

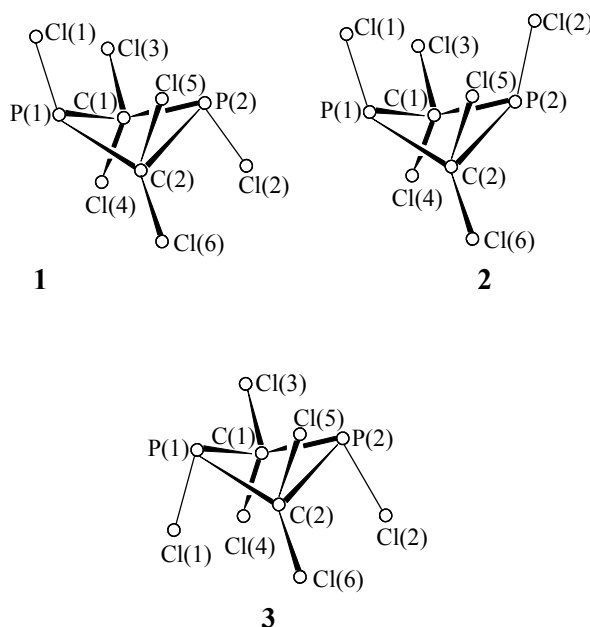
Г. Б. Сойфер, В. П. Фешин^а

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ИЗОМЕРОВ
1,2,2,3,4,4-ГЕКСАХЛОР-1,3-ДИФОСФЕТАНА**

Методом RHF/6-31G* оптимизированы геометрические параметры трех изомеров молекулы (ClP–CCl₂)₂. Установлено, что наиболее стабилен *транс*-изомер, который энергетически выгоднее двух *цис*-изомеров на 7.8 и 14.2 кДж/моль соответственно.

Ключевые слова: 1,2,2,3,4,4-гексахлор-1,3-дифосфетан, *цис*- и *транс*-изомеры, метод RHF/6-31G*, неэмпирические расчеты, строение молекул.

Особенности строения молекул с четырехчленным фосфоруглеродным гетероциклом привлекают внимание исследователей достаточно давно, см., например, [1]. В работе [2] с помощью РСА изучена молекулярная структура кристаллического 1,2,2,3,4,4-гексахлор-1,3-дифосфетана (ClP–CCl₂)₂, в результате чего установлено, что его молекулы в твердом теле существуют в виде *транс*-изомера в противоположность мнению о предпочтительности *цис*-изомера (см. обсуждение в [2]). Поэтому представляло интерес выяснить посредством квантово-химических расчетов, который из изомеров данного дифосфетана энергетически более выгоден, а также структурные особенности его возможных изомеров.



С этой целью нами проведен неэмпирический квантово-химический расчет названной молекулы с полной оптимизацией ее геометрии ограниченным методом Хартри–Фока (RHF) в валентно-расщепленном базисе 6-31G* по программе Gaussian 94W [3] и установлено, что четырехчленный гетероцикл РСРС неплоский с перегибом по линии С...С (такая же непланарность цикла обнаружена методом РСА [2]). Следовательно, возможно существование трех изомеров: одного *транс*- (**1**) и двух *цис*-изомеров (**2** и **3**).

В *транс*-изомере **1** связи Р–Сl находятся по разные стороны непланарного цикла Р₂С₂, а в двух других эти связи расположены со стороны либо вогнутости (*цис*-изомер **2**), либо выпуклости цикла (*цис*-изомер **3**). Согласно расчету, угол перегиба цикла Р₂С₂ по линии С(1)...С(2) в *транс*-форме **1** равен 21.2°, а в *цис*-формах **2** и **3** – 8.6 и 27.8° соответственно. Для сравнения отметим, что у *транс*-изомера в кристалле этот угол перегиба достигает 29.9° [2].

