

ВЛИЯНИЕ АТОМА КРЕМНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛАХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ 1,2-ГИДРОКСИАМИНОВ

© 2023 г. Э. М. Хамитов¹, И. Г. Конкина^{1,*}, Е. М. Цырлина¹, А. Н. Лобов¹, С. П. Иванов¹

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, пр. Октября 71, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: irkonk@anrb.ru

Поступило в редакцию 27 июля 2023 г.

После доработки 9 октября 2023 г.

Принято к печати 11 октября 2023 г.

В рамках теории МО ЛКАО методами AIM, TPSS/cc-pVTZ, Хиршфилда и NBO-анализа изучен характер влияния атома кремния на отдаленно расположенные атомы азота и кислорода в молекулах 4-(диметиламино)-1,1-диэтилсилациклопентан-3-ола и 2-(диметиламино)-5-триметилсилилциклогексан-1-ола. Более выраженное в молекуле 4-(диметиламино)-1,1-диэтилсилациклопентан-3-ола, это влияние определяется геометрическими параметрами (эндоциклическое расположение атома кремния), способствующими формированию МО с большим вкладом Si. По данным NBO-анализа, взаимодействие между орбиталями связей Si–C⁵ и орбиталями C³–N и C¹–O в силациклопентановом фрагменте молекулы 4-(диметиламино)-1,1-диэтилсилациклопентан-3-ола имеет донорно-акцепторный характер. Расчетные данные находятся в качественном согласии с результатами спектроскопии ЯМР ¹H и Si²⁹.

Ключевые слова: кремнийсодержащие 1,2-гидроксиамины, распределение электронной плотности, квантово-химическое моделирование, спектроскопия ЯМР

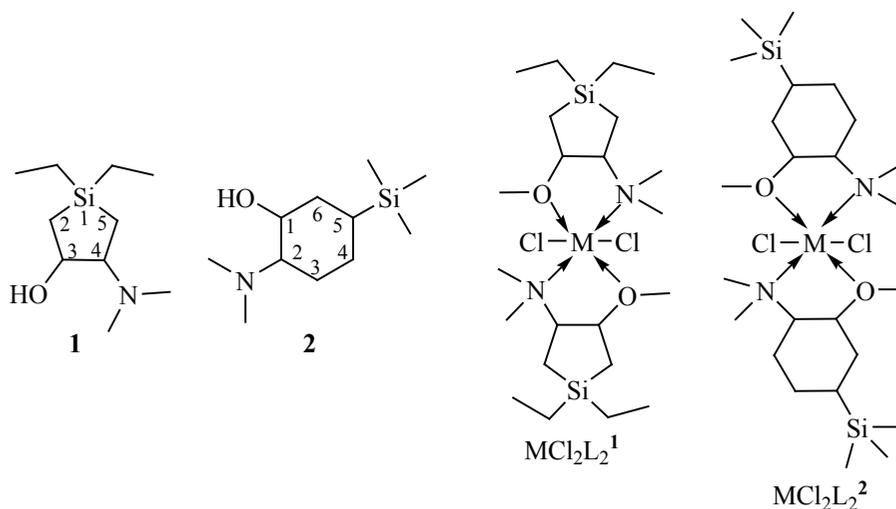
DOI: 10.31857/S0044460X23110070, **EDN:** PDPMOW

Изменение распределения электронного облака в молекулах кремнийсодержащих органических соединений в отличие от их углеродных аналогов приводит к изменению их электрофизических свойств, растворимости, повышению термической стабильности, что востребовано при производстве новых материалов [1–3]. Стратегическое замещение атомов углерода кремнием может обеспечить ценную тактику в устранении токсичных метаболитов лекарственных препаратов, улучшении их пероральной биодоступности и ADMET (поглощение, распределение, метаболизм, экскреция, токсичность) [3, 4]. Отмечено также специфическое действие присутствия атомов кремния в молекулах, которое проявляется в существенной стимуляции роста и развития растений [5–7]. Большой обзор по кремнийорганическим соединениям,

включающий практически все аспекты их биологической активности, представлен в работе [8].

Наличие 3d-орбиталей в атоме кремния создает дополнительную возможность взаимодействия с донорными атомами, хотя, по мнению ряда авторов, не является определяющим фактором [9]. В ряде публикаций показано взаимодействие между атомами Si···N или Si···O, характер которого дискутируется с 70-х годов прошлого столетия по настоящее время [10–20]. В работах [14, 15, 18, 19] указывается на преимущественно электростатический характер этого взаимодействия, авторы [17] делают вывод, что связь Si←N в силатранах контролируется скорее орбитально. О «промежуточном» типе, включающем, кроме электростатического, характер частичной ковалентной связи, сообщается в работе [20]. Надо отметить, что это

Схема 1.



обсуждение относится к взаимодействию в молекулах тех соединений, благоприятная конформация которых позволяет донорному атому находиться в непосредственной близости (2.4–2.8 Å) к атому кремния с возможностью прямого контакта между ними.

Однако при изучении комплексообразования хлорида кобальта(II) с кремнийсодержащим гидроксиамином, в молекуле которого нет возможности прямого контакта Si–N или Si–O, нами получены результаты, свидетельствующие о влиянии кремния на вклад донорных атомов в распределение облака электронной плотности. В молекуле данного гидроксиамина расстояние между донорными атомами и атомом кремния, по результатам квантово-химических расчетов, составляет не менее 4 Å (рис. S2, см. Дополнительные материалы), причем они отделены друг от друга двумя атомами углерода.

