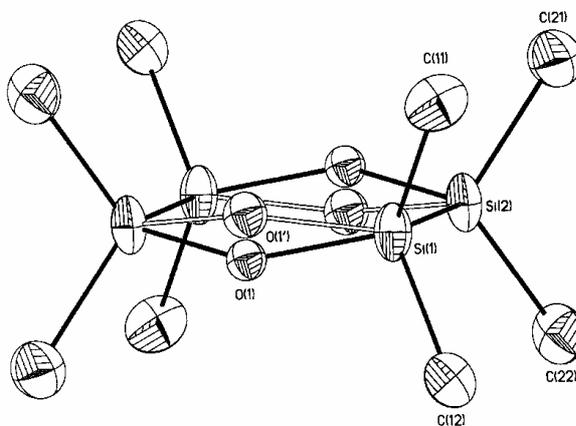
Шестичленный цикл молекулы **1a** имеет конформацию сильно уплощенного *кресла* с выходом атомов кислорода из плоскости атомов кремния ( $\Delta_o$ ) 0.07 Å, связи Si–O несколько укорочены (в среднем 1.61 Å) по сравнению со стандартным значением (1.64 Å). Уплотнение шестичленного цикла и укорочение связей Si–O в соединении **1a** связывали с повышением степени сопряжения  $d_\pi-p_\pi$  [11]. К сожалению, данное исследование характеризуется низкой точностью (погрешности в длинах связей более 0.01 Å), что не позволило детально обсудить особенности строения молекулы **1a**.

В настоящей работе по модифицированной методике [7] с выходом 72% получен оксацикросилан **1a** и детально изучены особенности его молекулярной и кристаллической структуры.

Низкотемпературное рентгеноструктурное исследование показало, что параметры молекулярной и кристаллической структуры соединения **1a** при 110 К близки к соответствующим значениям при –50 °С. Молекулы **1a** находятся в частном положении (центр симметрии). В кристалле молекулы упакованы в стопки с гидрофобным (группы Me) покрытием, параллельные оси *b*. Межмолекулярные контакты отвечают обычным вандер-ваальсовым взаимодействиям.

Шестичленный цикл в молекуле **1a** является фактически плоским (среднеквадратичное отклонение для всех атомов не превышает 0.02 Å), а длины связей Si–O близки к стандартной [1.642(1) Å] (табл. 1). Поскольку уплощение цикла можно объяснить суперпозицией различных конформеров, был проведен анализ анизотропных параметров атомных смещений.

Как видно из рисунка *a*, тепловое движение атома кислорода сильно анизотропно, при этом наибольшие среднеквадратичные атомные смещения (0.117 Å<sup>2</sup>) наблюдаются в направлении, перпендикулярном плоскости шестичленного цикла. Подобный характер атомных тепловых колебаний, а также наличие в разностном Фурье-синтезе вблизи атома кислорода дополнительного максимума электронной плотности  $\sim 1.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

*a**b*

Общий вид молекулы **1a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых анизотропных смещений с 50% вероятностью с разупорядоченностью атомов кислорода (*a*) и без нее (*b*)

Т а б л и ц а 1

Длины связей (*l*) и валентные углы ( $\omega$ ) в молекуле **1a** при использовании моделей с разупорядоченностью атомов кислорода (*a*) и без нее (*b*)

Связь	Параметры			
	<i>a</i>		<i>b</i>	
	<i>l</i> , Å	$\omega$ , град.	<i>l</i> , Å	$\omega$ , град.
Si <sub>(1)</sub> –O <sub>(1)</sub>	1.654(3)		1.642(1)	
Si <sub>(1)</sub> –O <sub>(1')</sub>	1.666(2)			
Si <sub>(1)</sub> –Si <sub>(2)</sub>	2.3646(7)		2.3648(6)	
Si–C	1.862(2)		1.862(2)	
Si–O–Si		140.7(2)		144.34(9)
O–Si–Si		107.5(1)		107.75(5)
O–Si–Si		107.8(1)		108.3(1)
$\Delta_o^*$ , Å	0.25		0.05	

\* Отклонение атомов кислорода от плоскости атомов кремния.

