

Академия наук СССР

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 541.27:541.57:541.621:546.18

ИВАНОВ ЮРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

**СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И  
КОНФОРМАЦИИ ФОСФОРАЗОТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ И  
МОЛЕКУЛЯРНОМЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

Специальность 02.00.01 — неорганическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1989

Работа выполнена в ордена Ленина Институте  
общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук  
**И. А. Розанов**; кандидат химических наук **Д. А. Му-  
рашов**.

Официальные оппоненты: доктор химических  
наук **А. А. Левин**; кандидат химических наук  
**А. А. Варнек**.

Ведущая организация — химический факультет  
Московского государственного университета им.  
М. В. Ломоносова.

Защита диссертации состоится \_\_\_\_\_

1989 г. в 10 часов на заседании Специализиро-  
ванного совета К 002.37.01 в Институте общей и не-  
органической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Адрес: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский про-  
спект, 31, ИОНХ АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН  
БЕН АН СССР.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1989 г.

*Ученый секретарь  
Специализированного совета  
К 002.37.01  
кандидат химических наук*

**И. Ф. АЛЕНЧИКОВА**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Современная химия фосфоразотных соединений охватывает исключительно разнообразные и многочисленные классы производных со связью P-N: от чисто неорганических нитридов фосфора и амидов фосфорных кислот до органосодержащих фосфазосульфонилов, -карбацилов и -фосфонилов, от мономерных фосфазенов до их полимерных форм, включая циклофосфазены и циклофосфазаны.

Многообразие известных типов производных и их свойств связано со специфической природой связи P-N, некоторые аспекты строения которой, имеющие фундаментальное значение (валентные состояния образующих ее элементов, степень участия d-орбиталей фосфора, характер ароматичности ненасыщенных P,N-циклов и др.) находятся в фокусе теоретических исследований на протяжении длительного времени.

В значительной мере развитие химии фосфоразотных соединений связано с применением теоретических моделей, адекватно отражающих их пространственное строение и электронную структуру, и использованием методов, позволяющих прогнозировать их реакционную способность и пути синтеза соединений с заранее заданными свойствами. Теоретическое исследование фосфоразотных молекулярных систем (равно как и систем с другими элементами III периода) ограничено и трудностями методического характера. В первую очередь, это отсутствие до настоящего времени доступных методов, обеспечивающих необходимую достоверность результатов, недостаточный набор методик и теоретических разработок, позволяющих проводить всестороннее изучение реакционной способности, структуры и конформаций элементоорганических и неорганических соединений. Вместе с тем, накопление значительного экспериментального материала требует теоретического обоснования найденных эмпирических закономерностей и объяснения многих особенностей строения и химического поведения фосфоразотных соединений.

Цель работы. Цель настоящей работы в связи с вышеизложенным состояла в следующем:

- теоретическое исследование механизма наиболее характерных химических реакций: нуклеофильное замещение, катализируемые и мономолекулярные имид-амидные перегруппировки мономерных и циклических P,N-соединений.

- исследование особенностей электронной структуры и конформаций фосфоразотных систем: характера и степени участия  $d$ -орбиталей в связи P-N, основных внутримолекулярных взаимодействий, определяющих энергетику конформационных переходов и геометрию конформеров.

- оценка возможностей полуэмпирических квантовохимических методов в описании основных свойств фосфоразотных соединений и разработка оригинальных подходов в изучении реакционной способности, пространственного строения и конформационной лабильности фосфоразотных систем.

Работа выполнена в соответствии с темой "Разработка методов получения, исследование структуры и физико-химических свойств простых и комплексных соединений переходных и редкоземельных металлов с гетероциклическими, кластерными и оксоанионами" в рамках общесоюзной программы фундаментальных исследований АН СССР.

Научная новизна. В работе впервые проведено теоретическое исследование механизма и энергетики имид-амидных перегруппировок, рассчитано геометрическое и электронное строение переходных состояний реакций, реализующихся моно- и бимолекулярно с участием молекулы катализатора.

Дана интерпретация механизма геминального нуклеофильного замещения в циклофосфазенах, выявлена прелполагавшаяся ранее химическая неэквивалентность цис- и транс-атомов галогена в монозамещенных фосфазенах.

В рамках метода ПШП/2 показана необходимость учета  $d$ -орбиталей фосфора для объяснения структурных особенностей и реакционной способности фосфазенов.

Проведен анализ основных внутримолекулярных взаимодействий, определяющих энергетику конформационных переходов и геометрическое строение отдельных конформеров ряда фосфоразотных соединений.

Разработан автоматизированный алгоритм локализации переходного состояния в химических реакциях.

На основе атом-атомных потенциальных функций разработан метод расчета геометрического строения и энергетических параметров элементоорганических и неорганических соединений, которым впервые проведен расчет сложных бициклических гетероатомных систем.

Практическая ценность. Установленные закономерности протекания перегруппировок, выясненное влияние заместителей при атом-

фосфора на энергетiku реакции, а также исследование особенностей механизма реакции нуклеофильного замещения в фосфазенах создают предпосылки использования этих реакций для направленного синтеза производных на основе фосфазеновых и фосфазановых структур.

Проведенный конформационный анализ фосфоразотных циклических систем позволяет прогнозировать оптимальные структуры полидентатных комплексобразующих агентов.

Предложенная методика локализации переходного состояния может быть использована на базе любого квантовохимического метода для исследования реакционной способности как органических, так и неорганических соединений.

