

## Metýl hópur í vanda

Ingvar Helgi Árnason

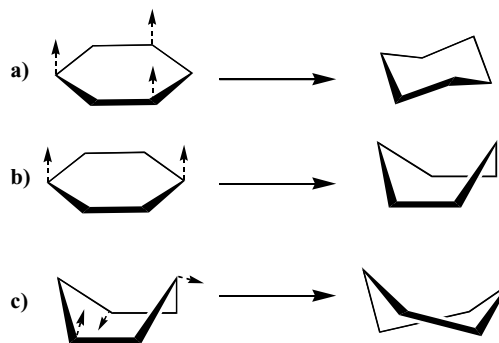
Raunvísindastofnun Háskólans

Vefútgáfa: 24. október 2003

**Ágrip** – Fjallað er um greiningu á stellingajafnvægi 1-metyl-1-silacyclohexans **3** og aðferðir sem til þess voru notaðar. Beygja rafeindageisla í gasham (GED) leiðir til þeirrar niðurstöðu að 68(7)% sameindanna séu í þverlægt setnu stólformi við 298 K. Fræðilegir reikningar benda til að hlutdeild þverlæga formsins sé á bilinu 68 til 73%. Niðurstaða  $^{13}\text{C}$  NMR mælinga við lágt hitastig var að hlutdeild þverlæga formsins við 110 K í lausn væri 74(1)%. Þessar niðurstöður kollvarpa fyrri ályktunum um að áslægt setna form **3** sé hið orkulægja. Sýnt er fram á að van der Waals aðdráttarkraftar geta ekki verið ráðandi þáttur í stellingajafnvægi **3** líkt og áður hefur verið haldið fram.

### 1. Inngangur

Cyclohexan er einn af hornsteinum rúmeftnafræði lífrænna sameinda. Meira en öld er liðin síðan Sachse ritaði tímamóttagreinar um sameindarbyggingu cyclohexans og færði sönnur á að grunnstilling sameindarinnar væri stóllaga sexhringur fremur en flatur hringur [1, 2]. Sachse gat einnig sýnt fram á að fyrir hverja sameind væru tvö jafngild stólform möguleg og við umhverfingu úr einu stólformi yfir í annað gengi sameindin í gegnum bátslaga stellingu sem millistig. Sachse áttaði sig þó ekki á því að bátsformið samsvarar í reynd ekki staðbundnu lágmarki (e. local minima) á orkuyfirborði sameindarinnar, heldur er það söðulpunktur milli tveggja skekktra (e. twisted) forma. Orkuyfirborð er einskona landslagsmynd af rúmlægri orku (e. steric energy) sameindar. Í tilfelli cyclohexans líkist orkuyfirborðið yfirborði hnattar þar sem stólformin tvö samsvara pólunum tveimur og umhverfis miðbaug liggur belti þar sem skiptast á bátsform og skekkt form. Stólformið hefur þrefaldan snúningsás hornrétt á miðjan hringinn, þannig að snúningur um  $120^\circ$  færir sameindina yfir í jafngilt form. Auðvelt er að sýna fram á að ekki eru fleiri en tvö stólform möguleg. Ef við hugsum okkur hringinn flatan og færum eitt atóm úr plani hinna til að mynda stólform, þá fylgja tvö önnur sjálfkrafa með. Færslan miðað við planið getur verið upp á við eða niður á við. Þessir tveir möguleikar samsvara



**Mynd 1.** a) Myndun annars af tveimur stólformum úr flötum sexhring. b) Myndun eins af sex bátsformum úr flötum sexhring. c) Myndun skekks forms úr bátsformi.

stólformunum tveimur. Á hliðstæðan hátt má sjá að það eru sex jafngild bátsform möguleg þar sem spegilplan liggur þvert í gegnum sameindina. Til að mynda bát þurfa tvö gagnstæð kolefnisatóm að mynda stefni og skut. Atómin sex í (flötum) hringnum mynda þrjú slík jafngild pör og færsla þeirra miðað við hringplan-ið getur verið upp fyrir eða niður fyrir planið. Sjá nánar á mynd 1.

Í almennum kennslubókum í lífrænni efnafræði er fjallað um stellingar cyclohexans og misháa orku þeirra. Stólformið er orkulægsta stelling cyclohexans, skekka bátsformið hefur u.þ.b. 5 kcal/mól hærrí orku. Orkumunur báts og skekks báts er um 1.5 kcal/mól.

Á dögum Sachse var ekki hægt að gera sér grein fyrir því hve mikla orku þyrfti til að komast yfir orkuhólin milli stólformanna og þar með hvort stólformin væru í hröðu jafnvægi hvort við annað. Í þessari grein verður nú lýst þeim aðferðum sem þróaðar hafa verið til að ákvarða legu stellingajafnvægis cyclohexans og skyldra efna. Rakin verður forsaga eins afmarkaðs rannsóknarverkefnis sem þessum aðferðum var nýlega beitt á og niðurstöður þeirra rannsókna kynntar.

## 2. Aðferðir og forsaga verkefnis

Fræðilega getur einsetið cyclohexan legið fyrir í tveimur hverfum eftir því hvort sethópurinn er í þverlægrri eða áslægrri stöðu og þar sem ekki tókst að smíða og einangra tvær hverfur af einsetnu cyclohexani mátti telja líklegt að um hratt jafnvægi væri að ræða. Cyclohexan er sagt einsetið, tvísetið o.s.frv. eftir því hvort einn, tveir eða fleiri hópar (aðrir en H atóm) eru tengdir C atómum hringsins. Staða sethóps getur verið áslæg (e. axial) eða þverlæg (e. equatorial). Við umhverfingu eins stólforms yfir í annað skipta allir sethópar um sæti. Þeir sem eru í þverlægrri stöðu fyrir umhverfingu verða í áslægrri stöðu að henni lokinni og öfugt. Sjá mynd 2a til glöggvunar.