позволили расщепить положение атома кислорода на две позиции с равной заселенностью (рисунок, *b*), расстояние между которыми составляет 0.5 Å. В этом случае наблюдается некоторое удлинение связей Si–O (на ~0.02 Å) по сравнению с молекулой **1a** с нерасщепленным положением атома кислорода.

Сильные корреляции атомных параметров анизотропных смещений делают невозможным их корректное уточнение. Поэтому две позиции атома кислорода уточняли в изотропном приближении.

Таким образом, отвечающая рентгеновским данным геометрия шестичленного цикла в молекуле **1a** (рисунок, *a*) может быть описана как результат суперпозиции его различных конформаций. В кристалле молекула **1a** может иметь несколько конформаций, существующих одновременно и независимо (статическая разупорядоченность) или переходящих друг в друга динамически. Судить об их соотношении и возможности динамических переходов между ними можно только на основании анализа их полных энергий. Поэтому было проведено квантово-химическое исследование в рамках теории функционала плотности [вариант B3LYP/6-311+G(d)] с полной оптимизацией геометрии и учетом энергии нулевых колебаний.

С целью повышения точности расчетных значений при решении уравнений самосогласованного поля задавался более мелкий шаг интегрирования и более высокий предел сходимости при оптимизации геометрии по сравнению со стандартными значениями. Геометрические параметры и полные энергии различных конформаций шестичленного цикла молекулы **1a** приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Данные квантово-химических расчетов\* конформаций молекулы **1a**

Параметр	Конформация			
	плоская (D <sub>2h</sub> )	кресло (C <sub>2v</sub> )	кресло (C <sub>1</sub> )	ванна (C <sub>2h</sub> )
Длина связи, Å				
Si–O	1.672	1.673	1.673	1.672
Si–Si	2.391	2.389	2.389	2.394
Si–C	1.887	1.888	1.888	1.894
Валентный угол Si–O–Si, град.	148.5	146.5	146.5	148.9
Δ <sub>o</sub> , Å		0.18	0.18	0.07
Полная энергия, ккал/моль	1021731.48	1021731.45	1021731.48	1021725.62
Энергия нулевых колебаний, ккал/моль	193.19	193.24	193.19	192.66
Мнимые частоты, см <sup>-1</sup>	-18.4, -12.5	-5.93		-180.0

\* Все расчеты проведены по программе Gaussian 98W [18], при оптимизации геометрии и вычислениях частот колебательного спектра задавались следующие параметры: INT(GRID = ULTRAFINE) и SCF(CONVER = 9).

Расчеты с использованием симметричных ограничений и без них позволили обнаружить минимум энергии, отвечающий ожидаемой для шестичленного цикла конформации *кресла*. Найден также минимум, соответствующий плоской конформации и характеризующийся двумя очень низкими мнимыми частотами, отвечающими ее *твист*-искажению. Минимума, соответствующего конформации *ванны*, не выявлено, оптимизация геометрии привела к сильному уплощению шестичленного цикла. Дальнейшие расчеты показали, что данная конформация отвечает переходному состоянию с мнимой частотой  $-180 \text{ см}^{-1}$ .

Длины связей и валентные углы Si–O–Si во всех конформациях шестичленного цикла мало отличаются друг от друга. При этом рассчитанные длины связей Si–O ( $1.672 \text{ \AA}$ ), а также величина  $\Delta_o$  ( $0.18 \text{ \AA}$ ) для конформации *кресла* хорошо согласуются с установленными экспериментально для структуры **1a** с расщепленными положениями атомов кислорода (в среднем  $1.666$  и  $0.25 \text{ \AA}$ ).