Кремнийсодержащие гидроксиамины (L) – 4-(диметиламино)-1,1-диэтилсилациклопентан-3-ол **1** и 2-(диметиламино)-5-триметилсилциклогексан-1-ол **2** (схема 1), проявляющие свойства стимуляторов роста и развития растений, а также роста шерсти у сельскохозяйственных животных [21], ранее были использованы нами в качестве лигандов для синтеза координационных соединений хлоридов кобальта и никеля (M), поскольку одновременное присутствие в молекулах

атомов кремния и биометаллов может привести к созданию перспективных субстанций с высокой биологической активностью [22]. При изучении взаимодействия реагентов $CoCl_2-L$ методом спектроскопии ЯМР 1H отмечено, что в этих системах наблюдается изменение химических сдвигов резонанса сигналов не только протонов, связанных с донорными атомами, но и протонов алкильных заместителей у атома кремния, в системе с лигандом **1** выраженный, и слабый в системе с лигандом **2**. Это может свидетельствовать о наличии влияния атома кремния в молекуле свободного лиганда на вклад донорных атомов кислорода и/или азота в распределение электронной плотности молекулы, которое изменяется при образовании координационных связей $Co \leftarrow N$ и $Co \leftarrow O$. Учитывая отдаленное расположение атома кремния и донорных центров в этих молекулах, представляет интерес выяснить характер такого влияния, в связи с чем целью настоящей работы явилось определение характера взаимодействия атома кремния с донорными атомами в молекулах исходных лигандов **1** и **2** методами квантовой химии. В рамках данного исследования были рассмотрены геометрические параметры молекул **1** и **2**, изменения в распределении электронной плотности и различия в длине водородных связей N–H–O в молекулах данных кремнийсодержащих гидроксиаминов по сравнению с их углеродными аналогами, а также проведен анализ граничных орбиталей.

Таблица 1. Параметры спектров ЯМР ^1H лиганда **1** при различных мольных соотношениях $\text{CoCl}_2\cdot\text{L}^1$ (CDCl_3)

Состав раствора (мольное соотношение $\text{CoCl}_2\cdot\text{L}^1$)	Химические сдвиги протонов δ (м. д.) и их изменения $\Delta\delta$ (м. д.) для фрагментов							
	OH^a		$\text{N}(\text{CH}_3)_2^a$		$\text{Si}(\text{CH}_2\text{R})_3$		$\text{Si}(\text{CHR})_3$	
	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$	δ	Δ	δ	Δ
Лиганд	3.75	–	2.50	–	0.84	–	0.38 0.52	–
1:600	3.69	0.06	2.69	–0.19	1.01	–0.17	0.70	–0.18
1:300	3.68	0.07	2.77	–0.27	1.02	–0.18	0.74	–0.22
1:150	3.60	0.15	2.89	–0.39	1.06	–0.22	0.76	–0.24
1:75	3.48	0.27	3.09	–0.59	1.08	–0.24	0.79	–0.27
1:37	уш. с	–	3.56	–1.06	1.12	–0.28	0.84	–0.32

^a По данным работы [22].**Таблица 2.** Параметры спектров ЯМР ^1H лиганда **2** при различных мольных соотношениях $\text{CoCl}_2\cdot\text{L}^2$ (CDCl_3)

Состав раствора (мольное соотношение $\text{CoCl}_2\cdot\text{L}^1$)	Химические сдвиги протонов δ (м. д.) и их изменения $\Delta\delta$ (м. д.) для фрагментов					
	OH^a		$\text{N}(\text{CH}_3)_2^a$		$\text{Si}(\text{CHR})_3$	
	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$	δ	Δ
Чистый лиганд	3.42	–	2.34	–	0.14	0.0
1:600	3.39	–0.03	2.46	0.12	0.14	0,0
1:300	3.34	–0.08	2.69	0.35	0.14	0.0
1:150	3.25	–0.17	2.73	0.39	0.13	0.01
1:75	3.12	–0.30	2.96	0.62	0.13	0.01
1:37	уш. с	–	3.21	0.87	0.12	0.02

^a По данным работы [22].

При изучении координационных соединений спектроскопия ЯМР ^1H используется для подтверждения образования донорно-акцепторных связей путем наблюдения за изменениями химических сдвигов сигналов протонов соответствующих функциональных групп при взаимодействии лиганда с ионом металла. Образование комплексов с парамагнитными ионами, уширяющими сигналы, обычно исследуется при последовательном увеличении концентрации металла, используемого в качестве зонда. В табл. 1 и 2 приведены результаты спектроскопии ЯМР ^1H соединений **1** и **2** при дробном добавлении хлорида кобальта, которые показали существенное смещение резонанса сигналов протонов в молекуле **1** не только фрагментов, связанных с обоими донорными атомами [22], но и протонов алкильных групп, связанных с ато-

мом кремния. Для молекулы **2** такое смещение выражено значительно слабее. Как уже указывалось, это может свидетельствовать о наличии влияния атома кремния в молекулах свободных лигандов на распределение электронной плотности в донорных атомах кислорода и/или азота, которое изменяется при образовании координационных связей $\text{Co}\leftarrow\text{N}$ и $\text{Co}\leftarrow\text{O}$. Для определения характера этого влияния были привлечены методы квантовой химии.

Более выраженное влияние атома кремния на донорные центры в лиганде **1**, очевидно, связано с взаимодействием атомов в циклопентановой структуре. Расчет геометрии молекул, а также последующий анализ топологии методом AIM (рис. S1, см. Дополнительные материалы), проведенного как для молекул **1** и **2**, так и их углерод-