Как видно из рассчитанных энергий *E*-изомеров (см. таблицу), для свободной молекулы наиболее стабилен *транс*-изомер, т. е. тот же, что экспериментально установлен в случае кристалла изучаемого соединения [2]. При этом разности полных энергий изомерных форм свидетельствуют, что *транс*-изомер **1** устойчивее *цис*-изомеров **2** и **3** на 7.8 и 14.2 кДж/моль соответственно. Эти данные согласуются с выводом [2], что в результате димеризации фосфаалкена Cl₂C=PCl образуется в основном *транс*-изомер **1**. Они позволяют полагать также, что другим продуктом димеризации, выход которого составляет ~2% [4], может являться *цис*-изомер **2**.

Сравнение вычисленных длин связей и валентных углов с найденными методом РСА (см. табл. 1–3) указывает на их удовлетворительное согласие, с учетом того, что расчет выполнен для свободной молекулы, а экспериментальная структура относится к кристаллу.

Обращает на себя внимание заметное различие между длинами двух связей Р–Сl в *транс*-изомере: связь Р(1)–Сl(1) длиннее связи Р(2)–Сl(2). Это различие, несколько иное по значению, проявляется и в эксперименте. Также качественно одинаковы различия в рассчитанных и экспериментальных длинах связей Р–С других двух частей димерного цикла в случае *транс*-изомера. Подобная картина наблюдается и для углов СlРС и СРС в разных половинах данного изомера (см. таблицу). Все эти особенности структуры *транс*-изомера обусловлены разной направленностью двух связей Р–Сl в молекуле по отношению к линии перегиба цикла четырехчленного Р₂С₂, что приводит к неравноценности не только самих связей Р–Сl, но и валентных углов при двух атомах фосфора.

Отметим, что в *транс*-изомере **1** двугранный угол Сl(1)Р(1)Р(2)Сl(2), по данным РСА, составляет –179.85° [2], а расчет дает –179.97° (в *цис*-изомерах **2** и **3** этот угол после полной оптимизации их геометрии равен 0°). При этом в *транс*-изомере **1**, согласно расчету, цикл Р₂С₂, а вместе с ним и вся молекула в свободном состоянии, имеет плоскость симметрии, проходящую через атомы Сl(1), Р(1), Р(2), Сl(2). В кристалле, как видно из данных РСА [2], такая симметрия (С_v) отсутствует. Кристаллические эффекты приводят к искажению цикла Р₂С₂, в результате чего нарушается

попарное равенство длин связей P–C и углов C1PC в каждой из половин димерной структуры **1** (табл. 1, 2).

Если в *транс*-изомере имеется отчетливое различие в длинах двух связей P–Cl и вызванная этим неравноценность половин четырехчленного цикла, то в *цис*-изомерах наблюдается полная тождественность двух частей димера. Последнее означает наличие у молекулы симметрии C_{2v} , т. е. кроме плоскости симметрии, присущей свободному *транс*-изомеру, *цис*-изомер обладает еще одной плоскостью симметрии и поворотной осью симметрии второго порядка.

Соответственно распределяются и заряды q на атомах: в *транс*-изомере заряды на атомах хлора двух связей P–Cl различны (как и на атомах фосфора, хотя в значительно меньшей степени), тогда как в каждом из *цис*-изомеров эти заряды одинаковы (табл. 3). Естественно, как в *транс*-, так и в *цис*-изомерах неэквивалентными остаются связи C–Cl, находящиеся по разные стороны непланарного цикла P_2C_2 , что проявляется в различиях их длин и зарядов на соответствующих атомах хлора (табл. 1 и 3). Как видно отношения зарядов на атомах хлора связей C–Cl и длин последних с разных сторон цикла в *цис*-изомерах **2** и **3** зависят от положения связей P–Cl по отношению к перегибу цикла P_2C_2 : более короткие связи C–Cl находятся с той же стороны цикла, что и связи P–Cl. В *транс*-изомере различия в длинах связей C–Cl значительно меньше.

В целом в результате квантово-химического исследования конформаций свободной молекулы $(ClP-CCl_2)_2$ установлена наибольшая стабильность ее *транс*-изомера, которая по данным работы [2] проявляется и в твердом теле. Побочным продуктом димеризации фосфаалкена $Cl_2C=PCl$ [4], по-видимому, является *цис*-изомер **2**.