Разработанный метод расчета энергетических и геометрических параметров гетероатомных молекул на основе атом-атомных потенциальных функций может быть использован для расчета таких основных характеристик соединений, как геометрическое строение, энтальпия образования, а также для целей конформационного анализа и колебательной спектроскопии.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ. Результаты исследований докладывались на конференции молодых ученых МГУ (Москва, 1985), VII республиканской конференции молодых ученых-химиков (Таллин, 1987), VI конференции молодых ученых-химиков (Иркутск, 1988), конференции молодых ученых вузов Дальнего Востока "Применение физических и математических методов в исследовании строения вещества" (Владивосток, 1989). Разработанные методики внедрены в МХТИ им. Д.И. Менделеева, Институте химии АН ЭССР, Ивановском ордене Трудового Красного Знамени химико-технологическом институте.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 135 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 11 таблиц. Библиография включает 162 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

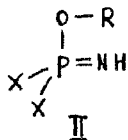
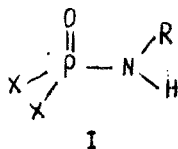
1. Строение и реакционная способность мономерных фосфоразотных соединений

1.1. Литературные данные строения P,N-мономерных молекул

Физико-химические исследования и квантовохимические расчеты ряда фосфоразотных соединений указывают на наличие нескольких типов взаимодействий внутримолекулярного характера в фосфоразотных системах, обусловленных спецификой P,N-связи. Отмечалось также, что учет  $d$ -АО фосфора в рамках неэмпирических расчетов позволяет существенно улучшить воспроизводимость геометрических параметров молекул и выявить ряд интересных и важных для химического связывания взаимодействий с участием  $d$ -орбиталей.

1.2. Особенности строения и конформационного поведения простых фосфазосоединений

Для изучения природы и характеристик одинарной и двойной P,N-связей нами были выбраны мономерные соединения вида:



$\text{X} = \text{H}, \text{Hal}$

$\text{R} = \text{H}, \text{ALK}$

Расчеты проводились методами ППП/2 и МПШ. Зарядовое распределение, получаемое обоими методами, качественно не отличается. Однако введение в ППП/2 расчет  $d$ -АО фосфора увеличивает электронную плотность на этом атоме и дополнительно уплощает систему. Оба метода дают плоскую или значительно уплощенную конфигурацию связей при атоме азота, причем по мере увеличения электроотрицательностей заместителей при фосфоре тенденция к уплощению усиливается, а барьер инверсии азота, как показали расчеты, незначителен.

Расчет барьеров вращения амидной группы по оси связи P-N в структурах I показали их небольшую величину: 10 и 20 кДж/моль при R = H и R = Me соответственно. Парная энергия атомов P и N

потенцирует с барьером вращения амидной группы.

### 1.3. Реакционная способность P,N-мономерных молекул

#### 1.3.1. Метод локализации седловой точки

Предложенная процедура нахождения переходного состояния (ПС) осуществляется с помощью вычислений и полностью автоматизирована. В качестве начального приближения на поверхности потенциальной энергии (ПНЭ) берется средняя точка на пути линейного синхронного градиента (ЛСТ), рис. 1, в которой затем производится оптимизация геометрии в направлениях, ортогональных ЛСТ.

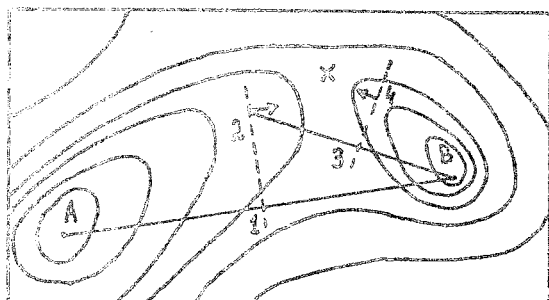
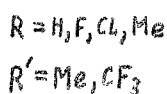
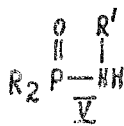
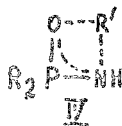


Рис. 1. Схема работы процедуры. А, В - области исходных структур; — ЛСТ; ПС - x; 1, 2, 3, 4 - точки приближения; - - - направления ортогональной оптимизации; → - вектор градиента энергии.

Далее одну из предыдущих точек (А или В) заменяют полученной точкой (2), в зависимости от направления вектора градиента в новой точке. Процедура повторяется до тех пор, пока расстояние между двумя последовательными приближениями на ПНЭ не станет достаточно малы. На рисунке представлены первые два шага ее работы. Для идентификации ПС рассчитывается и диагонализуется гесссиан.

#### 1.3.2. Расчет перегруппировок фосфоразотных мономерных молекул

В химии P,N-производных весьма распространены перегруппировки фосфазен-фосфазанового типа. Последовательные стадии внутримолекулярной реакции могут быть представлены структурами:



Результаты МПШ расчета теплот образования мономерных соединений (кДж/моль) с различными заместителями при атоме фосфора

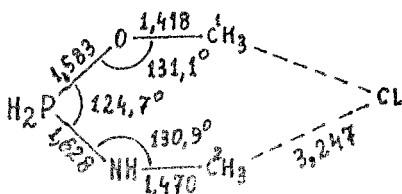
	Me, Me	H, H	H, F	Cl, Cl	F, F
$\Delta H(V)$	-170,4	-32,2	-192,4	-169,4	-478,4
$\Delta H(III)$	-128,5	16,1	-280,1	-275,8	-592,3
$\Delta \Delta H$	41,9	48,3	-877	-106,4	-113,9

позволяют заключить, что переход фосфазеновой формы в фосфазановую энергетически выгоден только для тех случаев, когда электроотрицательность заместителей невелика.