Með tilkomu NMR (Nuclear Magnetic Resonance) tækninnar varð unnt að afla nákvæmari upplýsinga. Með NMR er mæld ómun atómkjarna við rafsegulbylgjur í sterku segulsviði. Ómtíðnin gefur upplýsingar um umhverfi viðkomandi kjarna innan sameindar (hliðrunargildi) og víxlverkun þeirra við aðra nálæga og NMR virka kjarna (kúplun). Það eru reyndar ekki nándar nærri allir kjarnar sem hafa þá eiginleika að gefa ómun í segulsviði. Mikilvægir og mælanlegir kjarnar eru m.a.  $^1\text{H}$  (venjulegt vetni) og  $^{13}\text{C}$  (sem er 1,1% af náttúrulegu kolefni). Hliðrunargildi eru gefin upp sem ppm (parts per million eða milljónustu hlutar) og er þá tekið mið af staðsetningu viðmiðunarefnis. Fyrir  $^1\text{H}$  og  $^{13}\text{C}$  NMR er viðmiðunarefnið tetrametýlsilan, TMS. Við stofuhita gefur  $^1\text{H}$  NMR mæling aðeins eitt merki fyrir öll vetnisatóm cyclohexans sem þýðir að þau eru öll jafngild (umhverfi þeirra innan sameindarinnar er það sama) á tímaskala tækisins, þ.e. á þeim tíma sem NMR tækið þarf til mælingar (u.þ.b.  $10^{-3}$  sek) hefur hvert vetnisatóm oft haft skipti á áslægrri og þverlægrri stöðu og tækið nemur því aðeins vegið meðaltal þeirra. Ef sýnið er kælt hægir á hraða jafnvægisins og við nægilega lágt hitastig nær NMR tækið að greina á milli

áslægra og þverlægra vetnisatóma. Með nákvæmri greiningu rófanna og lögmálum varmafræðinnar fást upplýsingar um orkumuninn á stólformi sameindarinnar og söðulpunkti orkuhóls umhverfingarinnar ( $\Delta G^\ddagger$ ).<sup>1</sup> Fyrir cyclohexan nemur þessi orkumunur um 10.5 kcal/mól [3]

NMR tæknin er einnig sú aðferð sem mest er notuð til að rannsaka jafnvægi hjá einsetnum sexhringjum. Auk  $^1\text{H}$  NMR hefur  $^{13}\text{C}$  NMR komið hér að góðum notum. Með því að kæla sýnið og mæla við breytilegt hitastig þar til hægu jafnvægi hefur verið náð er hægt að fá upplýsingar um hlutdeild hvorrar stellingar í jafnvæginu og þar með er hægt að ákvarða jafnvægisfastann. Út frá jafnvægisfastanum er þá hægt að ákvarða  $\Delta G$  gildi jafnvægisins. Ef unnt er að mæla jafnvægið við breytilegt hitastig er mögulegt að reikna  $\Delta H$  og  $\Delta S$  jafnvægisins. Með því að gera ráð fyrir að  $\Delta H$  og  $\Delta S$  breytist lítt með hitastiginu má þá framreikna  $\Delta G$  að stofuhita eða 298 K. NMR mæling við lágt hitastig er þó ýmsum annmörkum háð. Finna þarf hentugan leysi sem hefur lágt bræðslumark og leysta efnið þarf að hafa næga leysni við lágt hitastig. Ef virkjunarorkan er umtalsvert lægri en hjá cyclohexanaleiðum getur verið erfitt að finna hentugan leysi. Með sérstökum freonblöndum er þó hægt að mæla allt niður undir 100 K [4–6]. Ef ekki er unnt að mæla hlutdeild hvorrar stellingar við lágt hitastig geta mælingar við stofuhita einnig komið að notum, t.d. með því að nota svokallaða Winstein–Holness jöfnu [7].

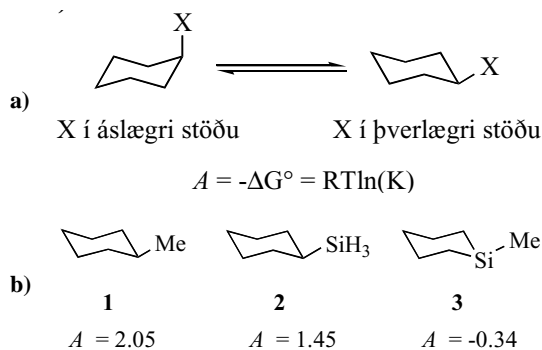
Notkun Winstein–Holness jöfnu grundvallast á því að í kviku jafnvægi (mynd 2) er tiltekin NMR stika (e. parameter)  $P$  (sem getur verið hliðrunargildi eða víxlfasti) vegið meðaltal af þeim gildum sem þessi stika hefur í áslægu og þverlægu stellingunni,  $P_{ax}$  og  $P_{eq}$ , á þann hátt að

$$x_{ax}P_{ax} + x_{eq}P_{eq} = P \quad (1)$$

þar sem  $x_{ax}$  og  $x_{eq}$  er hlutdeild áslægrar og þverlægrar stellingar í jafnvæginu og því gildir augljóslega

$$x_{ax} + x_{eq} = 1. \quad (2)$$

<sup>1</sup> Þær varmafræðilegu stærðir sem hér koma við sögu eru enthalpybreyting, táknuð  $\Delta H$ ; óreiðubreyting, táknuð  $\Delta S$  og Gibbs fríorkubreyting, táknuð  $\Delta G$ . Samhengi þeirra er lýst með jöfnunni  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Auk þess er  $\Delta G$  tengd jafnvægisfastanum  $K$  á þann hátt að  $\Delta G = RT \ln K$  þar sem  $R$  er gasfastinn og  $T$  hitastig í Kelvin.



**Mynd 2.** a) Skilgreining  $A$  gildis. b) Byggingarformúlur efna **1**, **2** og **3**.  $A$  gildi þeirra (kcal/mól) eru tilgreind eins og þau hafa verið ákvörðuð með NMR mælingum (sjá ennfremur töflu 4).