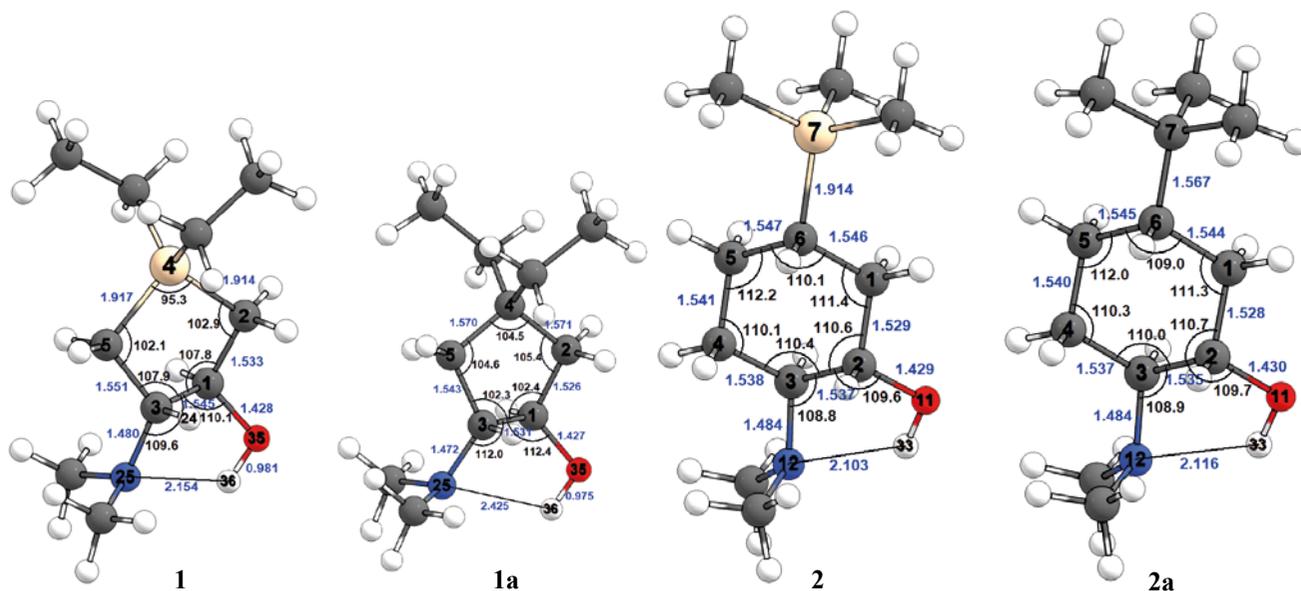


Рис. 1. Длины связей (r , Å) и валентные углы (θ , град) в молекулах **1** и **1a**, **2** и **2a** и их разность (Δ) между кремнийсодержащим и углеродным аналогами, полученные квантово-химическим методом TPSS/cc-pVTZ. **1** и **1a**: $\Delta r(4-5) = 0.347$, $\Delta r(4-2) = 0.343$, $\Delta r(3-5) = 0.008$, $\Delta r(1-2) = 0.007$, $\Delta r(1-3) = 0.014$, $\Delta r(3-25) = 0.008$, $\Delta r(1-35) = 0.001$, $\Delta r(35-36) = 0.06$, $\Delta r(25-36) = -0.271$, $\Delta\theta(5-4-2) = -9.2$, $\Delta\theta(4-5-3) = -2.5$, $\Delta\theta(4-2-1) = -2.5$, $\Delta\theta(5-3-1) = 5.6$, $\Delta\theta(2-1-3) = 5.4$, $\Delta\theta(25-3-1) = -2.4$, $\Delta\theta(35-1-3) = -2.3$; **2** и **2a**: $\Delta r(6-7) = 0.347$, $\Delta r(5-6) = 0.002$, $\Delta r(6-1) = 0.002$, $\Delta r(4-5) = 0.001$, $\Delta r(1-2) = 0.001$, $\Delta r(3-4) = 0.001$, $\Delta r(2-3) = 0.002$, $\Delta r(2-11) = 0.001$, $\Delta r(3-12) = 0.000$, $\Delta r(11-33) = 0.000$, $\Delta r(12-33) = -0.013$, $\Delta\theta(5-6-1) = 1.1$, $\Delta\theta(4-5-6) = 0.2$, $\Delta\theta(6-1-2) = 0.1$, $\Delta\theta(3-4-5) = -0.2$, $\Delta\theta(3-2-1) = -0.1$, $\Delta\theta(4-3-2) = 0.4$, $\Delta\theta(11-2-3) = -0.1$, $\Delta\theta(12-3-2) = -0.1$.

ных аналогов **1a** и **2a** (рис. 1), показал изменение углового напряжения в структуре молекулы **1**, несколько сниженного по сравнению с углеродным аналогом **1a**, видимо, за счет присутствия более объемного, чем углерод, атома кремния. Для уточнения характера данного влияния рассмотрено распределение электронной плотности в структурах **1** и **2**.

Признанным методом оценки реакционной способности исследуемой молекулы является оценка электростатического потенциала (ЭСП). Он отражает влияние на пробный заряд электронного облака и ядер молекулы, и обычно визуализируется путем отображения его значений на поверхности, доступной для растворителя. Структурные формулы и карты электростатического потенциала на ван-дер-ваальсовой поверхности молекул лигандов и их углеродных аналогов представлены на рис. 2.

Анализ полученных данных привел к следующим результатам. Атом кремния в молекуле **1** существенно влияет на распределение ЭСП в обла-

сти донорных атомов, особенно атома азота. Это видно из диапазонов значений ЭСП: от -38.92 до 12.53 ккал/моль в молекуле **1**, и от -36.20 до 20.19 ккал/моль в его углеродном аналоге **1a** без атома кремния. Изменение диапазона при замене углерода на кремний в молекуле **1** составило 4.94 ккал/моль. В молекуле **2** этот эффект значительно слабее, и распределение ЭСП близко к распределению в молекуле его углеродного аналога **2a**. При этом диапазоны ЭСП составляют от -38.07 до 12.55 ккал/моль в молекуле **2**, и от -37.93 до 12.60 ккал/моль в его углеродном аналоге **2a**. Суммарный эффект замены углерода на кремний на диапазон ЭСП был рассчитан как 0.09 ккал/моль. Таким образом, изменение диапазона ЭСП при замене углерода на кремний в молекуле **1** на несколько порядков больше, чем в молекуле **2**.

