

УДК 547.1'128:541.67

## ПОЛЯРНОСТЬ И СТРОЕНИЕ 1-СИЛА-4-ФОСФАЦИКЛОГЕКСАДИЕНОВ-2,5

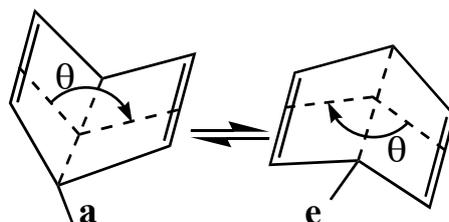
*Я.А. Верещагина, Э.А. Ишмаева, Д.В. Чачков,  
Р.Р. Гилязутдинова, М.Г. Воронков*

### Аннотация

Определена полярность 1-сила-4-фосфациклогексадиенов-2,5. Осуществлен конформационный анализ этих соединений методами дипольных моментов и теоретических расчетов (DFT B3LYP/6-31G\*). Установлено, что независимо от координации атома фосфора (3 или 4) в ненасыщенных шестичленных гетероциклах реализуется конформация ванны с аксиальным экзоциклическим фенильным радикалом. Это исключает возможность внутримолекулярного трансаннулярного взаимодействия между атомами фосфора и кремния.

**Ключевые слова:** шестичленные гетероциклы фосфора и кремния, полярность, теоретические расчеты, конформационный анализ.

Литературные данные о конформациях соединений, содержащих в цикле два планарных фрагмента, редки. В обзоре А.Н. Верещагина [1] указывается, что в ряду производных 1,4-циклогексадиена единственной возможностью изменения конформации плоского шестичленного цикла является перегиб молекулы таким образом, что цикл принимает конформацию ванны, описываемую углом  $\theta$  между плоскостями  $\pi$ -систем кратных С=С-связей:

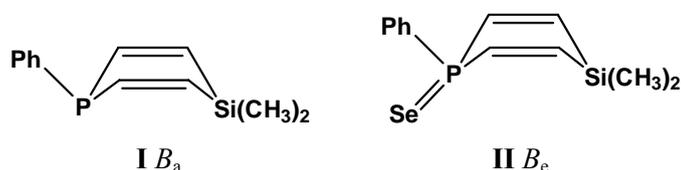


О плоской структуре молекулы 1,4-циклогексадиена свидетельствуют данные колебательной спектроскопии, вращательных спектров и газовой электронографии, спектроскопии ЯМР [2], причем потенциальная яма очень плоская, эффективный угол  $\theta$  равен  $167^\circ$ . Тем не менее в ряде работ было сделано заключение о некоторой непланарности шестичленного цикла [3], хотя теоретические расчеты того времени отдавали предпочтение плоской структуре [2].

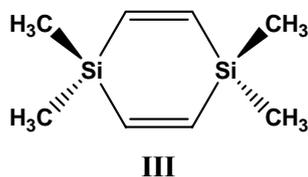
Что касается фосфорных аналогов 1,4-циклогексадиена, известно лишь строение 1-*R*-2,6-дитретбутил-4-фенил-4-оксо-1-аза-4-фосфоциклогексадиенов-2,5

(R = H, *t*-Bu) [3]. Рентгеноструктурное исследование этих соединений показало, что шестичленные гетероциклы в них плоские. Для кремнийсодержащих циклогексадиенов в работе [4] методом рентгеноструктурного анализа для стерически перегруженного 1,1,4,4-тетрафенил-1,4-дисилациклогексадиена-2,5 показана искаженная «креслообразная» форма. Реализацию такой структуры авторы объяснили пространственными затруднениями между объемистыми заместителями. Известны немногочисленные примеры рентгеноструктурного исследования структуры фосфорорганических соединений с двумя кратными связями в шестичленных циклах, в частности C=N и P=N в работе [5], C=N и C=C в работе [6]. В случае 3,5-диена [5] шестичленный гетероцикл имеет конформацию сильно уплощенной *ванны*, в 2,4-диене [6] молекулярный фрагмент, содержащий кратные связи, также сильно уплощен, что позволило авторам говорить о делокализации  $\pi$ -электронной плотности. Таким образом, представляет несомненный интерес исследование строения и полярности 1,4-силафосфациклогексадиенов-2,5, содержащих в шестичленном цикле одновременно атомы фосфора и кремния. Дополнительный интерес к этим соединениям привлекает то, что наличие донорного (атом трехкоординированного фосфора) и акцепторного (группа SiMe<sub>2</sub>) центров в таких молекулах способно провоцировать внутримолекулярное трансаннулярное взаимодействие P → Si.