Анализ зарядового распределения и геометрии оптимизированных структур III, IV и V позволяет сделать вывод, во-первых, о полярном характере переходного состояния (разность зарядов метильной группы и остальной части молекулы в ПС составляет почти 1,0 а.е.), а во-вторых, о существовании сопряженной  $\pi$ -системы  $O=P=N$  в IV. Электроотрицательные заместители при атоме фосфора, уменьшая суммарную заселенность его орбиталей, действуют разрыхляюще на связи P-O и P-N в IV, что видно из относительного удлинения этих связей в IV по сравнению с III и V. Соответствующие величины  $\Delta l$  ( $\text{Å} \cdot 10^{-2}$ ), равные разности между  $l(P-N)$  и  $l(P-O)$  в IV и полусуммой соответствующих межатомных расстояний в III и V приведены ниже:

	H	CH <sub>3</sub>	Cl	F
$\Delta l(P-N)$	0,71	0,35	6,65	9,8
$\Delta l(P-O)$	4,65	3,4	5,85	11,3

Известно, что присутствие таких катализаторов, как галогидные алкилы, облегчает протекание фосфазен-фосфазановой перегруппировки, что может быть связано с образованием интермедиата, включающего молекулу катализатора. Действительно, расчет системы подтвердил образование промежуточного комплекса, который имеет коинный характер, как следует из распределения зарядов



$q_{Cl}$	= 0,193
$q_N$	= -0,566
$q_P$	= 0,928
$q_O$	= -0,393
$q_{C2}$	= 0,214
$q_{Cl}$	= -0,091



Внутренняя энергия комплекса на 146,3 кДж/моль выше энергии исходной системы  $\text{H}_2\text{P}(\text{NH})\text{OMe} + \text{MeCl}$ , что обеспечивает возможность его быстрого распада на продукт перегруппировки и молекулу катализатора.

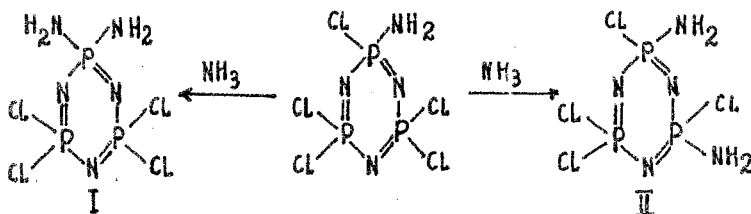
## 2. Реакционная способность фосфоразотных циклических соединений

### 2.1. Обзор реакционной способности циклофосфазенов

Циклические фосфазены, особенно их галогенпроизводные, являются довольно реакционноспособными соединениями. Широкое синтетическое применение получили такие реакции нуклеофильного замещения, как гидролиз, алкоголиз, фенолиз, аминолиз галогенциклофосфазенов и другие. Изучение механизмов некоторых характерных реакций, а также выяснение ряда важных особенностей их протекания важно как для углубления теоретических представлений, так и для направленного синтеза фосфазанпроизводных.

### 2.2. Реакции нуклеофильного замещения

Взаимодействие  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  с аммиаком преимущественно приводит к образованию геминального диаминопроизводного I :



В рамках классических представлений замена одного атома хлора на аминогруппу, обладающую менее выраженным отрицательным индуктивным эффектом, должна приводить к увеличению электронной плотности на атоме фосфора и, следовательно, затруднять его повторную атаку нуклеофильной частицей. В результате атаки нуклеофилом другого атома фосфора должно образовываться негеминальное производное II, что, однако, противоречит эксперименту.

Как следует из результатов квантовохимических ППДН/2 рас-

четов в  $sp^d$ -базисе, положительный заряд на атоме фосфора, при котором произошло замещение хлора аминогруппой ( $P_1$ ) выше, чем при незамещенных атомах ( $P_2$  и  $P_3$ ) и, следовательно выше его электрофильность, что и объясняет геминальный характер замещения хлора. Заряды на атомах фосфора в монозамещенных хлорциклофосфазенах  $N_3P_3Cl_5X$  представлены ниже:

X =	F	OMe	NH <sub>2</sub>	Me
P1	0,447	0,385	0,325	0,275
P2 (P3)	0,261	0,265	0,261	0,260

Кроме того, из величин парных энергий P-Cl видно, что связь P1-Cl-гем наиболее слабая по сравнению с другими связями P-Cl. Анализ орбитальных заселенностей аминозамещенного циклофосфазена показал, что аминогруппа является более слабым  $\pi$ -донором по сравнению с хлором, и увеличение заряда на замещенном атоме фосфора обусловлено уменьшением донорной способности заместителя по  $\pi$ -связи.

В случае, если нуклеофильный агент представляет собой пространственно развитую группу, геминальное замещение затруднено стерически, и реакция может приводить к образованию негеминального цис- или транс-изомера (рис. 1).

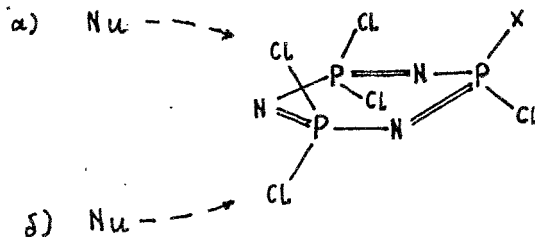


Рис. 1. Возможные направления нуклеофильной атаки:

а) цис-замещение; б) транс-замещение.

Nu-нуклеофильная частица, X - заместитель (см. текст).

Экспериментальными исследованиями ранее было показано, что в подобных случаях реакции аминолитиза гексахлорциклотрифосфазена чаще всего приводят к негеминальному транс-изомеру  $N_3P_3Cl_4(NR_2)_2$ . Интерпретацию этого явления предложил Шоу, назвав его цис-эффектом. Последний состоит в том, что аминогруппа способна передо-

вать свои электроны предпочтительно негеминальному цис-атому Cl, увеличивая его отрицательный заряд и пассивируя тем самым это направление атаки атома фосфора нуклеофилом. С целью проверки данного предположения нами были проведены расчеты ряда монозамещенных циклофосфазенов  $N_3P_3Cl_5X$  ( $X = F, OMe, NH_2, Me, Ph$ ) методом ШДП/2 в различных базисах (таблица 1).

