

*Работа посвящена юбилею
Латвийского института органического синтеза*

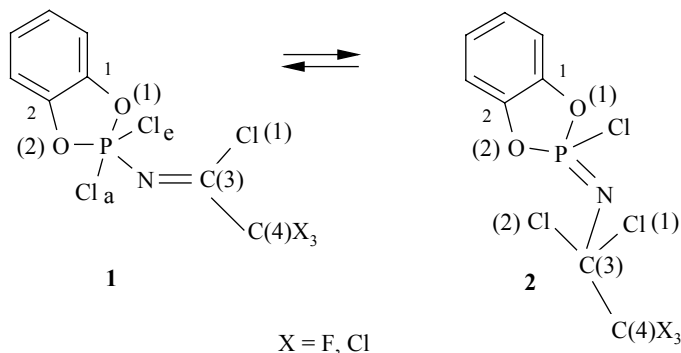
В. П. Фешин, Г. Б. Сойфер^а

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОЙ
ИЗОМЕРИИ P(V) – P(IV) В ХЛОРФОСФОРНЫХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ**

Методом RHF/6-31G* выполнены расчеты изомерных хлорфосфорных гетероциклических молекул $C_6H_4O_2PCl_2N=CClCX_3$ и $C_6H_4O_2PCl=NCCl_2CX_3$ (X = F и Cl) с полной оптимизацией их геометрии. Сделан вывод о характере хлоротропного превращения этих изомеров, содержащих атомы фосфора с координационными числами V и IV. Оценена относительная энергетическая стабильность изомерных молекулярных структур при разных X.

Ключевые слова: хлорфосфорные гетероциклические соединения, неэмпирические квантово-химические расчеты, строение изомерных форм, хлоротропное превращение.

Методом ЯМР ^{31}P в растворах хлорфосфорных гетероциклических соединений ряда бензодиоксафосфола **1** и **2** с X = F и Cl обнаружено существование хлоротропной таутомерии, приводящей к изменению координационного числа атома фосфора P(V) и P(IV) [1].



Изомерное превращение с миграцией атома Cl между атомами P и C в триаде PNC установлено также методом ЯКР ^{35}Cl в кристаллическом состоянии этих изомеров с X = Cl [2].

Целью настоящей работы является выяснение геометрических особенностей изомеров **1** и **2**, определение характера их хлоротропного превращения, а также установление относительной стабильности изомерных форм **1** и **2** изолированных молекул по сравнению со стабильностью соединений в растворе и твердой фазе. Для этого нами выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты таких молекул ограниченным методом Хартри–Фока RHF/6-31G* по программе GAUSSIAN 94W [3] с полной оптимизацией их геометрии (табл. 1–3).

Рассчитанная фосфорановая структура изомера **1** согласуется с экспериментальными данными [1]. Из расчетов следует, что у пентакоординированного атома Р аксиальные связи Р–О(1) и Р–Cl_a длиннее соответствующих экваториальных Р–О(2) и Р–Cl_e (см. табл. 1–3). Отрицательные заряды аксиальных атомов О(1) (–0.786 е) и Cl_a (–0.319 е) заметно больше по абсолютному значению, чем таковые у аналогичных экваториальных атомов О(2) (–0.699 е) и Cl_e (–0.114 е) (значения зарядов этих атомов, как и длины включающих их связей, в изомере **1** при X = F и Cl совпадают). При X = Cl соотношение длин связей Р–Cl_a и Р–Cl_e, а также зарядов аксиального и экваториального атомов хлора в изомере **1** соответствуют соотношению их частот ЯКР ³⁵Cl: 25.804 и 30.590 МГц при 77 К [1, 2], что отвечает существующим представлениям о соотношении между частотой ЯКР ³⁵Cl и ионностью химической связи, в которой участвует атом хлора (см., например, [4]).

Как показывают результаты расчетов (табл. 1–3), свойственная фосфорановой структуре тригонально-бипирамидальная координация связей атома фосфора в изомере **1** выполняется достаточно хорошо: углы между аксиальными и экваториальными связями близки к прямым, а все экваториальные атомы лежат строго в одной плоскости с атомом Р (сумма трех углов между экваториальными связями атома фосфора составляет 360.0°).