Þá fæst að jafnvægisfastinn samkvæmt mynd 2 er

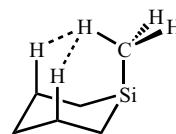
$$K = \frac{x_{eq}}{x_{ax}} = \frac{P_{ax} - P}{P - P_{eq}} \quad (3)$$

$P$  er mælt með beinni mælingu en upplýsingar um  $P_{ax}$  og  $P_{eq}$  fást á óbeinan hátt með því að mæla hliðstætt hringkerfi þar sem jafnvægið hefur verið "frost" með því að koma stórum hópi (eða hópum) á borð við *t*-butyl fyrir í þverlægri stöðu. Þessa aðferð verður þó að nota með varúð eins og getið verður um í framhaldinu.

Önnur leið er að nota greiningu á beygju rafeinda-geisla í gasham (Gas Electron Diffraction, GED) til ákvörðunar á jafnvæginu. Til þess þarf gufuþrýstingur efni að vera nægur (5–10 mm Hg). GED er fyrst og fremst aðferð til ákvörðunar á byggingu sameindar í gasham. Ef sameindin liggur fyrir sem jafnvægi tveggja stellinga og hlutdeildir beggja í jafnvæginu eru sambærilegar er unnt að nota GED til ákvörðunar á jafnvæginu eins og síðar verður vikið að.

Með framþróun skammtafræðilegra forrita og sífellt öflugri tölva er í dag auðvelt að reikna hlutfallslega orku einstakra stellinga meðalstórra sameinda með góðri nákvæmni (*ab initio* reikningar).

Fyrir jafnvægi eins og sýnt er á mynd 2 hefur  $A$  gildi sethóps verið skilgreint eins og þar kemur fram. Þessi skilgreining hefur í för með sér að  $A > 0$  ef þverlægt setna stólmyndin er orkulægri en sú áslægt setna. Venjulega er það tilfellið; hjá cyclohexan eru frá því aðeins örfáar undantekningar (sethópar sem tengdir eru með Hg atómi) sem sýna neikvæð  $A$  gildi [8]. Þessi meginregla er í góðu samræmi við huglægt innsæi efnafræðinga að þverlægt setna stólmyndin sé



**Mynd 3.** Áslæg stelling **3**. Mögulegir van der Waals kraftar eru táknadír með punktalínun.

sú orkulægri, því í áslægri stöðu fer sethópurinn að finna fyrir nálægð áslægu vetnisatómanna í stöðum **3** og **5** á hringnum.  $A$  gildi Me hóps í metylcyclohexani **1** hefur oftsinnis verið metið. Silacyclohexan **2** og 1-metyl-1-silacyclohexan **3** eru einföldustu kísilhliðstæður við **1**. Nokkrir rannsóknahópar hafa og birt niðurstöður um efni **2**.

Stellingajafnvægi efni **3** hefur áður verið rannsakað með  $^1\text{H}$  NMR við stofuhita [9] og með kraftsviðsreikningum [10, 11].<sup>2</sup> Í báðum tilfellum var niðurstaðan sú að  $A$  gildið væri neikvætt. Þó hér sé um annað hringkerfi að ræða eru þessar niðurstöður engu síður óvanalegar. Höfundarnir skýrðu þær sem afleiðingu þess að fjarlægðin milli metyl hópsins í áslægri stöðu og áslægu vetnisatómanna í stöðum **3** og **5** á hringnum væri slík að hún leiddi til van der Waals aðdráttarkrafta þar í millum (sjá mynd 3). Á mynd 2 eru  $A$  gildi efna **1**, **2** og **3** gefin eins og þau hafa verið ákvörðuð með NMR greiningum. Ítarlegri upplýsingar eru aftar í töflu 4.

Rannsóknir sem gerðar voru við Raunvísindastofnun HÍ á afstæðri orku mögulegra stellinga hjá alkylsetnum 1,3,5-trisilacyclohexan afleiðum höfðu sýnt að MM3 kraftsviðið ræður ekki við að segja fyrir um  $A$  gildi einfaldra alkyl hópa hvort heldur sem miðað er við túlkanir út frá NMR rófum eða skammtafræðilega reikninga [12]. Það sama gildir um MM2 kraftsviðið og því má ætla að niðurstöður á **3** með þessum og að hluta til enn eldri kraftsviðum geti verið vafasamar. Ennfremur er notkun Winstein-Holness

<sup>2</sup> Gagnstætt því sem gildir um *ab initio* reikninga grundvallast kraftsviðreikningar (e. force-field calculations eða Molecular Modeling) á notkun klassískrar eðlisfræði til að lýsa mættisföllum fyrir hvert tengi, tengihorn og tvíflatarhorn innan sameindar. Mættisföllin eru síðan notuð til að reikna orkulægstu stellingu sameindar. Þessi aðferð er fljótleg og krefst ekki mikillar reiknigetú af tölvunni en á móti er hún mjög háð því að mættisföllin líki vel eftir því sem gerist innan sameindarinnar. MM2 og MM3 eru dæmi um kraftsviðsforrit sem hlotið hafa víðtæka útbreiðslu.

jöfnu (3) til að reikna jafnvægisfasta fyrir stellinga-jafnvægi **3** eins og Carleer og Anteunis byggðu sínar niðurstöður á verulegum takmörkunum háð þar sem ekki er hægt að treysta því að sethópur sem notaður er til að læsa jafnvæginu hafi ekki áhrif á stikurnar  $P_{ax}$  og  $P_{eq}$  [13]. Ef jafnvægisfastinn er nálægt 1 eins og í þessu tilfelli þá geta smávægileg frávik í  $P_{ax}$  og  $P_{eq}$  haft verulegar breytingar í för með sér (sjá nánar um Winstein-Holness jöfnu að framan). Óvenjulegu stellingajafnvægi **3** hafði þannig verið slegið föstu á gundvelli tveggja aðferða, sem við nánari skoðun má draga í efa að gefi óyggjandi niðurstöðu. Því mátti telja það þess virði að gera ítarlega könnun á stellingajafnvægi **3** með því að beita GED greiningu á sameindinni í gasham,  $^{13}\text{C}$  NMR mælingum á **3** í lausn við lágt hitastig ásamt skammtafræðilegum reikningum.