Таблица 1.

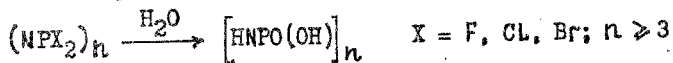
Результаты ШДП/2-расчетов зарядов на атомах Cl (а.е.) ряда циклофосфазенов  $N_3P_3Cl_5X$  в различных базисах

базис	sp		spd		spd'(opt)	
	цис	транс	цис	транс	цис	транс
F	-0,214	-0,216	-0,024	-0,028	-0,019	-0,022
OMe	-0,225	-0,223	-0,037	-0,035	-0,088	-0,036
NH <sub>2</sub>	-0,227	-0,227	-0,036	-0,036	-0,056	-0,040
Me	-0,231	-0,234	-0,039	-0,037	-0,070	-0,043
Ph	-0,235	-0,238	-0,050	-0,047		

Проявление цис-эффекта наблюдается только в случае использования spd'-базиса с оптимальным учетом d-орбиталей. Суть методики оптимального учета d-АО состоит в том, что орбитальная зависимость выбирается исходя из критерия минимума полной энергии молекулы. Это позволяет учитывать зависимость радиальной части d-орбиталей фосфора от заместителей.

### 2.3. Перегруппировки продуктов гидролиза галогенциклофосфазенов

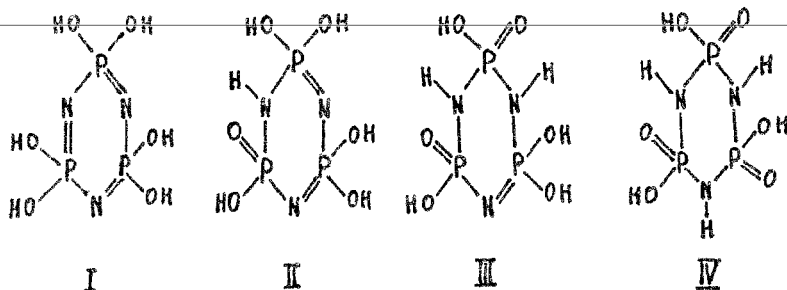
С целью выявления стереохимических особенностей протекания реакций гидролиза:



был проведен сравнительный анализ геометрического и электронного строения продуктов и интермедиатов гидролиза галогенциклотрифосфазенов, содержащих фрагменты как фосфазенового, так и фосфазанового типа.

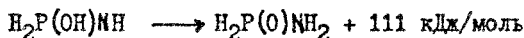
Расчеты в приближении ШДП/2 согласуются с экспериментально обнаруженной аддитивностью геометрических свойств фосфазено-

ных и фосфазановых фрагментов в структурах I - IV :



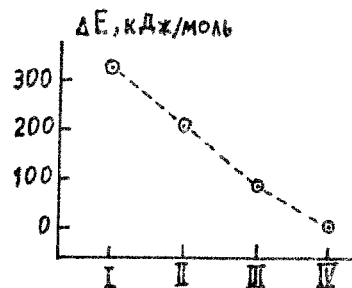
Среднее значение угла  $\text{NPN}$  фосфазанового фрагмента составляет  $104^\circ$ , а фосфазенового -  $116^\circ$ . Тенденция к сохранению индивидуальности фосфазановых и фосфазеновых атомов азота и фосфора в перечисленных соединениях наблюдается также и в распределении атомных зарядов.

Относительное изменение полной энергии в ряду  $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$  отражает энергетику последовательного перехода триметафосфимовой кислоты от фосфазеновой к фосфазановой форме. Величина выигрыша в энергии на отдельной стадии перегруппировки находится в хорошем согласии с расчетным энергетическим выигрышем реакции:



Изменения базиса в рамках ППП/2, а также расчет аналогичных реакций с переносом протона в приближении МПП указывают на энергетическую выгодность описанной перегруппировки, которая вместе с высокой подвижностью кислотного протона объясняет ее самопроизвольность.

Таким образом, проведенный анализ строения продуктов гидролиза  $(\text{NPCl}_2)_3$  указывает на характеристичность свойств фосфазановых и фосфазановых фрагментов в структурах смешанного типа и аддитивность энергетики перегруппировки циклических оксифосфазановых производных.



### 3. Методы моделирования геометрического и электронного строения P,N-циклов

#### 3.1. Вопросы выбора приближений и параметризации полумпирических методов

Описываются характерные особенности полумпирических квантовохимических методов. Анализируются возможности параметризации методов различных уровней приближения для расчета основных состояний молекул.

#### 3.2. Силовые поля метода атом-атомных потенциальных функций

Рассматриваются способы представления основных типов внутримолекулярных взаимодействий в рамках методов молекулярной механики. Дается оценка наиболее распространенных потенциальных функций, используемых в качестве компонентов силовых полей.

#### 3.3. Применимость методов ПЦДП/2 и МЦДП в расчетах структурных параметров P,N-соединений

Результаты проведенных нами расчетов с оптимизацией геометрии ряда P,N-циклических и ациклических соединений фосфазеновой и фосфазановой структуры указывают на предпочтительность МЦДП для описания геометрии систем. Сравнительные возможности МЦДП и ПЦДП/2 видны из расчета геометрических параметров триамидофосфата  $OP(NH_2)_3$ :

параметр Å, град	ПЦДП/2, sp-базис	ПЦДП/2, spd-базис	ПЦДП/2, spd'(opt)	МЦДП	эксп.
P-N	1,95	1,77	1,69	1,641	1,66
P-O	2,11	1,65	1,56	1,499	1,51
N-H	1,07	1,07	1,05	0,990	1,03
$\angle OPN$	120,0	115,3	114,1	113,2	112,8

Метод МЦДП несколько завышает длину циклической связи P-N, в то время как в ациклических соединениях напротив характерно ее занижение. Наиболее существенное завышение P-N связи наблюдается для димера  $(MeNPF_3)_2$ , которое может быть связано с недостаточным учетом в рамках метода возрастающей роли d-орбиталей атома фос-

фора в образовании химической связи по мере увеличения электро-  
негазационных свойств его заместителей.