Фрагмент N=C(3)Cl(1)C(4) в изомере **1** плоский (сумма углов между связями атома С(3) также равна 360.0°). Судя по малому значению торсионных углов Cl_ePN=C(3) и PN=C(3)Cl(1), а также близкому к 180° торсионному углу PN=C(3)C(4), этот фрагмент находится практически в одной плоскости с экваториальными связями атома Р. Эти структурные

Т а б л и ц а 1

Основные длины связей (*d*), рассчитанные методом RHF/6-31G*,
изомерных молекул соединений **1** и **2***

Связь	<i>d</i> , Å			
	X = F		X = Cl	
	1	2	1	2
C(1)–C(2)	1.374	1.378	1.374	1.378
C(1)–O(1)	1.351	1.379	1.350	1.379
C(2)–O(2)	1.378	1.380	1.378	1.379
P–O(1)	1.687	1.603	1.688	1.603
P–O(2)	1.607	1.603	1.608	1.603
P–Cl _a	2.116	–	2.116	–
P–Cl _e	2.028	–	2.028	–
P–Cl	–	1.985	–	1.985
P–N	1.669	1.504	1.665	1.502
N–C(3)	1.225	1.379	1.223	1.376
C(3)–Cl(1)	1.733	1.803	1.737	1.807
C(3)–Cl(2)	–	1.798	–	1.801
C(3)–C(4)	1.528	1.545	1.546	1.581

* В табл. 1–3 нумерация атомов соответствует приведенной на схеме.

Таблица 2

Валентные углы (α), рассчитанные методом RHF/6-31G*, изомерных молекул соединений 1 и 2

Угол	α , град.			
	X = F		X = Cl	
	1	2	1	2
O(1)C(1)C(2)	111.0	111.3	111.0	111.4
O(2)C(2)C(1)	110.7	111.3	110.7	111.3
C(1)O(1)P	112.8	110.4	112.8	110.4
C(2)O(2)P	114.5	110.3	114.5	110.3
O(1)PO(2)	90.8	95.9	90.8	95.9
O(1)PCl _e	91.2	–	91.2	–
O(1)PN	88.3	119.9	88.4	119.9
O(1)PCl	–	104.8	–	104.7
Cl _a PO(2)	88.1	–	88.1	–
Cl _a PCl _e	92.7	–	92.7	–
Cl _a PN	89.0	–	89.0	–
O(2)PCl _e	117.0	–	116.8	–
O(2)PN	120.5	120.1	120.4	120.1
O(2)PCl	–	105.4	–	105.3
Cl _e PN	122.5	–	122.8	–
ClPN	–	108.8	–	108.9
PNC(3)	138.8	137.3	140.0	138.4
NC(3)C(4)	120.1	108.2	120.8	108.6
NC(3)Cl(1)	126.9	113.5	124.9	112.7
C(4)C(3)Cl(1)	113.0	107.3	114.3	108.7
NC(3)Cl(2)	–	112.3	–	111.4
C(4)C(3)Cl(2)	–	107.5	–	108.9
Cl(1)C(3)Cl(2)	–	107.7	–	106.5

Таблица 3

Торсионные углы (τ) и полные энергии (E)*, рассчитанные методом RHF/6-31G*, изомерных молекул соединений 1 и 2

Угол	τ , град.			
	X = F		X = Cl	
	1	2	1	2
O(1)C(1)C(2)O(2)	–0.4	0.0	–0.4	0.0
PO(1)C(1)C(2)	3.5	–5.6	3.4	–5.4
PO(2)C(2)C(1)	–3.0	5.6	–2.9	5.4
O(1)PNC(3)	–88.4	–64.6	–88.3	–65.4
O(2)PNC(3)	–178.3	53.5	–178.2	54.3
Cl _a PNC(3)	94.6	–	94.6	–
Cl _e PNC(3)	2.0	–	2.1	–
ClPN(3)	–	174.9	–	174.1
PNC(3)C(4)	178.6	169.0	178.6	167.0
PNC(3)Cl(1)	–1.7	50.0	–1.8	46.5
PNC(3)Cl(2)	–	–72.4	–	–73.1

* $-E$, а.е.: 2526.947982 (1, X = F), 2526.961084 (2, X = F), 3607.033835 (1, X = Cl), 3607.041064 (2, X = Cl).

особенности изомера **1**, по-видимому, играют определенную роль при миграции атома хлора в хлоротропном превращении изомеров **1** и **2**.

В обоих изомерах пятичленный гетероцикл C(1)O(1)PO(2)C(2) практически плоский (сумма его внутренних углов близка к 540°). Характер небольшого отклонения от планарности виден из приведенных в таблице двугранных углов в цикле (это отклонение в изомере **2** несколько больше, чем в **1**). Заметим, что в изомере **2** длины двух связей P–O становятся одинаковыми, также как и связи C–O. При переходе от изомера **1** к изомеру **2** происходит существенная трансформация молекулярного строения, связанная с изменением координационного числа атома фосфора и пространственного расположения азотсодержащего фрагмента PNC(3). Так, в изомерах **1** и **2** кардинально различаются двугранные углы Cl_ePNC(3) и Cl_aPNC(3), а также межатомные связи фрагмента PNC(3)C(4) (табл. 1–3), что вызвано перемещением атома Cl от атома P к атому C(3) и разной гибридизацией последнего в этих изомерах.