В настоящей работе осуществлен конформационный анализ 1,1-диметил-1-сила-4-фенил-4-фосфациклогексадиена-2,5 (**I**, бесцветная жидкость) и 1,1-диметил-1-сила-4-селено-4-фенил-4-фосфациклогексадиена-2,5 (**II**, желтые кристаллы) методами дипольных моментов и квантовой химии ((DFT B3LYP/6-31G\*). Рассматривались плоская конформация и конформация *ванны* с экваториальным и аксиальным экзоциклическим заместителем у атома фосфора. Ниже представлены рисунки конформаций *ванн* для этих соединений.



В качестве модельного соединения рассматривался шестичленный гетероцикл с двумя атомами кремния и двумя кратными связями C=C, а именно 1,1,4,4-тетраметил-1,4-дисилациклогексадиен-2,5 **III**:



По результатам квантово-химического расчета цикл в дисилациклогексадиене **III** полностью плоский, метильные группы перпендикулярны плоскости кольца, теоретический дипольный момент равен нулю.

Табл. 1

Экспериментальные, вычисленные (в.-а.с.) и теоретические (B3LYP/6-31G\*) дипольные моменты силфосфациклогексадиенов **I**, **II**

Соединение	$\mu_{\text{теор}}, \text{Д}$	$\mu_{\text{выч}}, \text{Д}$	$\mu_{\text{эксп}}, \text{Д}$
<b>I</b> $B_{\text{Pha}}$	1.32	1.97	2.05
<b>II</b> $B_{\text{Pha}}$	5.21	5.30	5.76

В табл. 1 представлены экспериментальные, вычисленные по векторно-аддитивной схеме и теоретические дипольные моменты силфосфациклогексадиенов **I**, **II**.

В отличие от соединения **III** замена одного из атомов кремния в цикле атомом фосфора приводит к тому, что шестичленный цикл становится неплоским. Для циклогексадиенов **I**, **II** в результате квантово-химических расчетов удалось найти только один минимум энергии, соответствующий конформации *ванны* с аксиальным фенильным заместителем (неподеленная электронная пара атома фосфора экваториальна). Конформация *ванны* с экваториальным фенильным кольцом не реализуется, несмотря на все попытки (даже локальный минимум энергии для нее не обнаружен). Не найдены также локальные минимумы энергии, отвечающие плоским или *кресловидным* конформациям. В соответствии с полученным конформационным результатом не приходится ожидать трансаннулярного внутримолекулярного электронного взаимодействия  $P \rightarrow Si$  для гексадиена **I** с трехкоординированным атомом фосфора.

Вычисленные дипольные моменты довольно хорошо описывают экспериментальные данные по полярности изученных силфосфациклогексадиенов. Теоретические величины полярности также лежат в близкой области, хотя отличие здесь больше, что, видимо, связано с погрешностью использованного нами метода B3LYP/6-31G\*.

Таким образом, 1-сила-4-фосфациклогексадиены-2,5 в растворе существуют в конформации *ванны* с аксиальным фенильным заместителем. Следует заметить, что при всем отличии исследованных ненасыщенных циклов с фосфором и кремнием от соответствующих насыщенных фосфинанов оказывается, что экзоциклические фенильные радикалы при атомах  $P^{III}$  и  $P^{IV}$  аксиальны в обоих типах соединений.

Если предположить гипотетическую плоскую структуру циклогексадиена **I** с трехвалентным атомом фосфора, то его вычисленный по векторно-аддитивной схеме момент равен 1.12 Д, а в циклогексадиене **II** – 3.61 Д. Обе величины существенно (около 1 и более 2 Д) не дотягивают до величин экспериментальных дипольных моментов исследованных соединений.

При расчетах использовали связевые и групповые моменты:  $m(\text{Si}-\text{CH}_3) = 1.48 \text{ Д}$  [7],  $m(\text{Ph}-\text{P}) = 1.09 \text{ Д}$  [8],  $m(\text{P}=\text{Se}) = 4.0 \text{ Д}$  [9], групповой момент  $m(\text{Si}-\text{Vin}) = 1.02 \text{ Д}$  брали из работы [10].

### Экспериментальная часть

Исследованные соединения гидролитически неустойчивы, поэтому физико-химические измерения количественных характеристик их электрических свойств и показателей преломления проводили в атмосфере аргона для серии

Табл. 2

Коэффициенты расчетных уравнений и экспериментальные дипольные моменты соединений **I**, **II**

Соединение	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор}, \text{см}^3$	$\mu, \text{Д}$
<b>I</b>	2.966	0.502	86.829	2.05
<b>II</b>	14.404	0.379	684.953	5.76

из четырех-шести растворов веществ в диоксане при  $25 \pm 0.2$  °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  $\pm 0.00005$ ) 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 **I** – **III** выполнены при помощи программы Gaussian 03 [14]. Соответствие найденных стационарных точек минимумам доказывали расчетом вторых производных – во всех случаях собственные значения матрицы Гессе были положительными. Расчеты выполнены в Казанском филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (<http://wt.knc.ru>).