### 3.4. Молекулярномеханический метод расчета геометрических и энергетических характеристик гетероатомных молекул

Дано подробное описание оригинального метода, разработанного для расчета геометрического строения, энтальпий образования элементоорганических и неорганических соединений элементов второго и третьего периодов, находящихся в различных валентных состояниях, а также для использования в целях конформационного анализа и колебательной спектроскопии.

Особенностью данного подхода является отсутствие двухатомных параметров, характерных для многих моделей силового поля молекул, что позволило ввести единую систему эмпирических параметров и значительно сократить их общее число. Метод предусматривает учет электростатического взаимодействия в приближении точечных зарядов. Заряды на атомах рассчитываются методом выравнивания электроотрицательностей вдоль связей с использованием шкалы электроотрицательностей по Полингу. Коэффициент выравнивания подбирается исходя из результатов квантовохимических расчетов ряда молекул. Выражение для функционала энергии (1) предложенного метода не включает торсионного напряжения ввиду его не вполне определенного физического смысла, а также с целью упрощения параметризации.

$$U = U_c + U_k + U_a + U_n \quad (1)$$

$U_c$  - потенциал взаимодействия точечных зарядов;

$U_k$  - потенциал взаимодействия ковалентно связанных атомов;

$U_a$  - потенциал напряжения валентных углов;

$U_n$  - потенциал невалентного взаимодействия.

Его отсутствие, в некоторой степени, может быть скомпенсировано потенциалом невалентного взаимодействия (2), имеющим вид степенной функции.

$$U_n = A \cdot R^{-B} \quad (2)$$

$R$  - межатомное расстояние;  $A$ ,  $B$  - параметры.

Взаимодействие связанных атомов описывается потенциалом Леннард-Джонса (3), обладающим определенными преимуществами перед традиционно используемым в этом случае параболическим.

$$U_k = \frac{E_0 n}{n-m} \left( \frac{m}{n} \left( \frac{R_0}{R} \right)^n - \left( \frac{R_0}{R} \right)^m \right) \quad (3)$$

$R_0$  - равновесное межатомное расстояние;  
 $E_0$  - энергия связи при  $R = R_0$ ;  
 $n, m$  - параметры ( $n > m$ ).

Метод позволяет рассчитывать молекулярные системы с дробным порядком химических связей, а также ароматические системы.

Параметризация силового поля метода проводилась по экспериментальным данным геометрического строения и энтальпий образования 57 неорганических и органических соединений, содержащих атомы следующих элементов: H, C, N, O, F, Si, P, S, Cl. Среднее отклонение по энтальпиям образования составило 29,7 кДж/моль (7,1 ккал/моль), для длин связей и валентных углов - соответственно 0,015 Å и 1,68 град. Отказ от системы двухцентровой параметризации позволяет достаточно просто, по сравнению с другими методами молекулярной механики, сводить в расчет также атомы других элементов. Метод ориентирован прежде всего на соединения ковалентного характера. Для расчета соединений с водородными связями, ионных и координационных необходимо дополнение силового поля потенциалами, учитывающими конкретную специфику молекулярной системы.

#### 4. Строение и конформации фосфоразотных циклических молекул

Конформационные расчеты молекулярных систем средней сложности (триметафосфимовая кислота и ее трианион) проводились с использованием квантовохимического метода МПШ. Однако продуктивность методов квантовой химии по мере увеличения сложности объекта резко снижается. В связи с этим для расчетов би- и макроциклических фосфазасоединений был привлечен описанный ранее метод атом-атомных потенциальных функций.

##### 4.1. Триокситриоксациклотрифосфазан и его трианион

При оптимизации геометрии цис-триокситриоксациклотрифосфазана (триметафосфимовой кислоты) в предположении  $C_{3v}$ -симмет-

рин молекулы фосфазановое кольцо принимает слабо выраженную кривлидную форму. Выход фосфорных фрагментов из плоскости  $МММ$  составляет  $169,09^\circ$  ( $\varphi$ ), атом водорода  $ОН$ -группы при этом имеет цис-ориентацию по отношению к фосфорильному атому кислорода (рис. 2). Перегиб  $P(O)ОН$ -фрагментов в противоположную сторону плоскости  $МММ$  при условии сохранения  $C_{3v}$ -симметрии не приводит к образованию стабильного конформера (рис. 3). Это может быть связано с отталкивающим взаимодействием электростатического характера фосфорильных атомов кислорода между собой и с ближайшими атомами азота.

Энергия перехода структуры I в плоское состояние составляет  $\sim 7$  кДж/моль, как видно из рисунка 3, что свидетельствует о высокой конформационной подвижности фосфазанового кольца. Вместе с тем, такие геометрические параметры найденных конформеров триметафосфимовой кислоты как длины связей и величины валентных углов имеют близкие значения.

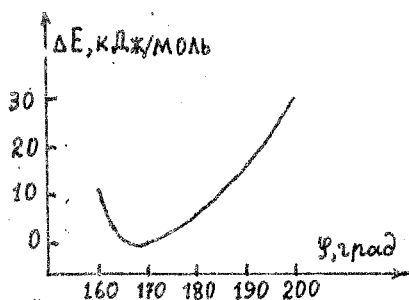


Рис. 3. Зависимость полной энергии триметафосфимовой кислоты  $C_{3v}$ -симметрии от угла перегиба  $\varphi$  (рис. 2, структ. I).