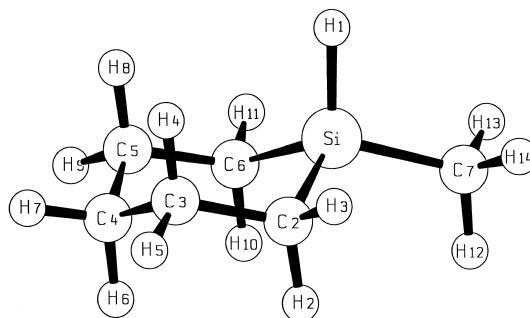
### 3. Niðurstöður

#### 3.1. Skammtafræðilegir reikningar

Bygging sameindar **3** var bestuð<sup>3</sup> bæði fyrir þverlæga og áslæga stellingu með þremur algengum skammtafræðiaðferðum; HF, MP2 og B3LYP með reikni-grunninum (e. basis set) 6–31G\*. Ekki verður farið nánar út í hinar mismunandi skammtafræðilegu aðferðir á þessum vettvangi.

Niðurstöðurnar fyrir þverlægu stellinguna eru teknar saman í töflu 1. Gott samræmi er milli hinna ólíku reikniaðferða. Bygging sexhringsins er mjög svipuð í báðum stellingum. Munur á tengjalengdum og tengihornum er innan við 0.002 Å og 0.4°. Helsti munur á byggingu stellinganna liggur í úthorninu C2-Si-C7 (mynd 4). Gagnstætt því sem ætla mátti er það samkvæmt reikningunum gleiðara í þverlægu stellingunni sem nemur frá 1.2° til 2.0° eftir því hvaða aðferð er notuð. Að öðru leyti verður byggingu áslægu stellingarinnar ekki gerð nánari skil hér, enda beindust markmið rannsóknarinnar fyrst og fremst að legu jafnvægisins. Öllum aðferðunum ber saman um að þverlæga stellingin sé sú orkulægri með  $\Delta E = E_{ax} - E_{eq} = 0.42$  (HF), 0.28 (MP2) og 0.42 kcal/mól (B3LYP). Þessi gildi eru þó án leiðréttingar fyrir núllstöðuorku sameindarinnar.  $E_{ax}$  og  $E_{eq}$  er reiknuð heildarorka sameindar án tillits til þess að við 0 K er orka sérhvers titringsorkumættis ekki núll

<sup>3</sup> Bestun byggingar þýðir hér að viðkomandi tölvuforrit er látið leita að orkulægstu stellingu sameindarinnar með því að leita fyrir sér “í allar áttir” þar til stöðu lægstu orku er náð.



Mynd 4. Bygging sameindar **3** í þverlægrri stellingu og númering atóma.

heldur sem nemur neðsta leyfilega orkuþrepi (grunnástandi titrings). Með því að herma allar titringstíðnir (teygjur og beygjur) sameindarinnar fást upplýsingar um núllstöðuorkuna. Með því eru sömuleiðis fengnar þær upplýsingar sem þarf til að reikna  $H$  og  $S$  gildi sameindarinnar við 298 K og þar með einnig fríorkuna  $G$ . Nútíma skammtafræðiforrit reikna sjálfkrafa þessar varmafræðilegu stærðir í kjölfar þess að beðið er um að reikna titringstíðnirnar. Fræðilegu  $A$  gildin fyrir **3** í töflu 4 eru fengin á þennan hátt með Gaussian 98 forritapakkanum [14].

Til að vinna úr GED gögnunum þarf auk hermunar á titringstíðnunum að reikna útslag hverrar tíðni, það var gert með forritinu ASYM40 [15]. Hliðrunargildi einstakra  $^{13}\text{C}$  kjarna í áslægri og þverlægrri stellingu **3** voru reiknuð með forritinu TURBOMOLE [16–22].

#### 3.2. Beygja rafeindageisla í gasham (GED)

Þegar geisli rafeinda með tiltekinni bylgjulengd fellur á sameindir í gasham við mjög lágan þrýsting kemur fram hringlaga bogunarmynstur á ljósmyndaplötu sem komið er fyrir í plani þvert á stefnu geislans. Eftir framköllun og nokkuð flókna úrvinnslu fæst fram útslagsfall  $s$  sem sveiflast óreglulega um núllgildi og hefur víddina fjarlægð<sup>-1</sup>, t.d. Å<sup>-1</sup>. Venjulega er beygjan mæld við tvær mismunandi fjarlægðir frá inntaki sýnis til ljósmyndaplötu. Við lengri fjarlægð fæst betri mynd af þröngum vikhornum og við styttri fjarlægð af gleiðari vikhornum. Algennt er að mæla við 50 og 25 cm fjarlægðir. Útslagið sem þannig fæst samanstendur af atómpætti sem stafar af frákasti rafeinda við einstök atóm og sameindarþætti þar sem fjarlægð milli atóma kemur fram og

**Tafla 1.** Mældar og reiknaðar stikur fyrir byggingu þverlægs stólforms efnis **3**. Gildi eru í Å og gráðum. Sjá mynd 4 vegna atómnúmera.