Авторы благодарят Н.М. Кудякова за предоставление исследованных циклогексадиенов, которые впервые описаны в работе [15]. В экспериментальной части работы принимала участие И.К. Кушниковская.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00098-а).

### Summary

*Ya.A. Vereshchagina, E.A. Ishmaeva, D.V. Chachkov, R.R. Gilazutdinova, M.G. Voronkov.* Polarity and Structure of 1-sila-4-phosphacyclohexadienes-2,5.

Polarity of 1-sila-4-phosphacyclohexadienes was determined for the first time. Conformational analysis of these compounds was carried out by the methods of dipole moments and theoretical calculations (DFT B3LYP/6-31G\*). It was established, that in unsaturated six-membered heterocycles the *boat* conformation with an axial exocyclic phenyl radical exists irrespective of the coordination state of the phosphorus atom (3 or 4). A possibility of the intramolecular transannular interaction between the phosphorus and silicon atoms is excluded.

**Key words:** six-membered heterocycles of phosphorus and silicon, polarity, theoretical calculations, conformational analysis.

## Литература

1. *Верещагин А.Н.* Конформации шестичленных углеродных циклов с планарными группировками // Усп. химии. – 1983. – Т. 52, № 11. – С. 1879–1902.
2. *Allinger N.L., Sprague J.T.* Conformational analysis. LXXXIV. A study of the structures and energies of some alkenes and cycloalkenes by the force field method // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – V. 94, No 16. – P. 5734–5747.
3. *Дашевский В.Г.* Конформации органических молекул. – М.: Химия, 1974. – 432 с.
4. *Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т.* Кристаллическая структура 1,1,4,4-тетраметил-2,3,5,6-тетрафенил-1,4-дисициклогексадиена-2,5 // Журн. структ. химии. – 1965. – Т. 6, № 4. – С. 571–578.
5. *Пашкевич К.И., Бусыгин И.Г., Юфит Д.С., Стручков Ю.Т.* Синтез и строение фосфорсодержащих 1,3,2-дигетерофосфорин-3,5-диен-2-сульфидов // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 288, № 3. – С. 642–646.
6. *Чехлов А.Н.* Молекулярная и кристаллическая структура 2-метил-4,4-дифенил-5-фенилазо-2-тиа-3-аза-4-фосфагепта-2,4-диен-6-он-2-оксида // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – № 12. – С. 2737–2741.
7. *Юлдашева Л.К., Аришинова Р.П., Самитов Ю.Ю.* Пространственная структура 5-замещенных 2,2-диметил-1,3,2-диоксисиланов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1974. – № 2. – С. 323–329.
8. *Ишмаева Э.А., Зимин М.Г., Галеева Р.М., Пудовик А.Н.* Дипольные моменты фосфорорганических соединений. 2. Бензоилфосфонаты, бензоилфосфинаты и окиси бензоилфосфинов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1971. – № 1. – С. 538–543.
9. *Ишмаева Э.А., Тимошева А.П., Тимошева Н.В., Верещагина Я.А.* Справочник по дипольным моментам фосфорорганических соединений. – Изд-во Казан. ун-та, 1998. – 119 с.
10. *Колодяжный Ю.В., Сизова Н.И., Лоренц И.Г.* Строение и донорная активность элементоорганических соединений. XXI. Электронные эффекты заместителей в этинилсиланах // Журн. общ. химии. – 1982. – Т. 52, Вып. 8. – С. 1855–1862.
11. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс 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 // Заводская лаборатория. – 1964. – Т. 30, Вып. 4. – С. 500–501.
14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03. – Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003.
15. *Воронков М.Г., Кудряков Н.М., Албанов А.И., Витковский В.Ю., Ярош О.Г.* 1,1-Диметил-4-фенил-1-сила-4-фосфациклогексан и –циклогекса-2,5-диен // Тез. докл. III Всесоюз. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». – Иркутск, 1985. – С. 124.

Поступила в редакцию  
24.05.10

---

**Верещагина Яна Александровна** – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии соединений Казанского (Приволжского) федерального университета.  
E-mail: [yavereshchagina@yahoo.com](mailto:yavereshchagina@yahoo.com)

**Ишмаева Элеонора Ахмедовна** – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИЛ элементоорганических соединений Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [elenishmaeva@gmail.com](mailto:elenishmaeva@gmail.com)

**Чачков Денис Владимирович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Казанского филиала Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН.

E-mail: [chachkovd@mail.ru](mailto:chachkovd@mail.ru)

**Гилязутдинова Руфина Рустемовна** – студент Казанского государственного технологического университета.

**Воронков Михаил Григорьевич** – доктор химических наук, профессор, академик РАН, заведующий НИЛ Иркутского института химии СО РАН.

E-mail: [voronkov@irioch.irk.ru](mailto:voronkov@irioch.irk.ru)