Это позволяет сделать вывод, что модель с расщеплением положений атомов кислорода (рисунок, *b* и табл. 1) является более корректной, несмотря на более высокое значение *R*-фактора, а удлинение связи Si–O по сравнению со стандартным значением ( $1.64 \text{ \AA}$ ) не является систематической ошибкой расчета. Последнее также подтверждается результатами квантово-химических исследований (MP2/6-31G\*) кремниевого аналога тетрагидрофурана  $\text{Si}_4\text{H}_8\text{O}$ , в котором длины связей Si–O составляют  $1.679 \text{ \AA}$  [12].

В конформации *ванны* происходит некоторое удлинение связи Si–Si, что можно объяснить отталкиванием метильных групп, поскольку расстояния между некоторыми атомами водорода этих групп сокращаются до  $2.51 \text{ \AA}$ .

Можно считать очевидным, что в кристалле из-за пространственных затруднений невозможна инверсия шестичленного цикла, подобная инверсии циклогексана. Поэтому все конформационные переходы, по-видимому, главным образом обусловлены изменениями положений атомов кислорода относительно плоскости атомов кремния. Анализ полных энергий рассматриваемых конформаций свидетельствует, что все они равновероятны и могут практически безбарьерно переходить друг в друга. Барьеры таких переходов, по-видимому, намного меньше, чем энергия нижнего колебательного уровня для всех конформаций.

Следует отметить, что внутреннее заторможенное вращение атома кислорода является сильно ангармоническим процессом и не может быть с достаточной точностью описано в гармоническом приближении, используемом при расчетах колебаний атомов методами квантовой химии. Максимальное различие в энергиях конформаций сравнимо с экспериментально полученным барьером внутреннего заторможенного вращения атома кислорода ( $0.5 \text{ ккал/моль}$ ) [13] и с барьером инверсии пятичленного цикла из локального минимума ( $C_2$ ) через переходное состояние с плоской структурой ( $C_{2v}$ ) в молекуле  $\text{Si}_4\text{H}_8\text{O}$  ( $0.51 \text{ ккал/моль}$ ) [12].

Молекула **1a** оказывается практически настолько же гибкой, как и шестичленные циклические силоксаны [11]. Конформацию молекулы в этом случае определяет природа экзоциклических заместителей при атомах кремния [14]. Например, замена части метильных групп в шестичленном цикле на фенильные приводит к стабилизации кон-

формации *твист*. Интересно отметить, что в германиевом аналоге соединения **1a** с фенильными экзоциклическими заместителями шестичленный цикл имеет конформацию *кресла*, в которой атомы кислорода смещены на 0.61 Å [15].

Таким образом, конформационные переходы в случае октаметил-1,4-диоксациклогексасилана могут происходить даже при температуре 110 К, вследствие чего экспериментально наблюдаются необычная плоская структура шестичленного цикла молекулы и либрационное сокращение длин связей Si–O.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  записан на спектрометре Bruker WP-200 SY (39.76 МГц), внутренний стандарт ТМС, растворитель  $\text{CCl}_4$ . ИК спектр снят на спектрометре Specord M-82 в таблетках KBr, УФ спектр – на спектрофотометре Specord M-40 в вазелиновом масле, спектр КР – на спектрометре U-1000.

**Октаметил-1,4-диоксациклогексасилан (1a).** К смеси 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 1 мл ацетона при интенсивном перемешивании добавляют раствор 2 г (10.7 ммоль) 1,2-дихлортетраметилдисилана в 5 мл серного эфира. Реакционную смесь дополнительно выдерживают 2 ч. Органический слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель удаляют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из смеси  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ , 4:1. Выход 1.02 г (72%). Т. пл. 44 °С (т. пл. 45 °С [7]). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.96. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2954, 2892 (CH), 1405, 1257, 1245, 869, 855 ( $\text{CH}_3$ ), 1083, 1030 (SiOSi), 801, 774 (SiC). УФ спектр (*n*-гексан),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 215, 234. Спектр КР,  $\Delta$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2958, 2893 (CH), 1409, 1257, 1245, 869, 855 ( $\text{CH}_3$ ), 773, 698, 683, 651 (SiC), 392, 329 (SiSi).