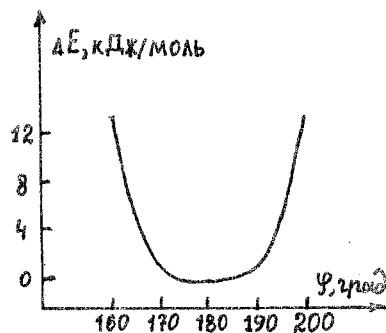


Рис. 4. Зависимость полной энергии трианиона триметафосфимовой кислоты от угла перегиба по линии  $N - - N$ .

Таблица 2.

Относительная внутренняя энергия (кДж/моль) конформеров триметафосфимовой кислоты (по рис. 2).

Структура	I	II	III	IV
$\Delta E$	12,13	31,25	7,28	0



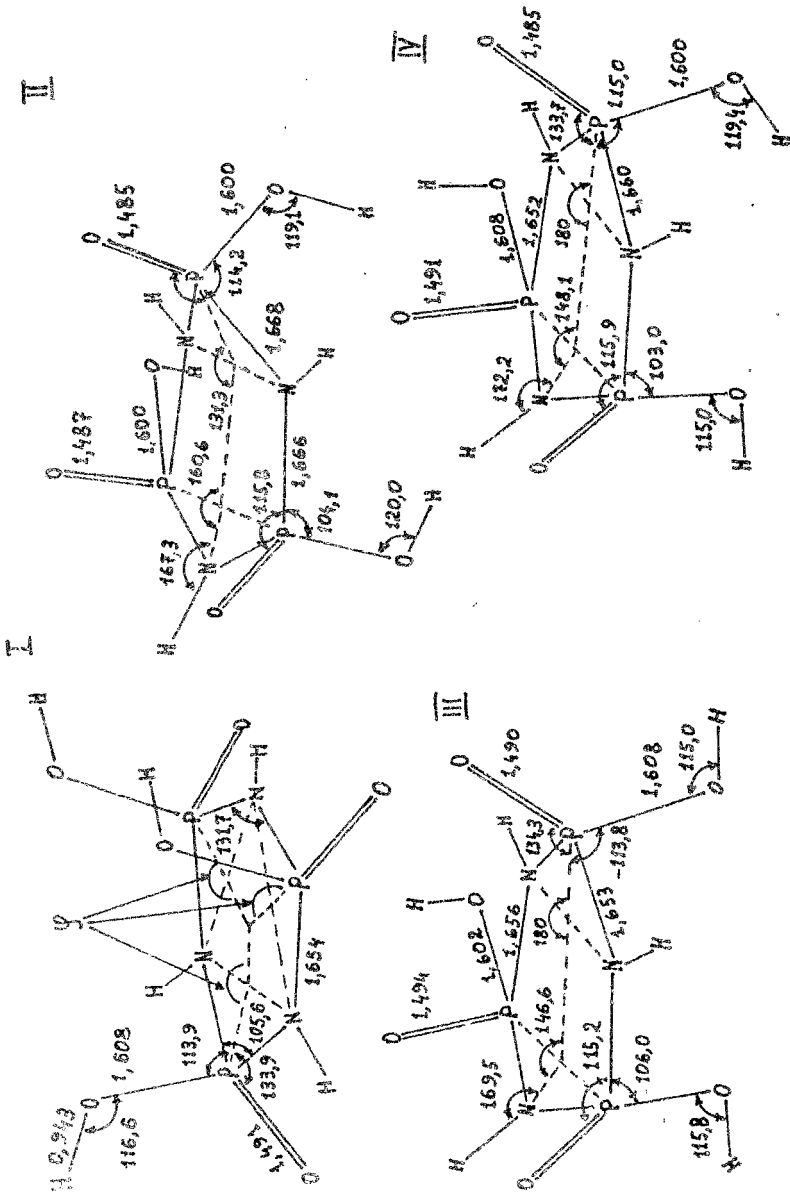


Рис. 2. Оптимальные конформации триметафосфорной кислоты

Из относительной внутренней энергии конформеров (табл. 2) видно, что наиболее устойчивой является структура IV. Выигрыш в энергии может быть объяснен электростатическим притяжением ближнего кислотного протона гидроксигруппы к отрицательно заряженным атомам азота.

Депротонирование триметафосфимовой кислоты, согласно расчетам, приводит к выравниванию связей фосфор-кислород с образованием  $\pi$ -систем в рамках фрагментов  $O=P=O$  и повышению общей симметрии молекулы. Фосфазановый цикл в трианионе также сохраняет высокую конформационную подвижность (рис. 4).

Таким образом, данные расчетов дают возможность сделать вывод о высокой конформационной подвижности фосфазанового кольца, относительной жесткости фосфорного узла в фосфазановых фрагментах (по сравнению с более лабильными РНР углами), а также о незначительном различии в энергосодержании конформеров триметафосфимовой кислоты.

#### 4.2. Ненасыщенные фосфоразотные циклические системы

Октахлорциклотетрафосфазен. В рамках разработанного метода атом-атомных потенциальных функций на примере молекулы октахлорциклотетрафосфазена, были проанализированы основные внутримолекулярные взаимодействия, определяющие конформационные свойства фосфазеновых систем. Конформационные переходы были представлены изменением углов  $\varphi_1 - \varphi_4$  (рис. 5), определяющих выход атомов азота из плоскости, образованной атомами фосфора. Такой прием, позволяет проследить изменения энергетике системы в процессе одновременного выхода атомов азота из плоскости (переход плоской конформации в "корону"). Электростатическая энергия в ходе конформационного движения изменяется крайне незначительно ( $\Delta E = 3$  кДж/моль). Энергия невалентного взаимодействия определяется взаимным отталкиванием ближайших несвязанных атомов. Кривая, описывающая ее изменение имеет локальный минимум в области  $\varphi = 160^\circ$ , который, однако, не совпадает с минимумом энергии напряжения валентных углов, приходящимся на значение  $\varphi = 140^\circ$ , и определяющим устойчивую геометрию конформера. Тем не менее,