	GED <sup>a</sup>	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*
(Si-C) <sub>meðal</sub>	1.865(2) (p <sub>1</sub> )	1.892	1.887	1.895
ΔSiC <sup>b</sup>	0.005(5)	0.003	0.002	0.005
Si-C2	1.867(4)	1.893	1.887	1.897
Si-C7	1.862(4)	1.890	1.885	1.892
(C-C) <sub>meðal</sub>	1.531(2) (p <sub>2</sub> )	1.539	1.536	1.543
ΔCC <sup>c</sup>	0.006(5)	0.006	0.006	0.006
C2-C3	1.534(3)	1.542	1.539	1.546
C3-C4	1.528(3)	1.536	1.533	1.540
C-H	1.104(3) (p <sub>3</sub> )	1.088	1.098	1.099
Si-H	1.510 <sup>d</sup>	1.485	1.497	1.497
C2-Si-C6	102.8(20) (p <sub>4</sub> )	104.1	103.8	104.2
C3-C4-C5	116.7(34) (p <sub>5</sub> )	114.5	114.2	114.5
C2-Si-C7	112.5(24) (p <sub>6</sub> )	112.9	113.0	113.0
C2-Si-H8	108.8 <sup>d</sup>	109.0	108.8	108.8
(H-C-H) í hring	106.0 <sup>d</sup>	106.1	106.2	106.0
(H-C-H) metyl	107.7 <sup>d</sup>	107.6	107.8	107.7
Flipp(Si) <sup>e</sup>	46.0(31) (p <sub>7</sub> )	40.5	42.8	40.6
Flipp(C4) <sup>e</sup>	55.9(20) (p <sub>8</sub> )	56.7	58.4	56.6
φ(Si-C2-C3-C4)	56.6(10)	55.0	56.5	55.0
φ(C2-C3-C4-C5)	62.9(9)	-65.0	-65.6	-64.9
φ(C2-Si-C6-C5)	49.8(28)	43.7	46.0	43.8
Si-C2-C3	110.5(16)	111.1	110.3	111.1
C2-C3-C4	112.4(27)	113.8	113.5	113.9

<sup>a</sup> Vikmörk eru 3σ gildi.

<sup>b</sup> Δ SiC=(Si-C2)-(Si-C7), óvissa er áætluð.

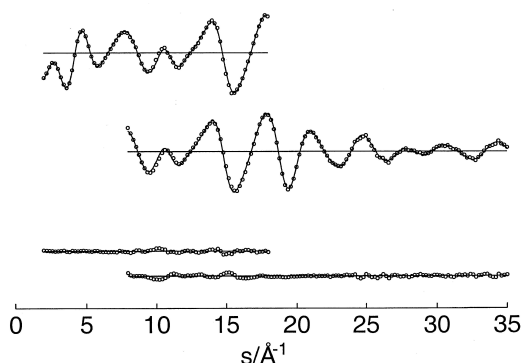
<sup>c</sup> Δ CC=(C2-C3)-(C3-C4), óvissa er áætluð.

<sup>d</sup> Var ekki bestað.

<sup>e</sup> Flipp horn (e. flap angle) frá plani C2, C3, C5 og C6 atóma.

veitir því upplýsingar um byggingu sameindarinnar. Nú er fjarlægð milli atóma í sameind ekki föst stærð heldur sveiflast hún um jafnvægisgildi í takt við titring sameindarinnar og eftir útslagi titringsins. Útslagsfallið er einnig reiknanlegt út frá líkani af sameindinni, en til þess þarf að herma allar titringssveiflur og útslag þeirra. Mynd 5 sýnir útslagsfall á hefðbundinn hátt fyrir **3** við 50 cm (ofar) og 25 cm fjarlægð (neðar) milli inntaks sýnis og plötu. Á grafinu standa hringir fyrir mælipunkta sem lesnir voru af ljósmyndaplötunni en heila línan er reiknaði ferillinn og neðst á grafinu er samanburður á mældum og reiknuðum ferli sýndur. Með Fourier vörpun á útslagsfallinu fæst svokallað útbreiðslufall, RDF (Radial Distribution Function). Gagnstætt því sem er um útslagið inniheldur útbreiðslufallið augljósar upp-

lýsingar um byggingu sameindarinnar. Mynd 6 sýnir mælt RDF (expt.) fyrir **3** ásamt reiknuðum RDF fyrir áslæga (axial) og þverlæga (equat.) stólformið. RDF er í raun samsafn af mörgum Gauss föllum þar sem hvert og eitt þeirra stendur fyrir eitt par af atómum (*i*, *j*). Hámark hvers Gauss falls samsvarar jafnvægisfjarlægð atóma *i* og *j* ( $r_{ij}^0$ ), breidd þess í hálfri hæð er mælikvarði á útslag titrings milli *i* og *j* og flatarmál hvers Gauss falls er vegið með  $\frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}$  (*Z* = kjarnhleðsla atóms). Á mynd 6 má glögglega sjá lengd C–H tengja, Si–H tengjalengdir falla saman við C–C tengi, Si–C tengin eru greinileg og svo óbindandi C–C og Si–C fjarlægðir. Eins og við er að búast kemur munur á þverlægu og áslægu stellingunni helst fram í fjarlægðum  $r > 3.3$  Å, sem samsvara fjarlægð milli C7 (metyl hópurinn) og C3 og C4 á hringnum.



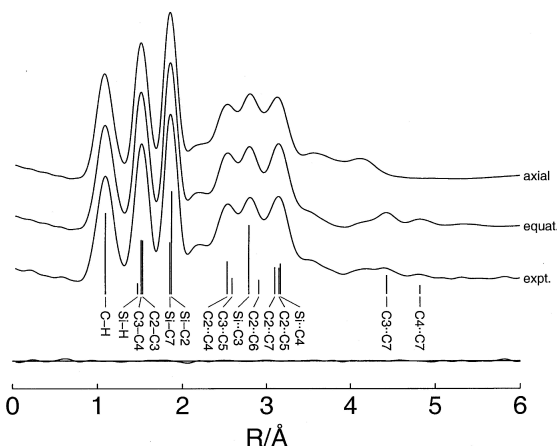
**Mynd 5.** Útslagsfall fyrir efni **3** við 50 cm (efsti hluti) og 25 cm (miðhluti) fjarlægð milli inntaks sýnis og myndaplötu. Mæld gildi eru táknuð með hringjum, reiknaður ferill með heilli línu. Neðsti hluti myndarinnar sýnir samanburð mældra og reiknaðra gilda.