**Рентгенодифракционное исследование.** Кристаллы **1a** ( $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_4$ ),  $M = 264.63$ , при 110 К моноклинные, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $a = 7.6141(6)$ ,  $b = 6.4186(6)$ ,  $c = 16.190(1)$  Å,  $\beta = 97.582(3)^\circ$ ,  $V = 788.7(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Измерения проведены на дифрактометре Bruker SMART с помощью управляющей программы SMART [16] при 110 К ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71072$  Å,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta < 60^\circ$ ). Полученные три серии фреймов, соответствующие половине сферы обратного пространства, обработаны по программе SAINT Plus [16] и усреднены программой SADABS [16]. Измерены интенсивности 4938 отражений, из которых 2191 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0232$ ) использованы в дальнейшем при расшифровке и уточнениях. Структура решена прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропно-изотропном приближении по  $F^2$ . Атомы водорода выявлены из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены изотропно. Окончательные параметры уточнения в модели с разупорядоченностью атомов кислорода:  $wR_2 = 0.1350$  (по всем отражениям),  $R_1 = 0.0485$  [по 1778 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ],  $GOOF = 1.023$ . В модели без разупорядоченности атомов кислорода:  $wR_2 = 0.1241$  (по всем отражениям),  $R_1 = 0.0455$  [по 1778 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ],  $GOOF = 1.001$ . Все расчеты выполнены с использованием программного комплекса SHELXTL PLUS V5.10 на ПК [17].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 03-03-32214 и 02-07-90169).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 469 (1988).
2. J. Chojnowski, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, M. Ścibiorek, in *Frontiers of Organosilicon Chemistry*, A. R. Bassindale, P. P. Gaspar (Eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 70 (1991).
3. J. Kurjata, J. Chojnowski, *Makromol. Chem.*, **194**, 3271 (1993).
4. J. Chojnowski, J. Kurjata, *Macromolecules*, **27**, 2302 (1994).

5. J. Chojnowski, J. Kurjata, *Macromolecules*, **28**, 2996 (1995).
6. J. Chojnowski, W. Fortuniak, N. Gladkova, M. Pluta, M. Ścibiorek, B. Zavin, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **5**, 7 (1995).
7. M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, I. Nakajima, K. Shina, *J. Org. Chem.*, **21**, 1264 (1956).
8. M. Kumada, S. Maeda, *Inorg. Chem. Acta*, **1**, 105 (1967).
9. H. Stüger, M. Eibl, E. Hengge, I. Kovacs, *J. Organomet. Chem.*, **431**, 1 (1992).
10. T. Takano, N. Kasai, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 585 (1963).
11. М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, *Силоксановая связь*, Наука, Сиб. отд-ние, Новосибирск, 1976, 414 с.
12. G. Berthier, B. Cadioli, E. Gallinella, *Theor. Chem. Accounts*, **104**, 223 (2000).
13. W. R. Thorson, J. Nakagawa, *J. Chem. Phys.*, **33**, 994 (1960).
14. В. В. Семенов, Е. Ю. Ладилина, Ю. А. Курский, С. А. Хорошев, Н. П. Макаренко, Г. А. Домрачев, Л. А. Захаров, Г. К. Фукин, Ю. Т. Стручков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2550 (1996).
15. M. Dräger, K. Haberle, *J. Organomet. Chem.*, **183**, 280 (1985).
16. Programms *SMART 1998*, *SAINTE 1999*, Bruker-AXS Inc., Madison, WI-53719, USA (1997).
17. G. M. Sheldrick, *SHELXTL-97 V5.10*, Bruker-AXS Inc., Madison, WI-53719, USA (1997).
18. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1998).

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
Москва 119991  
e-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

Поступило в редакцию 03.12.2002