

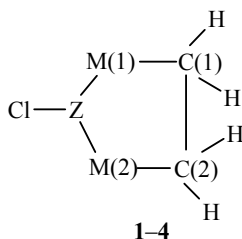
В. П. Фешин, Е. В. Фешина, Л. И. Жижина

**ЭЛЕКТРОННОЕ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ
ПЯТИЧЛЕННЫХ КИСЛОРОД- ИЛИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА И МЫШЬЯКА
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

Выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты пятичленных гетероциклических молекул, содержащих атомы O или S, а также P или As в цикле, методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) с полной оптимизацией их геометрии. Изучено их электронное и пространственное строение, особенности взаимного влияния атомов в молекулах.

Ключевые слова: пятичленные кислород- или серосодержащие циклические соединения фосфора и мышьяка, квантово-химические расчеты, электронное и пространственное строение.

Для кислородсодержащих соединений **1** и **2** частоты ЯКР ^{35}Cl при 77 К значительно ниже, чем для соответствующих серосодержащих аналогов **3** и **4** (табл. 1) [1, 2], что указывает на более высокие электронные плотности в атомах Cl в **1** и **2**. Это объяснено тем, что атом серы менее способен к p_π - σ -сопряжению, чем атом кислорода [2]. Мы полагаем, что такое соотношение частот ЯКР и электронных плотностей для этих кислород- и серосодержащих соединений обусловлено поляризацией связей Z–Cl под действием заряда атома S или O непосредственно через поле, как и в других соединениях, содержащих нелинейную трехатомную группировку Y–Z–M или Y–Z=M (см., например, [3–6]). Отрицательный заряд на атомах кислорода в молекулах **1** и **2** должен быть значительно больше, чем на атомах серы в молекулах **3** и **4**, что и должно приводить к наблюдаемому соотношению электронных плотностей в атомах Cl и частот ЯКР для этих соединений.



1 Z = P, M(1) = M(2) = O; **2** Z = As, M(1) = M(2) = O; **3** Z = P, M(1) = M(2) = S;
4 Z = As, M(1) = M(2) = S

Для изучения электронного и пространственного строения молекул соединений **1–4**, взаимного влияния атомов в них нами выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты этих молекул методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) с полной оптимизацией их геометрии по программе GAUSSIAN 94W [7]. Начало системы координат выбрано в месте расположения ядра атома Cl. Ее ось z направлена вдоль связи Cl–Z.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные (ν_s) частоты ЯКР ^{35}Cl соединений 1–4 при 77 К и вычисленные (ν_b) в рамках методов RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d)

Соединение	ν_s , МГц	ν_b , МГц (RHF)	ν_b , МГц (MP2)
1	19.858 [1]	19.957	20.876
2	20.676 [2]	20.737	21.522
3	24.807 [1]	25.684	25.807
4	21.701 [2]	24.739	24.882

Основные геометрические параметры молекул 1–4 получены в результате оптимизации их геометрии методами RHF/6-31G(d) (табл. 2), и MP2/6-31G(d) (табл. 3). Как видно, эти параметры, полученные методами различного уровня, различаются незначительно, так же, как заряды на атомах (табл. 4) и заселенности валентных p -орбиталей атомов Cl и их составляющих (табл. 5). Согласно результатам оптимизации геометрии молекул 1–4, все они имеют аналогичное строение.

Т а б л и ц а 2

Длины связей (d), валентные (α) и торсионные (β) углы в молекулах соединений 1–4, рассчитанные методом RHF/6-31G(d)

Соединение	Связь	d , Å	Угол	α , град	Угол	β , град
1	Cl–P	2.107	Cl–P–O(1)	100.32	Cl–P–O(1)–C(1)	–75.44
	P–O(1)	1.612	Cl–P–O(2)	100.23	Cl–P–O(2)–C(2)	86.30
	P–O(2)	1.612	P–O(1)–C(1)	112.50	P–O(1)–C(1)–C(2)	–27.66
	O(1)–C(1)	1.421	P–O(2)–C(2)	114.46	P–O(2)–C(2)–C(1)	0.93
	O(2)–C(2)	1.422	O(1)–C(1)–C(2)	105.66	O(1)–C(1)–C(2)–O(2)	16.04
	C(1)–C(2)	1.539	O(2)–C(2)–C(1)	106.37		
2	Cl–As	2.219	Cl–As–O(1)	99.31	Cl–As–O(1)–C(1)	–75.56
	As–O(1)	1.744	Cl–As–O(2)	98.41	Cl–As–O(2)–C(2)	96.28
	As–O(2)	1.746	As–O(1)–C(1)	111.02	As–O(1)–C(1)–C(2)	–34.89
	O(1)–C(1)	1.416	As–O(2)–C(2)	113.36	As–O(2)–C(2)–C(1)	–15.52
	O(2)–C(2)	1.418	O(1)–C(1)–C(2)	106.54	O(1)–C(1)–C(2)–O(2)	31.54
	C(1)–C(2)	1.531	O(2)–C(2)–C(1)	107.65		
3	Cl–P	2.096	Cl–P–S(1)	102.52	Cl–P–S(1)–C(1)	–72.68
	P–S(1)	2.097	Cl–P–S(2)	102.72	Cl–P–S(2)–C(2)	93.08
	P–S(2)	2.111	P–S(1)–C(1)	96.86	P–S(1)–C(1)–C(2)	–50.40
	S(1)–C(1)	1.824	P–S(2)–C(2)	101.11	P–S(2)–C(2)–C(1)	–18.63
	S(2)–C(2)	1.837	S(1)–C(1)–C(2)	110.05	S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	46.95
	C(1)–C(2)	1.522	S(2)–C(2)–C(1)	111.85		
4	Cl–As	2.219	Cl–As–S(1)	99.69	Cl–As–S(1)–C(1)	–71.05
	As–S(1)	2.209	Cl–As–S(2)	99.81	Cl–As–S(2)–C(2)	92.98
	As–S(2)	2.222	As–S(1)–C(1)	96.32	As–S(1)–C(1)–C(2)	–51.90
	S(1)–C(1)	1.826	As–S(2)–C(2)	100.50	As–S(2)–C(2)–C(1)	–23.34
	S(2)–C(2)	1.836	S(1)–C(1)–C(2)	110.80	S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	52.51
	C(1)–C(2)	1.521	S(2)–C(2)–C(1)	112.63		