Наиболее вероятной при хлоротропном превращении изомера **1** в изомер **2** представляется миграция аксиального атома хлора. Это предположение подтверждается тем, что аксиальная связь P–Cl_a более длинная и, следовательно, менее прочная, чем экваториальная. К тому же аксиальный атом хлора обладает большим отрицательным зарядом, чем экваториальный (см. выше), и в молекуле он находится ближе к положительно заряженному (+0.244 e) атому C(3) чем экваториальный: рассчитанные расстояния составляют Cl_a...C(3) 3.455 и Cl_e...C(3) 3.813 Å. В итоге, взаимодействие аксиального атома хлора с атомом C(3) оказывается значительно сильнее, чем экваториального, что и приводит к связыванию атомов Cl_a и C(3). Образовавшаяся в результате такого связывания молекулярная конфигурация изомера **2** подтверждает сделанный вывод о характере хлоротропного превращения. Так, в молекуле происходит заметное сближение атомов O(2) и C(3), расстояние между которыми, согласно расчету, сокращается от 4.048 (в изомере **1**) до 3.512 Å (в изомере **2**) при одновременном уменьшении двугранного угла O(2)PNC(3) от ~180 до 54° (см. табл. 1–3). Эти изменения молекулярной геометрии при переходе от изомера **1** к изомеру **2** являются следствием контакта между атомами Cl_a и C(3) с образованием второй связи C(3)–Cl (см. схему). При этом в структуре изомера **2** связи C(3)–Cl(1) и C(3)–Cl(2) находятся по разные стороны плоскости PNC(3), поскольку двугранные углы PNC(3)Cl(1) и PNC(3)Cl(2) имеют противоположные знаки (табл. 1–3).

Отдельный интерес представляет вопрос об относительной стабильности изомеров **1** и **2**. По данным спектров ЯМР ³¹P, эти изомеры (как при X = F, так и при X = Cl) в растворах находятся в равновесии благодаря миграции атома хлора в триаде PNC, однако доля того или иного изомера зависит от растворителя [1]. Так, содержание изомеров **1** и **2** (при X = Cl), растворенных в CH₂Cl₂, составляет 75 и 25%, а в менее полярном растворителе CCl₄, соответственно, 28 и 72%, т. е. соотношение становится обратным. В соединениях **1** и **2** (при X = F) положение равновесия резко смещается в сторону увеличения доли изомера **2** до 84 в CH₂Cl₂ и 97% в CCl₄ [1]. В целом для растворов можно отметить тенденцию к большей стабильности изомера **2** со структурой фосфазосоединения.

В кристалле, согласно спектрам ЯКР ³⁵Cl, соединение с X = F

существует только в виде изомера **2**, тогда как в случае $X = Cl$ эта форма становится метастабильной. Для соединения с $X = Cl$ в твердом состоянии более предпочтительной является фосфорановая структура **1** [2]. Здесь, по-видимому, сказывается то, что определяющим для стабилизации изомерной формы в конденсированной фазе вещества может быть его агрегатное состояние, роль которого отмечалась во влиянии, например, на конформационную стабильность некоторых соединений [5–7].

Устойчивость изомерных форм изолированных молекул в настоящей работе определялась по значениям полных энергий, полученных из неэмпирических квантово-химических расчетов. В результате последних установлено, что более стабильными в исследованных соединениях с $X = F$ и $X = Cl$ являются изомеры формы **2** (фосфазосоединения). Строение изомеров в форме **2** оказалось для свободного состояния молекул энергетически более выгодным по сравнению с формой **1** на 34.4 и 19.0 кДж/моль при $X = F$ и $X = Cl$ соответственно (см. табл. 1–3). Наличие у молекул с $X = F$ значительно большей разности энергий двух изомеров объясняет, почему для этих молекул форма **2** наблюдается в кристалле как единственная [2], а в растворе как преобладающая форма независимо от полярности растворителя [1].

Таким образом, изучение методом квантовой химии хлоротропного превращения в рассмотренных хлорфосфорных соединениях позволило установить характер миграции атома хлора в молекуле и стабильность ее изомеров при изменении координационного числа атома фосфора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. И. Бойко, Л. И. Самарай, Н. В. Мельниченко, В. В. Пироженко, А. Д. Гордеев, Г. Б. Сойфер, *ЖОХ*, **66**, 1715 (1996).
2. А. Д. Гордеев, Г. Б. Сойфер, В. И. Бойко, Э. С. Козлов, *ЖОХ*, **67**, 516 (1997).
3. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *GAUSSIAN 94, Revision E.3*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
4. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, *Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии*, Химия, Ленинград, 1972.
5. J. P. Dutasta, J. B. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 747 (1975).
6. J. R. Durig, J. B. Robb, II, T. R. Honeycutt, F. F. D. Daeyaert, W. A. Herrebout, B. J. van der Veken, *J. Mol. Struct.*, **348**, 213 (1995).
7. G. A. Guirgis, X. Zhu, S. Bell, J. R. Durig, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 363 (2001).

Институт технической химии
УрО РАН, Пермь 614013
e-mail: cheminst@mpm.ru

Поступило 18.08.2006

^aПермский государственный университет,
Пермь 614990, Россия
e-mail: info@psu.ru