Sjálf byggingarákvörðunin felst í því að fella reiknað módel sem best að mældum ferli. Ekki er raunhæft að reyna að besta samtímis allar stikur sameindarinnar (tengjalengdir, tengihorn og tvíflatarhorn) heldur er dæmið einfaldað með því að gefa sér raunhæfar nálganir.

Hér var gengið út frá eftirtöldum nálgunum:

1. Að sameindin hafi  $C_s$  samhverfu (þ.e. spegilplan sem liggur gegnum sameindina).
2. Að metyl hópurinn hafi  $C_{3v}$  samhverfu (þ.e. þrefaldan snúningsás sem snýr einu H atómi yfir í annað).
3. Að  $CH_2$  hópar séu samhverfir um planið sem helmingar aðlægt innhorn hringsins.
4. Mismunur í tengjalengd Si–C tengis innan hrings og utan og mismunur í tengjalengd C–C tengja innan hrings er settur jafn mismuni í lengd reiknaðra tengja.
5. Lengd Si–H tengis er sett jöfn því sem er í 1,3,5-trisilacyclohexani [23].
6. Öll horn sem ákvarða legu vetnisatóma eru sett jöfn reiknuðum gildum.
7. Útslög titringsháttá sem ollu háum fylgnistuðlum eða sem erfitt var að ákvarða með mælingum voru sett jöfn reiknuðum gildum (sjá töflu 2).

Með þessum nálgunum voru átta óháðar stikur ( $p_1$  til  $p_8$ ) og sjö titringsútslög ( $l_1$  til  $l_7$ ) bestuð samtímis. Að lokum var RMS bestun keyrð fyrir breytilegt hlutfall af þverlægu og áslægu stellingunni í jafnvægi. Niðurstaðan var 68(7)% þverlæg og 32(7)% áslæg hlutfeld. Óvissan (tala í sviga) var



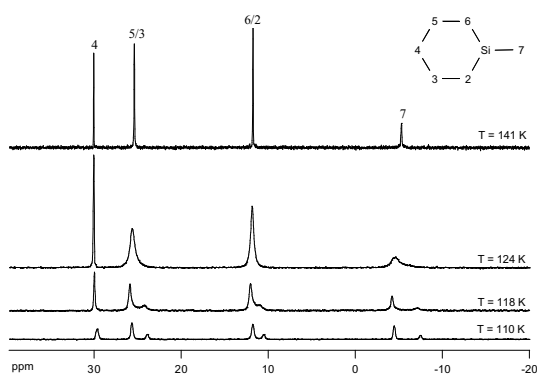
**Mynd 6.** Útbreiðslufall (RDF) sameindar **3**. Mælt RDF (expt.) og reiknað RDF fyrir sameindina í þverlægrri (equat.) og áslægrri (axial) stellingu. Neðsti hluti myndarinnar sýnir samanburð mældra og reiknaðra gilda.

metin eftir staðlaðri aðferð [24]. Þetta hlutfall samsvavar  $A=0.45(14)$  kcal/mól. Á mynd 6 er endanlegur samanburður á reiknuðum og mældum ferlum sýndur sem frávik frá beinni línu. Samanburður á byggingu þverlægs stólforms **3** sýnir gott samræmi milli GED ákvörðunar og reiknaðra gilda fyrir flestar stikur, mismunur er yfirleitt innan óvissumarka tilraunarinnar (tafla 1).

**Tafla 2.** Fjarlægðir milli atóma og titringsútslög, mæld og reiknað fyrir **3** (án H - H fjarlægða). Gildi eru í Å. Vikmörk eru  $3\sigma$ . Sjá mynd 4 vegna atómnúmera.

	fjarlægð	útslag		
		GED		B3LYP
C-H	1.10	0.075(3)	$l_1$	0.077
Si-H	1.51	0.089	<sup>a</sup>	0.089
C-C	1.53	0.053(2)	$l_2$	0.052
Si-C	1.86-1.87	0.051(2)	$l_3$	0.053
C2...C4	2.54	0.078(14)	$l_4$	0.071
C3...C5	2.60	0.078(14)	$l_4$	0.099
Si...C3	2.80	0.074(11)	$l_5$	0.078
C2...C7	3.10	0.107	<sup>a</sup>	0.107
C2...C5	3.15	0.085(7)	$l_6$	0.083
Si...C4	3.16	0.085(7)	$l_6$	0.077
C3...C7	4.43	0.089(16)	$l_7$	0.092
C4...C7	4.81	0.121	<sup>a</sup>	0.121

<sup>a</sup> Ekki bestað.



**Mynd 7.**  $^{13}\text{C}$  NMR róf af efni **3** við lágan hita. Sýnd er númering C atóma og vensl þeirra við toppa rófsins.

### 3.3. $^{13}\text{C}$ NMR mælingar

Við stofuhita og allt niður undir 141 K sýnir  $^{13}\text{C}$  NMR róf af **3** öll einkenni þess að um hraða umhverfingu eins stólforms yfir í annað sé að ræða vegna þess að fyrir hverja "gerð" C atóma kemur aðeins fram einn toppur á rófinu. Þetta þýðir að umhverfi hvers C atóms virðist (á tímaskala NMR tækisins) óháð því hvort metýl hópurinn er í áslægri eða þverlægri stöðu. Ekki er fyrirfram gefið hvaða toppur stafar frá ómun hvers C atóms. Hliðsjón var höfð af (i)  $^{13}\text{C}$  rófi metylcyclohexans [25] (ii) venjubundnum áhrifum Si á hliðrun aðlægra C atóma [26] og reiknuðum gildum (tafla 3) við þessa ákvörðun. Þegar sýnið er kælt áfram niður í 124 K fara topparnir að breikka mjög og við 118 K klofna þeir í tvennt, allir nema sá sem stafar af C4 atóminu (mynd 4). Klofnun toppanna verður í öllum tilvikum á þann veg að nýr megin toppur myndast ásamt öðrum minni, sem sýnir hliðrun til hægri (lægri ppm gildi). Það bendir til þess að nú liggi fyrir í sýninu blanda tveggja stellinga á þann hátt að önnur þeirra er meginþáttur blöndunnar og jafnvægi þeirra endurspeglar umhverfingu sem er hægfara á tímaskala NMR tækisins þannig að það nær nú að nema hvorn þátt blöndunnar fyrir sig. Umhverfi C4 er mjög svipað í báðum stellingum þannig að toppar þess greinast ekki sundur.