Т а б л и ц а 1

Длины связей (d) *транс*- (**1**) и *цис*-изомеров (**2** и **3**) молекулы $(ClP-CCl_2)_2$, рассчитанные методом RHF/6-31G*, и *транс*-изомера, по данным PCA [2], и энергии молекул ($-E$)*

Связь	$d, \text{Å}$			
	PCA (1)	1	2	3
P(1)–Cl(1)	2.032	2.048	2.042	2.027
P(2)–Cl(2)	2.013	2.033	2.042	2.027
P(1)–C(1), P(1)–C(2)	1.911, 1.890	1.915	1.912	1.906
P(2)–C(1), P(2)–C(2)	1.876, 1.879	1.889	1.912	1.906
C(1)–Cl(3), C(2)–Cl(5)	~1.761	1.767	1.755	1.779
C(1)–Cl(4), C(2)–Cl(6)	~1.770	1.774	1.790	1.761

* Энергия молекулы, $-E$, а. е.: 3514.03628 (**1**); 3514.029672 (**2**); 3514.027235 (**3**).

Т а б л и ц а 2

Валентные углы (α) *транс*- (1) и *цис*-изомеров (2 и 3) молекулы (CIP-CCl₂)₂, рассчитанные методом RHF/6-31G*, и *транс*-изомера 1, по данным PCA [2]

Угол	α , град.			
	PCA (1)	1	2	3
Cl(1)P(1)C(1)	100.1	102.2	102.7	106.8
Cl(1)P(1)C(2)	100.6	102.2	102.7	106.8
Cl(2)P(2)C(1)	105.3	107.4	102.7	106.9
Cl(2)P(2)C(2)	105.5	107.4	102.7	106.9
Cl(3)C(1)P(1)		117.2	117.8	111.1
Cl(3)C(1)P(2)		112.1	117.8	111.1
Cl(4)C(1)P(1)		107.0	106.7	116.9
Cl(4)C(1)P(2)		117.5	106.7	116.9
Cl(3)C(1)Cl(4)		109.2	109.2	109.4
Cl(5)C(2)P(1)		117.2	117.8	111.1
Cl(5)C(2)P(2)		112.1	117.8	111.1
Cl(6)C(2)P(1)		107.0	106.7	116.9
Cl(6)C(2)P(2)		117.5	106.7	116.9
Cl(5)C(2)Cl(6)		109.2	109.2	109.4
C(1)P(1)C(2)	81.3	82.0	81.9	82.7
C(1)P(2)C(2)	82.5	83.4	81.9	82.7
P(1)C(1)P(2)	93.4	93.3	97.5	90.3
P(1)C(2)P(2)	94.0	93.3	97.5	90.3

Т а б л и ц а 3

Заряды на атомах (q) *транс*- (1) и *цис*-изомеров (2 и 3) молекулы (CIP-CCl₂)₂, рассчитанные методом RHF/6-31G*

Атом	q , e		
	1	2	3
P(1)	+0.760	+0.777	+0.742
P(2)	+0.763	+0.777	+0.742
Cl(1)	-0.226	-0.224	-0.199
Cl(2)	-0.213	-0.224	-0.199
C(1), C(2)	-0.658	-0.664	-0.653
Cl(3), Cl(5)	+0.055	+0.075	+0.033
Cl(4), Cl(6)	+0.061	+0.037	+0.077

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Н. Чернега, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, Е. А. Мельничук, Н. Г. Фещенко, *Журн. структур. химии*, **31**, № 1, 177 (1990).
2. А. Н. Чернега, Г. Н. Койдан, А. П. Марченко, *Журн. структур. химии*, **33**, № 5, 155 (1992).
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, Y. P. 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. И. Ф. Луценко, З. С. Новикова, А. А. Прищенко, А. А. Борисенко, А. В. Громов, *Химия и применение фосфорорганических соединений*, Наука, Ленинград, 1987, 223.

*Пермский государственный университет,
Пермь 614600, Россия
e-mail: info@psu.ru*

Поступило в редакцию 25.05.2001

^a*Институт технической химии
УрО РАН, Пермь 614600
e-mail: cheminst@tpm.ru*