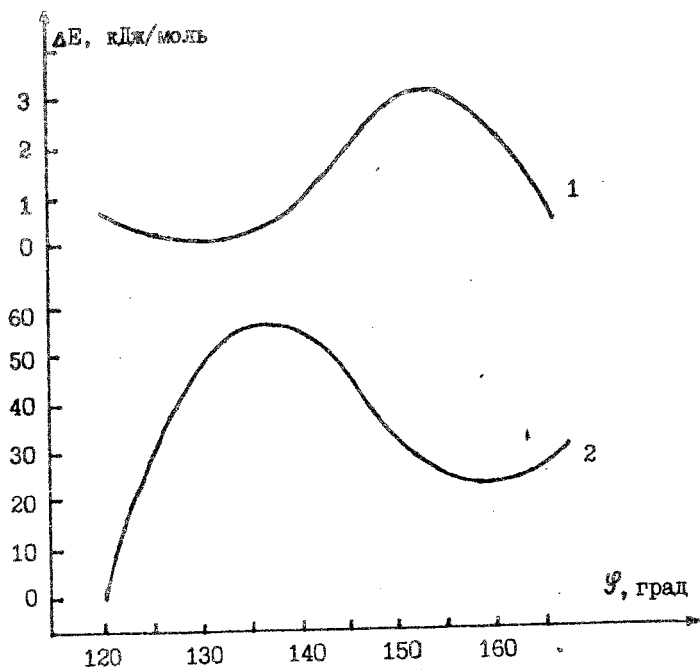
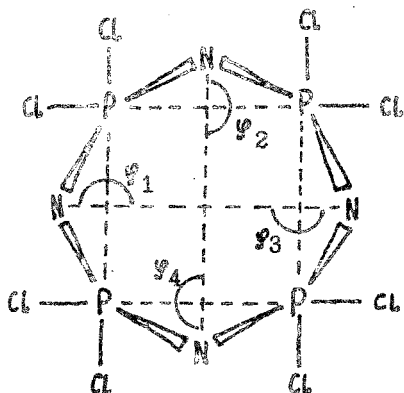


Рис. 5. Зависимость электростатической энергии (1) и энергии невалентного взаимодействия (2) молекулы  $(\text{NPCl}_2)_4$  от угла перегиба  $\varphi$  ( $\varphi = \varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_4$ )

можно заключить об основном вкладе невалентных сил в энергетику конформационных переходов, так как по мере увеличения размера цикла они могут осуществляться с незначительными деформациями валентных углов.

Замещенные циклотрифосфазены. Определенный интерес как комплексообразующие агенты представляют соединения, имеющие расположенные в цис-положении заместители с карбоксильными группами (рис. 6). Так как наиболее полно комплексообразующие свойства подобных систем могут проявляться при определенной ориентации карбоксильных групп, одной из задач конформационных расчетов являлось выяснение оптимальных положений фрагментов молекул относительно осей P-O, O-C и C-C. Разработанный метод молекулярной механики, использующий концепцию выравнивания электроотрицательностей, позволяет проследить влияние заместителя X на зарядовое распределение (табл. 3). Можно видеть, что оно нивелируется уже через три связи и не оказывает влияния на карбоксильные группы. Вращение карбоксильных групп вокруг оси C-C практически свободное (барьер вращения составил  $\sim 6$  кДж/моль), а энергетика движения остальных фрагментов вокруг осей O-C и P-O обнаруживает изобращенную на рис. 6 ориентацию замещающих групп, благоприятствующую комплексообразованию.

Бициклопроизводные. Одним из интересующих аспектов конформационного поведения бициклических систем (рис. 7) являлось выяснение оптимальных конформаций с различным расположением фосфазеновых колец друг относительно друга. Расчет энергетики вращения одного фосфазенового цикла вокруг связи C-O для пара-производного показал, что оптимальный угол разворота колец составляет  $110^\circ$ , если за нулевое значение принято расположение, показанное на рисунке. Минимум электростатической энергии приходится на значение  $100^\circ$ , однако, как и в предыдущих случаях ее доля незначительна. Несмотря на довольно близкое расположение соседних атомов хлора обоих фосфазеновых циклов в полностью свернутой конформации (согласно расчетам  $3,856 \text{ \AA}$ ), их ожидаемое взаимодействие оказывается недостаточным для образования конформера с "зацепленными" в шахматном порядке атомами хлора, так как соответствующий потенциальный минимум при угле разворота  $30^\circ$  имеет глубину всего 3 кДж/моль. Минимум потенциальной энергии мета-производного соответствует развороту на  $85^\circ$  одного фосфазенового кольца вокруг оси C-O (отсчет от положения, указанного на рисунке), причем его глубина составляет 55 кДж/моль, что достаточно для образования

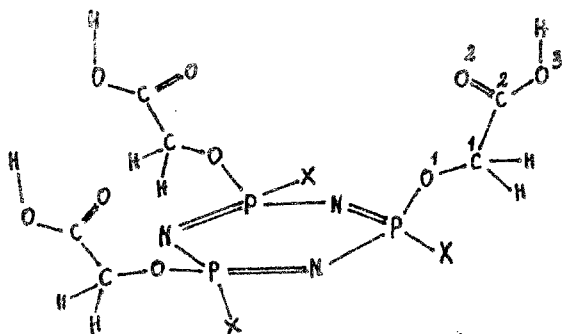


Рис. 6. Оптимальная конформация цис-замещенных циклотри-фосфазенов (X = F, Cl)

Таблица 3.