Влияние введения атома кремния в циклопентан, изменяющее углы, расстояния между атомами (рис. 1) и, как следствие, напряжение цикла (рис. S1), имеет своим косвенным отражением изменение длины водородной связи N–H–O на

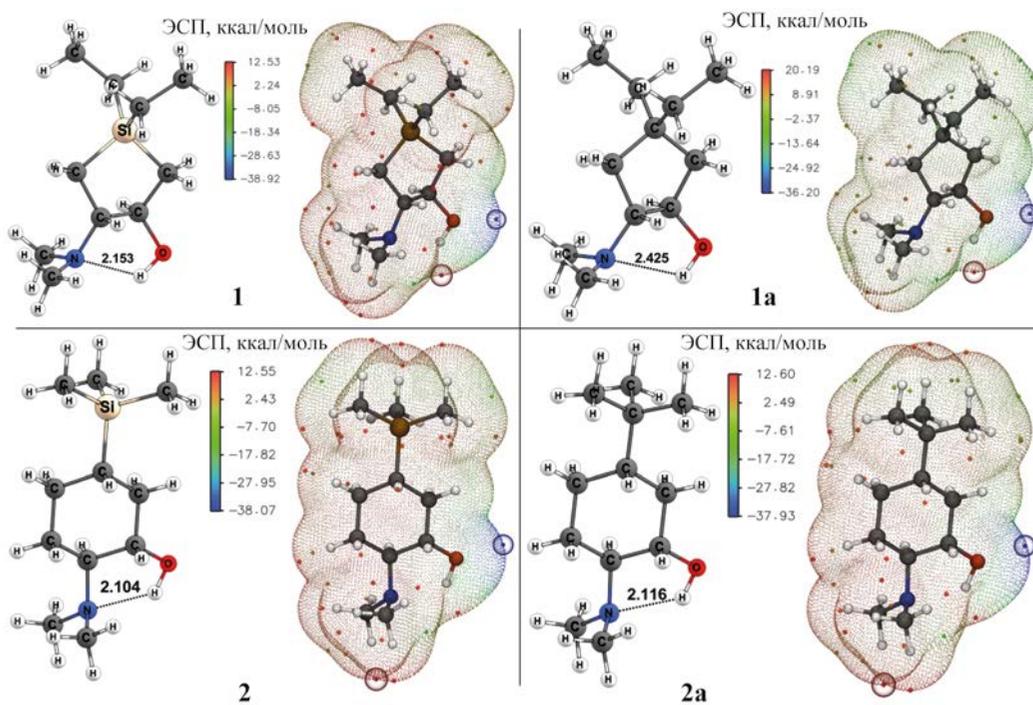


Рис. 2. Карты ЭСП и длина водородных связей N–H–O (Å) в молекулах **1**, **2** и их углеродных аналогах **1a** и **2a**.

~0.3 Å, как представлено на картах распределения ЭСП (рис. 2). При экзоциклическом расположении атома кремния, его влияние практически не ощущается, увеличение длины водородной связи N–H незначительно (на 0.012 Å), хотя и превышает точность определения (0.005 Å).

Для уточнения роли атома кремния в распределении электронной плотности в молекулах **1** и **2** в рамках теории МО ЛКАО был проведен анализ

граничных орбиталей этих молекул. При этом наибольший интерес представляют последние десять занятых МО, включая ВЗМО. Вклад атома Si в занятые орбитали с ВЗМО-10 по ВЗМО оценивали методом Хиршфилда (табл. 3). Установлено, что при образовании ВЗМО в молекуле **1** вклад атома Si составляет всего 1,85 %, но на более глубоких орбиталях от ВЗМО-2 до ВЗМО-4 вклад атома Si на порядок выше (от 17,88 до 19,95%). Это указы-

Таблица 3. Вклад атома кремния в приграничные МО в структурах **1** и **2** по методу Хиршфилда

МО#	Вклад, %	Заселенность	МО#	Вклад, %	Заселенность
1			2		
ВЗМО-10	3.30	0.066	ВЗМО-10	1.46	0.029
ВЗМО-9	1.74	0.035	ВЗМО-9	1.54	0.031
ВЗМО-8	2.36	0.047	ВЗМО-8	1.54	0.031
ВЗМО-7	3.01	0.060	ВЗМО-7	3.01	0.060
ВЗМО-6	1.81	0.036	ВЗМО-6	1.93	0.039
ВЗМО-5	3.10	0.062	ВЗМО-5	6.33	0.127
ВЗМО-4	17.88	0.358	ВЗМО-4	21.22	0.424
ВЗМО-3	19.12	0.382	ВЗМО-3	18.20	0.364
ВЗМО-2	19.95	0.399	ВЗМО-2	15.62	0.312
ВЗМО-1	2.26	0.045	ВЗМО-1	0.39	0.008
ВЗМО	1.85	0.037	ВЗМО	0.15	0.003