Fyrir metylcyclohexan er þekkt að  $^{13}\text{C}$  NMR toppar áslæga stólformsins hliðrast til hægri (lægri ppm) miðað við tilsvareandi toppa þverlæga stólformsins. Þess vegna er það eðlileg ályktun að tileinka áslægu stólformi **3** minni toppana og þverlæga forminu þá stærri. Þessi ályktun er staðfest enn frekar með niðurstöðu skammtafræðilegra reikninga á hliðrunar-

gildum C atóma beggja stellinga (sjá töflu 3). Nánari úrvinnsla á flatarmáli toppa fyrir C7, C2/C6 og C3/C5 atóm við 110 K leiðir í ljós að meðalhluftfall  $ax : eq$  stellinganna er sem 26(1):74(1). Þetta hlutfall samsvavar  $A$  gildinu 0.23(2) kcal/mól.

### 4. Umræða

Markmið rannsóknarinnar var að beita ólíkum aðferðum til að kanna stellingajafnvægi **3** og athuga hvort þær mundu staðfesta áður birtar niðurstöður um neikvætt  $A$  gildi eða hrekja þær á óyggjandi hátt. Niðurstöðurnar eru teknar saman í töflu 4. Samkvæmt GED greiningunni eru mun fleiri sameindir við 298 K í gasham í þverlægu stellingunni en í þeirri áslægu ( $A = 0.45(14)$  kcal/mól).  $A$  gildi sem skammtafræðilegir reikningar okkar, sem að þessari rannsókn stóðum, segja fyrir um liggja á bilinu frá 0.46 (MP2) til 0.60 (B3LYP) kcal/mól og styðja því GED mælinguna þrýðilega. Á sama hátt er niðurstaða  $^{13}\text{C}$  NMR mælinga í lausn við 110 K óyggjandi á þann veg að  $A$  gildið sé jákvætt (0.23(2) kcal/mól). Ályktun okkar er því sú að  $A$  gildi **3** sé eindregið jákvætt enda þótt það sé mun lægra en fyrir **1** og **2**.

Meginmarkmið með þessari rannsókn var að kanna hvort fyrri rannsóknir á stellingajafnvægi **3** stæðust vandlega endurskoðun og í framhaldi þar af að meta hvort tilgátan um að jákvæð H - - H van der Waals hrif væru ráðandi þáttur í stellingajafnvæginu.

Tafla 5 sýnir samanburð afstæðrar orku og stystu H - - H fjarlægðar fyrir hringkerfin **1** til **3**. Ef við berum fyrst saman **1** og **2**, þá lækkar  $\Delta H$  lítilllega milli þeirra á meðan fjarlægðin eykst hlutfallslega meira. Við samanburð á **2** og **3** eykst fjarlægðin lítilllega en  $\Delta H$  snarlækkar. Þetta þýðir að ekki er hægt að sjá neina marktæka fylgni milli H - - H fjarlægðar og  $\Delta H$ . Ekki er hægt að útiloka að H - - H van der Waals aðdráttarkraftar séu til staðar í áslægri stellingu **3** en þeir geta ekki verið ráðandi afl í stellingajafnvægi sameindarinnar. Spurningunni um raunverulega meginorsök fyrir hinum mikla mun í  $\Delta H_{(ax-eq)}$  milli efna **2** og **3** er hins vegar enn ósvarað og bíður frekar rannsókna á þessum og hliðstæðum efnunum, rannsókna sem þegar eru hafnar. Í framhaldi af þessari rannsókn voru stellingajafnvægi 1-silabutans og 2-silabutans rannsökuð með GED mælingum og skammtafræðilegum reikningum [31] og fyrirhugað er að víkka þessar rannsóknir enn út með því að smíða  $\text{CF}_3$  hliðstæður efnis **3** og 2-silabutans þar sem Si- $\text{CF}_3$  kemur í stað Si- $\text{CH}_3$  og kanna stellingajafnvægi

**Tafla 3.**  $^{13}\text{C}$  NMR hliðrunargildi fyrir **3** í  $\text{CDCl}_3$  lausn við 293 K og í 1:1:3 lausn af  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHFCl}_2$  og  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  við 110 K. Reiknuð gildi eru gefin innan sviga.

	T/K	$\delta/\text{ppm}$			
		C2(6)	C3(5)	C4	C7
<b>3</b>	293	11.73	24.82	29.93	-5.62
<b>3</b> (eq)	110	11.92 (13.02)	25.79 (26.17)	29.81 (29.68)	-4.32 (-2.99)
<b>3</b> (ax)	110	10.71 (11.99)	24.04 (24.84)	29.81 (29.56)	-7.31 (-5.45)

**Tafla 4.** Niðurstöður á stellingajafnvægi fyrir **1**, **2** og **3**.

Hringur	Aðferð	Hlutdeild þverlægs forms	A (kcal/mól)	Heimild
<b>1</b>	NMR (157 K)	95%	1.80(2)	[27]
	ab initio (298 K)	97%	2.05	[27]
<b>2</b>	NMR (188 K)	92%	1.45(1)	[28]
	ab initio (298 K)	96%	1.90	[29]
<b>3</b>	NMR (298 K)	36%	-0.34	[9]
	MM2 (298 K)	45%	-0.13	[11]
	NMR (110 K)	74(1)%	0.23(2)	[30]
	GED (298 K)	68(7)%	0.45(14)	[30]
	HF (298 K)	71%	0.52	[30]
	MP2 (298 K)	68%	0.46	[30]
	B3LYP (298 K)	73%	0.60	[30]

**Tafla 5.** Óbindandi H - - H fjarlægð í áslægri stellingu hringkerfa **1** til **3** stellingu og  $\Delta H$  milli stellinga hvorrar sameindar.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Stysta H - - H fjarlægð / Å	2.38	2.69	2.87
$\Delta H_{(ax-eq)}$ / kcal/mól	2.39	2.12	0.40

þeirra. Ef til vill verður sú saga sögð síðar á þessum vettvangi.