Атомные заряды бокового фрагмента (по рис. 6).

	X	P	O1	C1	C2	O2	O3
F	-0,371	0,729	-0,377	0,038	0,257	-0,176	-0,359
Cl	-0,163	0,596	-0,400	0,035	0,257	-0,176	-0,359

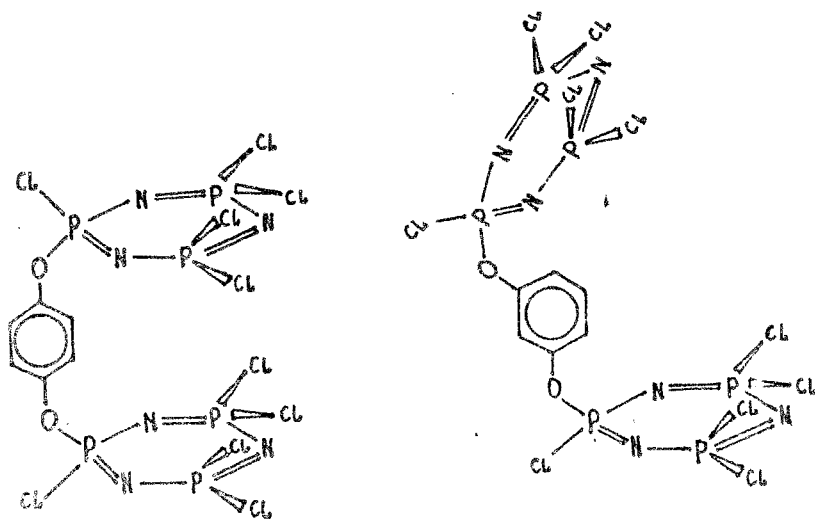


Рис. 7. Бициклические производные фосфазенов.

устойчивого конформера. Расчет энергетике вращения фрагментов вокруг осей Р-О показан для обоих изомеров предпочтительности расположения плоскостей бензольного и фосфазенового циклов под прямым углом.

Характер поверхности потенциальной энергии пара-бицикло-производного в области "заслоненной" конформации (рис. 7), представляющей принципиальный интерес в процессе комплекссообразования, позволяет сделать вывод о ее устойчивости.

## В В О Д Ы

1. Проведено исследование механизма и основных закономерностей протекания перегруппировок фосфазен-фосфазанового типа. Выявлена зависимость энергетике реакции от электроотрицательности заместителей при атоме фосфора, в переходном состоянии реакции, реализующейся по мономолекулярному механизму, показано наличие трехцентровой П-электронной системы. Каталитическая роль галоидных алкилов связана с образованием ионного промежуточного комплекса.
2. Анализ перегруппировки продуктов гидролиза  $(NPCl_2)_3$  в фосфазановую форму указывает на характеричность свойств фосфазановых и фосфазановых фрагментов в структурах смешанного типа и аддитивность энергетике перегруппировки полимерных оксифосфазенов.
3. Интерпретированы механизмы геминального замещения и негеминального транс-замещения галогена в циклофосфазенах в реакциях с нуклеофильными агентами. С использованием методики оптимального учета  $d$ -орбиталей обнаружен цис-эффект, предполагавшийся ранее для обоснования механизма транс-замещения.
4. На примере триметафосфимовой кислоты и ее трианиона показана высокая конформационная подвижность шестичленного фосфазанового цикла, незначительность изменения основных структурных параметров молекулярных фрагментов в ходе конформационного движения, а также установлено небольшое различие в энергосодержании конформеров триметафосфимовой кислоты.
5. На основе анализа основных внутримолекулярных взаимодействий в би- и макроциклических соединениях фосфазанового типа показана незначительная доля участия электростатических взаимодействий в общем энергетическом балансе и определяющая роль невалентных сил в образовании конформеров.

6. Анализ возможности применения методов ПИДП/2 и МПДП для расчета фосфоразотных систем, проведенный на ряде циклических и мономерных молекул фосфазеновой и фосфазановой структуры, показал удовлетворительную воспроизводимость МПДП основных геометрических параметров. В рамках метода ПИДП/2 для описания природы Р, N-связи и электронных эффектов показана необходимость учета  $d$ -АО фосфора.
7. Разработан и реализован простой, полностью автоматизированный метод ортогональных минимизаций для нахождения переходного состояния при квантовохимических расчетах элементарных стадий химических реакций.
8. Предложен метод и разработана программа расчета геометрических и энергетических характеристик гетероатомных молекул с элементами II и III периодов на основе атом-атомных потенциальных функций с использованием одноцентровых параметров.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Иванов Ю.В. Квантовохимический расчет геометрического и электронного строения Mg-порфина и его аквакомплексов с оптимизацией показателей базисных  $3d$ -АО. - Сборник конференции молодых ученых химического факультета МГУ 25-28 января 1985 г. - т.2, ч.2, с.263-266. Деп. ВИНТИ № 8374-В от 05.12.1985.
2. Иванов Ю.В. Алгоритм локализации переходного состояния в расчетах химических реакций. - Тез. докл., VII Республиканская конференция молодых ученых-химиков. Таллин, 1987. - ч.2, с.54-55.
3. Иванов Ю.В., Бабин Ю.В. Квантовохимическое изучение нуклеофильного замещения в циклофосфазенах. - Тез. докл., VII Республиканская конференция молодых ученых-химиков. Таллин, 1987. - ч.2, с.75-76.
4. Охота Б.В., Иванов Ю.В., Моисеев В.И., Мурашов Д.А. Исследование методами ЭЭС и квантовой химии электронного строения 1,3- и 1,4-диоксibenзолов с фосфазеновыми заместителями. - Тез. докл., VI конференция молодых ученых-химиков. Иркутск, 1988. - с.84.