Таблица 4. Вклад орбиталей атомов Si, O и N различных типов в МО молекулы **1**

Тип	Атом	Вклад, %	Тип	Атом	Вклад, %
ВЗМО-4			ВЗМО-3		
P	C ¹	0.61	P	C ¹	1.63
P	C ³	0.53	P	C ¹	2.48
P	C ³	0.68	P	C ³	0.54
D	C ³	0.76	P	C ³	0.78
P	Si ⁴	0.53	P	Si ⁴	0.51
P	Si ⁴	14.57	P	Si ⁴	14.69
P	Si ⁴	1.01	P	Si ⁴	0.95
P	Si ⁴	1.73	P	Si ⁴	3.65
D	Si ⁴	0.76	D	Si ⁴	1.30
D	Si ⁴	1.15	D	Si ⁴	1.55
P	N ²⁵	1.23	S	O ³⁵	0.54
P	N ²⁵	1.96	P	O ³⁵	1.55
P	N ²⁵	0.81	P	O ³⁵	2.27
P	O ³⁵	1.81	P	O ³⁵	1.01
P	O ³⁵	2.82			
P	O ³⁵	1.78			
ВЗМО-2			ВЗМО		
P	Si ⁴	0.58	P	C ¹	0.73
P	Si ⁴	15.76	P	C ¹	0.97
P	Si ⁴	1.12	P	C ³	1.03
P	Si ⁴	2.43	P	C ³	1.17
D	Si ⁴	1.00	D	C ³	1.11
D	Si ⁴	1.51	P	Si ⁴	1.16
			P	Si ⁴	0.59
			P	C ⁵	2.25
			S	N ²⁵	1.38
			S	N ²⁵	1.69
			P	N ²⁵	15.58
			P	N ²⁵	24.76
			P	N ²⁵	13.93
			P	O ³⁵	1.55
			P	O ³⁵	2.20
			P	O ³⁵	1.10

вает на наличие потенциального канала движения электронов от атома Si к реакционным центрам – атомам N и O.

Для выяснения возможности миграции электронной плотности в молекулах **1** и **2** были визуализированы ВЗМО и МО с большим вкладом атома Si (от ВЗМО-2 до ВЗМО-4) (рис. 3). Количественные характеристики величины вкладов атомов Si, N и O в соответствующие орбитали молекул **1** и **2** приведены в табл. 4, 5. Изображение на рис. 3

демонстрирует наличие в структуре **1** двух таких каналов – от ВЗМО-3 и ВЗМО-4, а в структуре **2** только одного – ВЗМО-2, причем вклад донорных атомов в данном случае существенно меньше, чем в ВЗМО-3 и ВЗМО-4 в структуре **1**.

Полученные расчетные данные качественно согласуются с результатами метода спектроскопии ЯМР ¹H: сдвиг сигналов протонов алкильных заместителей при атоме кремния, зарегистрированный при комплексообразовании CoCl₂ с моле-

Таблица 5. Вклад орбиталей атомов Si, O и N различных типов в МО молекулы 2

Тип	Атом	Вклад, %	Тип	Атом	Вклад, %
ВЗМО-4			ВЗМО-3		
P	C ¹	0.65	P	C ¹	0.608
P	C ¹	0.91	P	C ¹	0.874
P	Si ⁷	0.59	P	C ⁵	1.235
P	Si ⁷	16.05	P	C ⁵	1.733
P	Si ⁷	1.11	P	Si ⁷	0.5
P	Si ⁷	2.73	P	Si ⁷	13.583
D	Si ⁷	1.60	P	Si ⁷	0.945
D	Si ⁷	1.85	P	Si ⁷	2.326
			D	Si ⁷	1.317
			D	Si ⁷	1.673
			P	O ¹¹	0.838
			P	O ¹¹	1.284
			P	O ¹¹	0.683
ВЗМО-2			ВЗМО		
P	C ¹	1.898	P	C ²	0.811
P	C ¹	2.583	P	C ²	1.063
D	C ¹	0.804	P	C ³	1.192
P	C ²	3.077	P	C ³	1.345
P	C ²	4.302	D	C ³	1.167
P	C ³	1.089	P	C ⁴	1.957
P	C ³	1.495	P	C ⁴	2.705
P	C ⁴	1.976	P	C ⁴	0.557
P	C ⁴	2.806	P	O ¹¹	2.155
P	C ⁵	1.869	P	O ¹¹	3.06
P	C ⁵	2.587	P	O ¹¹	1.548
D	C ⁵	0.509	S	N ¹²	1.382
P	Si ⁷	12.488	S	N ¹²	1.574
P	Si ⁷	0.881	P	N ¹²	15.214
P	Si ⁷	2.132	P	N ¹²	24.179
D	Si ⁷	0.798	P	N ¹²	13.615
D	Si ⁷	1.091			
P	O ¹¹	0.976			
P	O ¹¹	1.404			
P	O ¹¹	0.827			
P	N ¹²	0.658			

кулой **1**, при взаимодействии с лигандом **2** на 2–3 порядка меньше (табл. 1, 2). О более значительном вовлечении электронного облака кремния в МО молекулы **1** свидетельствует и различие в величинах химических сдвигов сигнала ²⁹Si для молекулы **1** (11.56 м. д.) по сравнению с сигналом ²⁹Si для молекулы **2** (3.44 м. д.).

В табл. 6 приведены результаты НВО-анализа взаимодействий натуральных орбиталей в молекуле **1**, включающих атомы Si, O и N. Из представленных данных можно сделать вывод, что в структуре **1** присутствуют донорно-акцепторные взаимодействия между орбиталями связей Si–C и орбиталями связей C–N и C–O, суммарная энергия