## 5. Niðurlag

Titli þessarar greinar – *metyl hópur í vanda* – var ætlað að beina athygli lesandans að stöðu methylhóps á silacyclohexani, efni **3**. Hvernig líður honum best og hvernig er hægt að fá hann til að tjá sig um hagi sína? Áður höfðu aðrir hópar vísindamanna sett sig í samband við þennan metyl hóp. Hafði hann gefið þeim rétt svör við spurningum þeirra eða hafði hann misskilið aðferðir þeirra og þess vegna gefið villandi svör? Þá er greininni ætlað að sýna lesandanum hvaða aðferðum þarf að beita til að knýja á um svör við

svo – að því er virðast kann – viðalíttilli spurningu. Jafnframt er leitt í ljós að svörin sem fást við framsettri spurningu leiða ekki til endanlegrar niðurstöðu heldur kemur í ljós að fleiri spurningum þarf að svara með því að víkka út svið rannsóknarinnar.

## Þakkarorð

Höfundur vill hér með koma á framfæri þakkætti til samstarfsaðila fyrir þátt þeirra við rannsóknirnar: Próf. Heinz Oberhammer í Tübingen fyrir GED greiningar, Sigríðar Jónsdóttur fyrir NMR mælingar, Pálmars Inga Guðnasonar fyrir efnasmíðar og margvíslega hjálp við tölvuúrvinnslu og próf.



Ágústs Kvaran fyrir gagnlegar umræður og hjálp við eðlisefnafræðileg álitamál. Þá sá Eberhard Matern í Karlsruhe um reikninga á  $^{13}\text{C}$  NMR hliðrunargildum. Höfundur þakkar einnig DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) sem veitti honum styrk til rannsóknardvalar við háskólann í Tübingen haustið 2000.

**Summary** A conformational analysis of 1-methyl-1-silacyclohexane **3** is reported and the methods used are briefly described. Gas Electron Diffraction experiment (GED) results in 68(7)% equatorial conformer at 298 K. Theoretical calculations predict 68 to 73% equatorial conformer. From  $^{13}\text{C}$  NMR measurements at low temperatures the equatorial preference at 110 K is found to be 74(1)%. These results manifest an equatorial preference for **3** contrary to former reports. It is shown that attractive H - H van der Waals interactions are not of major importance in the conformational behaviour of **3** as has been claimed in the past.

#### Heimildir

- [1] H. Sachse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **23** (1890) 1363.
- [2] H. Sachse, *Z. Phys. Chem.* **10** (1892) 203.
- [3] D.A. Dixon and A. Komornicki, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5630.
- [4] C.H. Bushweller, J.W. O'Neil, and H.S. Bilkofsky, *Tetrahedron* **27** (1971) 3065.
- [5] D. Casarini, L. Lunazzi, and A. Mazzanti, *Tetrahedron* **54** (1998) 13181.
- [6] D. Casarini, L. Lunazzi, and A. Mazzanti, *J. Org. Chem.* **63** (1998) 9125.
- [7] S. Winstein and N.J. Holness, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 5562.
- [8] C.H. Bushweller, in "Stereochemistry of Cyclohexane and Substituted Cyclohexanes. Substituent A Values", ed. E. Juaristi, New York, 1995.
- [9] R. Carleer and M.J.O. Anteunis, *Org. Magn. Reson.* **12** (1979) 673.
- [10] R.J. Ouellette, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2421.
- [11] M.R. Frierson, M.R. Iman, V.B. Zalkow, and N.L. Allinger, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 5248.
- [12] I. Arnason and E. Matern, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **544** (2001) 61.
- [13] H. Booth, in "Applications of  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy to the Conformational Analyses of Cyclic Compounds", ed. Emsly, Feeney, and Sutcliffe, Oxford, 1969.
- [14] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, 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, 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, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, *GAUSSIAN 98* (Revision A.6), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [15] K. Hedberg, ed. A. I. Hargittai and M. Hargittai, VCH Publishers, New York, (1988) 347.
- [16] K. Eichkorn, O. Treutler, H.G. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240** (1995) 283.
- [17] K. Eichkorn, O. Treutler, H.G. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995) 652.
- [18] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, and R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **97** (1997) 119.
- [19] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162** (1989) 165.
- [20] F. Haase and R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **14** (1993) 907.
- [21] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 2571.
- [22] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 5829.
- [23] I. Arnason and H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **598** (2001) 245.
- [24] W.G. Hamilton, *Acta Cryst.* **18** (1965) 502.
- [25] A.E. Aliev and K.D.M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6369.
- [26] E.T. Seidl, R.S. Grev, and H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 3643.
- [27] K.B. Wiberg, J.D. Hammer, H. Castejon, W.F. Bailey, E.L. DeLeon, and R.M. Jarret, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 2085.
- [28] K.G. Penman, W. Kitching, and W. Adcock, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 5390.
- [29] S.G. Cho, O.K. Rim, and Y.-S. Kim, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **364** (1996) 59.
- [30] I. Arnason, A. Kvaran, S. Jonsdóttir, P.I. Gudnason, and H. Oberhammer, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 3827.
- [31] I. Arnason and H. Oberhammer, *J. Phys. Chem.* **107** (2003) 243.

**Um höfundinn:** Ingvar H. Árnason er dósent í ólífrænni efnafræði við Háskóla Íslands.

Raunvísindastofnun Háskólans  
Dunhaga 3, IS-107 Reykjavík  
ingvara@raunvis.hi.is

Ritrynd grein, móttekin: 12. febrúar 2003