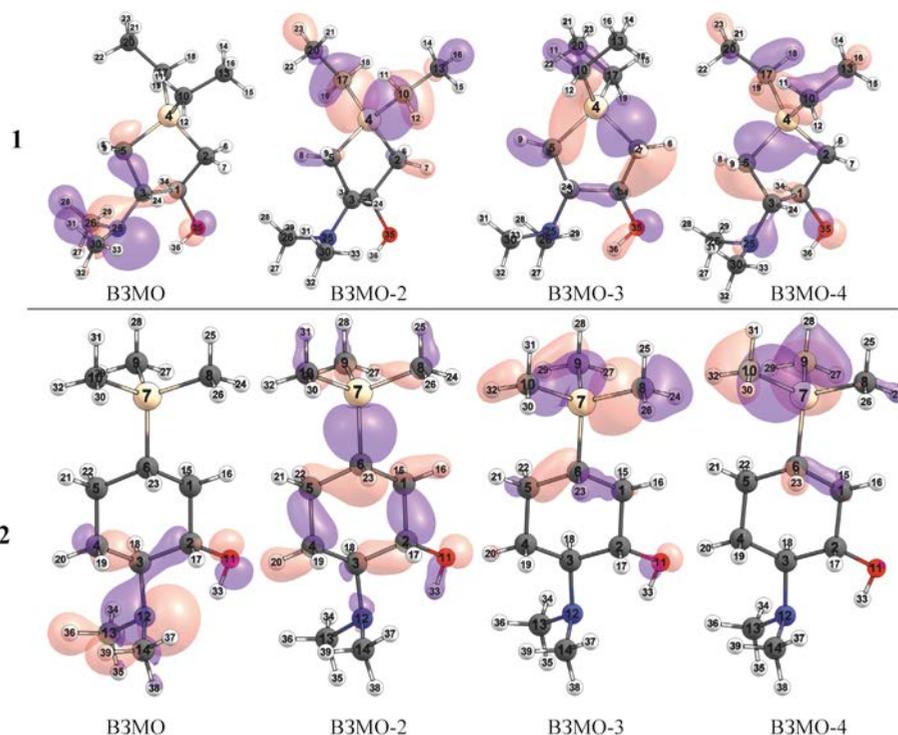


Рис. 3. Ключевые молекулярные орбитали структур **1** и **2**.

составляет 7.39 и 5.44 ккал/моль соответственно. В молекуле **К6** донорно-акцепторные взаимодействия между орбиталями этих связей методом NBO-анализа не найдены (см. Дополнительные материалы).

В напряженных циклах, в частности, в силациклобутане, авторами [23] отмечено наличие взаимодействия атома кремния с атомом углерода в положении 3. В работе [24] при описании стереоэлектронных взаимодействий в силациклоалканах отмечается наличие взаимодействия между орбиталями связей Si–C и C–H в силациклобутане. Однако в силациклопентане такое взаимодействие

применяемыми методами этими авторами не обнаружено. По нашим расчетным данным мы также не наблюдаем выраженного взаимодействия атома кремния с атомами углерода в молекуле **1** в аналогичных положениях, но проведенный в данной работе NBO-анализ, как уже указывалось выше, показал наличие донорно-акцепторного взаимодействия между орбиталями связей Si–C⁵ и орбиталями C³–N и C¹–O в силациклопентановом фрагменте молекулы **1** (табл. 6)

Суммируя результаты проведенных в настоящем исследовании квантово-химических расчетов методами AIM, TPSS/сс-pVTZ, Хиршфилда и

Таблица 6. Донорно-акцепторные взаимодействия между орбиталями, включающими атомы Si, N и O в молекуле **1** по оценке методом NBO

BD, связывающие MO, №	Атомы, образующие MO		BD ^a , разрыхляющие MO, №	Атомы, образующие MO		Энергия, ккал/моль
MO – донор			MO – акцептор			
11	Si ⁴	C ⁵	690	N ²⁵	C ³	6.15
5	Si ⁴	C ²	684	O ³⁵	C ¹	5.44
5	Si ⁴	C ²	690	N ²⁵	C ³	1.24

NBO-анализа можно сделать следующие выводы. В молекулах **1** и **2**, несмотря на отдаленное расположение атома кремния и донорных центров, причем отделенных друг от друга двумя и тремя соответственно атомами углерода, обнаруживается их взаимное влияние. Выраженное в молекуле **1**, это влияние определяется геометрическими параметрами (эндоциклическое расположение атома кремния), способствующими формированию МО с большим вкладом Si, причем не в ВЗМО, а в образование более глубоких орбиталей, способствующих миграции электронной плотности к реакционным центрам. В структуре **1** обнаружено два таких канала миграции. В структуре **2** с экзоциклическим расположением атома кремния это влияние ограничено вкладом лишь одной МО, который, причем, существенно меньше, чем в структуре **1**. По данным NBO-анализа взаимодействие между орбиталями связей Si–C⁵ и орбиталями C³–N и C¹–O в силациклопентановом фрагменте молекулы **1** имеет донорно-акцепторный характер. Наличие внутримолекулярного взаимодействия Si···N и/или Si···O подтверждается также изменением длины водородной связи N–H···O в структурах **1** и **2** по сравнению с их углеродными аналогами. Расчетные данные находятся в качественном согласии с результатами экспериментальной спектроскопии ЯМР ¹H и Si²⁹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлорид кобальта(II) гексагидрат квалификации ЧДА, который подвергали обезвоживанию при 120°C и остаточном давлении 2 мм рт. ст. до постоянной массы.

ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре IR Prestige-21 Shimadzu (пленка на стеклах KRS-5), отнесение полос поглощения проводили по литературным данным [27]. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 в CDCl₃, внутренний стандарт – TMS. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010 EV. Элементный анализ выполняли на анализаторе EA3000 Euro Vector.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian 09 [28]. Процедуру оптимизации и расчет колебательной задачи проводили методом TPSS/cc-pVTZ

[29, 30]. Количественные оценки электростатического потенциала ESP лигандов проводили по методике, описанной в работе [31], с использованием программы MultiWFN [32]. Все рассчитанные в данной работе структуры, являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии. Визуализацию полученных данных осуществляли с помощью программы VMD [33] и Chemcraft Lite [34].

Анализ граничных орбиталей молекул в рамках теории МО ЛКАО проводили методом Хиршфида, анализ топологии – по теории Бейдера AIM, представленными в программе MultiWFN [31]. Полученные критические точки использовали для расчетов энергии водородных связей и оценки напряженности цикла [35]. Для валидации анализа канонических орбиталей выполняли NBO-анализ [36].

Кремнийорганические 1,2-гидроксиамины синтезированы по методикам, описанным в работах [21, 25, 26].

4-Диметиламино-1,1-диэтилсилациклопентан-3-ол (1). Т. кип. 78–82°C (1 мм рт. ст.), n_D^{25} 1.4755. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200–3400 с (O–H), 2840 ср (C–H), 2795 с [C–H, N(CH₃)₂], 1340 ср. пл [δ(C–O–H)], 1249 ср [δ(CH₃), Si(RCH₃)₂], 1180 ср (C–N). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 3.97 т (SiCH₂), 4.89 м (C⁵), 7.00 к [CH₃(SiEt)], 17.05 (C²), 39.69 (NCH₃), 71.44 и 71.40 (C³, C⁴). Спектр ЯМР ²⁹Si: δ_{Si} 11.56 м. д. Масс-спектр, m/z : 202 [M + H]⁺. Найдено, %: C 59.53; H 11.21; N 7.12; Si 14.23. C₁₀H₂₃NOSi. Вычислено, %: C 59.70; H 11.44; N 6.96; Si 13.93.

2-Диметиламино-5-триметилсилилциклогексан-1-ол (2). Т. кип. 80–81°C (1 мм рт. ст.), n_D^{25} 1.4755. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3400–3500 с (O–H), 2844 ср (C–H), 2785 с [C–H, N(CH₃)₂], 1370 ср. пл [δ(C–O–H)], 1256 с, 840 с, 755 с [δ(CH₃), Si(CH₃)₃], 1162 ср (C–N). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 0.87 (SiMe₃), 19.99 (C³), 22.48 (C⁵), 25.46 (C⁴), 34.36 (C⁶), 40.30 (CH₃N), 69.15 (C¹), 70.02 (C²). Спектр ЯМР ²⁹Si: δ_{Si} 3.44 м. д. Масс-спектр, m/z : 216 [M + H]⁺. Найдено, %: C 61.80; H 11.29; N 6.82; Si 13.74. C₁₁H₂₅NOSi. Вычислено, %: C 61.39; H 11.63; N 6.51; Si 13.02.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хамитов Эдуард Маратович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8987-4254>

Лобов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9223-508X>

Иванов Сергей Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1918-7210>

Конкина Ирина Григорьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4159-5867>

Цырлина Елена Марковна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0414-9473>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Ю.И. Муринову за участие в обсуждении результатов исследования, а также Центру коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН и Региональному центру коллективного пользования «Агидель» за предоставленную возможность использования научно-технического оборудования.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования (№ 123011300044-5, 122031400260-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi [10.31857/S0044460X23110070](https://doi.org/10.31857/S0044460X23110070) для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rendler S., Oestreich M.* // *Synthesis*. 2005. Vol. 2005. P. 1727. doi [10.1055/s-2005-869949](https://doi.org/10.1055/s-2005-869949)
- Hwang S.-W., Tao H., Kim D.-H., Cheng H., Song J.-K., Rill E., Brenckle M.A., Panilaitis B., Won S.M., Kim Y.-S., Song Y.S., Yu K.J., Ameen A., Li R., Su Y., Yang M., Kaplan D.L., Zakin M.R., Slepian M.J., Huang Y., Omenetto F.G., Rogers J.A.* // *Science*. 2012. Vol. 337. N 6102. P. 1640. doi [10.1126/science.1226325](https://doi.org/10.1126/science.1226325)
- Vale J.R., Valkonen A., Afonsom C.A.M., Candeias N.R.* // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 3793. doi [10.1039/c9qo01028a](https://doi.org/10.1039/c9qo01028a)
- Barraza S. J., Denmark S. E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140. P. 6668. doi [10.1021/jacs.8b03187](https://doi.org/10.1021/jacs.8b03187)
- Pan T.-T., Guo M., Lu P., Hu D.* // *J. Sci. Food Agric.* 2022. Vol. 102. P. 7405. doi [10.1002/jsfa.12109](https://doi.org/10.1002/jsfa.12109)
- Безручко Е.С., Федотова Л.С.* // *Агрохимия*. 2021. № 8. С. 70. doi [10.31857/S0002188121080032](https://doi.org/10.31857/S0002188121080032)
- Даин И.А., Логинов С.В., Рыбаков В.Г., Чернышевы В.В., Лебедев А.В., Офицеров Е.Н., Стороженко П.А.* // *Бутлеровск. сообщ.* 2019. Т. 53. № 1. С. 107.
- Picard J.-P.* // *Adv. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 52. P. 175. doi [10.1016/S0065-3055\(04\)52004-X](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(04)52004-X)
- Tandura S.N., Voronkov M.G., Alekseev N.V.* // *Top. Curr. Chem.* Vol. 131. P. 99. Heidelberg; Berlin: Springer, 1986. doi [10.1007/3-540-15811-1_3](https://doi.org/10.1007/3-540-15811-1_3)
- Singh G., Kaur G., Singh J.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2018. Vol. 88. P. 11. doi [10.1016/j.inoche.2017.12.002](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.12.002)
- Воронков М. Г., Пестунович В.А., Чернов Н.Ф., Албанов А.И., Белоголова Е.Ф., Клыба Л.В., Пестунович А.Е.* // *ЖОХ*. 2006. Т. 76. № 10. С. 1621; *Voronkov M.G., Pestunovich V.A., Chernov N.F., Albanov A.I., Belogolova E.F., Klyba L.V., Pestunovich A.E.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2006. Vol. 76. P. 1554. doi [10.1134/S1070363206100082](https://doi.org/10.1134/S1070363206100082)
- Воронков М.Г., Трофимова О.М., Болгова Ю.И., Чернов Н.Ф.* // *Усп. хим.* 2007. Т. 76. № 9. С. 885; *Voronkov M.G., Trofimova O.M., Bolgova Yu.I., Chernov N.F.* // *Russ. Chem. Rev.* 2007. Vol. 76. N 9. P. 825. doi [10.1070/RC2007v076n09ABEH003706](https://doi.org/10.1070/RC2007v076n09ABEH003706)
- Шелудяков В.Д., Кузьмина Н.Е., Абрамкин А.Н., Корлюков А.А., Архипов Д.Е., Логинов С.В., Чешиков Д.А., Стороженко П.А.* // *ЖОХ*. 2011. Т. 81. № 12. С. 2010; *Sheludyakov V.D., Kuz'mina N.E., Abramkin A.M., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Loginov S.V., Cheshkov D.A., Storozhenko P.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. N 12. P. 2468. doi [10.1134/S1070363211120085](https://doi.org/10.1134/S1070363211120085)
- Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Y., Knyazev S.P., Kirin V.N., Alexeev N.V., Chernyshev E.A.* // *Mendeleev Commun.* 2000. Vol. 10. N 3. P. 88. doi [10.1070/MC2000v010n03ABEH001270](https://doi.org/10.1070/MC2000v010n03ABEH001270)
- Belogolova E.F., Sidorkin V.F.* // *Mol. Struct. Theochem.* 2004. Vol. 668. N 2–3. P. 139. doi [10.1016/j.theochem.2003.10.020](https://doi.org/10.1016/j.theochem.2003.10.020)
- Trofimov A.B., Zakrzewski V.G., Dolgounitcheva O., Ortiz J.V., Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Belogolov M., Pestunovich V.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. N 3. P. 986. doi [10.1021/ja045667q](https://doi.org/10.1021/ja045667q)
- Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Doronina E.P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. N 39. P. 26225. doi [10.1039/c5cp04341g](https://doi.org/10.1039/c5cp04341g) PMID: 26381586.

18. Корлюков А.А. // Усп. хим. 2015. Т. 84. № 4. С. 422; Korlyukov A. A. // Russ. Chem. Rev. 2015. Vol. 84. N 4. P. 422. doi 10.1070/RCR4466
19. Sterkhova I.V., Lazareva N.F. // SSRN. Abstract 4368146. doi 10.2139/ssrn.4368146
20. Lazareva N.F., Alekseev M.A., Sterkhova I.V. // Mendeleev Commun. 2022. Vol. 32. N 5. P. 686. doi 10.1016/j.mencom.2022.09.040
21. Цырлина Е.М. Дис. канд. хим. наук. Уфа, 1985. 187 с.
22. Конкина И.Г., Муринов Ю.И. // Вестн. БашГУ. 2021. Т. 26. № 1. С. 47. doi: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.8
23. Krapivin A.M., Magi M., Svergun V.I., Zaharjan R.Z., Babich E.D., Ushakov N.V. // J. Organomet. Chem. 1980. Vol. 190. N 1. P. 9. doi 10.1016/S0022-328X(00)82875-2
24. Frieman F., Fang C., Shainyan B.A. // Int. J. Quant. Chem. 2004. Vol. 100. P. 720. doi 10.1002/qua.20236
25. Гайлюнас И.А., Цырлина Е.М., Соловьева Н.И., Комаленкова Н.Г., Юрьев Е.П. // ЖОХ. 1977. Т. 47. № 10. С. 2394.
26. Тюрина Л.А., Гайлюнас И.А., Семенов В.А., Цырлина Е.М., Сингизова В.Х., Соловьева В.И. // ЖОХ. 1981. Т. 51. № 12. С. 2691.
27. Kiss-Eröss K., Svehla G. Analytical Infrared Spectroscopy. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
28. 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., Bakke V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E. Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomell C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokum K., Zakrzewski V.G., Vot G.A., Salvado P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
29. Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. N 14. Article 146401. doi 10.1103/PhysRevLett.91.146401
30. Woon D. E., Dunning T. H. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 1358. doi 10.1063/1.464303
31. Lu T., Manzetti S. // Struct. Chem. 2014. Vol. 25. P. 1521. doi 10.1007/s11224-014-0430-6
32. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. Vol. 33. P. 580. doi 10.1002/jcc.22885
33. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // J. Mol. Graph. 1996. Vol. 14. P. 33. doi 10.1016/0263-7855(96)00018-5
34. Chemcraft. <https://www.chemcraftprog.com>
35. Emamian S., Lu T., Kruse H., Emamian H. // J. Comput. Chem. 2019. Vol. 40. P. 2868. Doi 10.1002/jcc.26068
36. Reed A.E., Weinhold F. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. P. 1736. doi.org/10.1063/1.449360

Effect of The Silicon Atom on The Electron Density Distribution in The Organosilicon 1,2-Hydroxyamines Molecules

E. M. Khamitov^a, I. G. Konkina^{a,*}, E. M. Tsyrlina^a, A. N. Lobov^a, and S. P. Ivanov^a

^a Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia
*e-mail: irkonk@anrb.ru

Received July 27, 2023; revised October 9, 2023; accepted October 11, 2023

In the framework of the theory of MO LCAO by the TPSS / cc-pVTZ, Hirshfield and NBO analysis methods in the molecules of 4-(dimethylamino)-1,1-diethylsilacyclopentan-3-ol and 2-(dimethylamino)-5-trimethylsilylcyclohexan-1-ol the nature of the influence of the silicon atom on remotely located nitrogen and oxygen atoms has been studied. More pronounced in 4-(dimethylamino)-1,1-diethylsilacyclopentan-3-ol molecule, this effect is determined by the geometric parameters (endocyclic arrangement of the silicon atom), which favor the formation of MOs with a large Si contribution. According to NBO analysis, the interaction between the orbitals of the Si–C⁵ bonds and the orbitals of the C³–N and C¹–O bonds in the silacyclopentane fragment of the 4-(dimethylamino)-1,1-diethylsilacyclopentan-3-ol molecule, has a donor-acceptor character. The calculated data are in qualitative agreement with the results of ¹H and ²⁹Si NMR spectroscopy.

Keywords: silicon-containing 1,2-hydroxyamines, electron density distribution, quantum chemical modeling, NMR spectroscopy