Т а б л и ц а 3

Длины связей (d), валентные (α) и торсионные (β) углы в молекулах соединений 1–4, рассчитанные методом MP2/6-31G(d)

Соединение	Связь	d , Å	Угол	α , град	Угол	β , град
1	Cl–P	2.107	Cl–P–O(1)	100.89	Cl–P–O(1)–C(1)	–72.74
	P–O(1)	1.649	Cl–P–O(2)	100.55	Cl–P–O(2)–C(2)	91.98
	P–O(2)	1.649	P–O(1)–C(1)	108.97	P–O(1)–C(1)–C(2)	–37.94
	O(1)–C(1)	1.450	P–O(2)–C(2)	112.35	P–O(2)–C(2)–C(1)	–10.65
	O(2)–C(2)	1.451	O(1)–C(1)–C(2)	105.01	O(1)–C(1)–C(2)–O(2)	29.86
	C(1)–C(2)	1.539	O(2)–C(2)–C(1)	106.34		
2	Cl–As	2.225	Cl–As–O(1)	100.00	Cl–As–O(1)–C(1)	–73.22
	As–O(1)	1.784	Cl–As–O(2)	98.36	Cl–As–O(2)–C(2)	98.35
	As–O(2)	1.787	As–O(1)–C(1)	107.57	As–O(1)–C(1)–C(2)	–41.09
	O(1)–C(1)	1.447	As–O(2)–C(2)	110.57	As–O(2)–C(2)–C(1)	–20.89
	O(2)–C(2)	1.448	O(1)–C(1)–C(2)	106.32	O(1)–C(1)–C(2)–O(2)	39.91
	C(1)–C(2)	1.523	O(2)–C(2)–C(1)	107.87		
3	Cl–P	2.104	Cl–P–S(1)	102.52	Cl–P–S(1)–C(1)	–71.53
	P–S(1)	2.097	Cl–P–S(2)	102.83	Cl–P–S(2)–C(2)	92.97
	P–S(2)	2.113	P–S(1)–C(1)	95.66	P–S(1)–C(1)–C(2)	–53.05
	S(1)–C(1)	1.822	P–S(2)–C(2)	100.49	P–S(2)–C(2)–C(1)	–20.13
	S(2)–C(2)	1.834	S(1)–C(1)–C(2)	109.49	S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	50.03
	C(1)–C(2)	1.518	S(2)–C(2)–C(1)	111.28		
4	Cl–As	2.227	Cl–As–S(1)	99.50	Cl–As–S(1)–C(1)	–69.84
	As–S(1)	2.216	Cl–As–S(2)	99.44	Cl–As–S(2)–C(2)	93.16
	As–S(2)	2.230	As–S(1)–C(1)	94.99	As–S(1)–C(1)–C(2)	–54.31
	S(1)–C(1)	1.825	As–S(2)–C(2)	99.50	As–S(2)–C(2)–C(1)	–25.39
	S(2)–C(2)	1.834	S(1)–C(1)–C(2)	110.16	S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	56.15
	C(1)–C(2)	1.517	S(2)–C(2)–C(1)	112.29		

Т а б л и ц а 4

Заряды (q) на атомах Cl, C, Z (P, As) и M (O, S) в молекулах соединений 1–4, рассчитанные методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d)

Метод	Соединение	q , e					
		Cl	Z	M(1)	M(2)	C(1)	C(2)
RHF	1	–0.386	1.081	–0.704	–0.713	–0.058	–0.026
	2	–0.320	1.097	–0.738	–0.751	–0.045	–0.004
	3	–0.284	0.382	–0.015	–0.033	–0.507	–0.470
	4	–0.274	0.265	0.037	0.026	0.498	–0.474
MP2	1	–0.373	1.102	–0.719	–0.736	–0.073	–0.015
	2	–0.314	1.094	–0.740	–0.755	–0.055	–0.002
	3	–0.288	0.383	–0.010	–0.028	–0.510	–0.496
	4	–0.278	0.268	0.039	0.029	–0.500	–0.473

Заселенности валентных *p*-орбиталей атомов Cl (ΣNp), их 3*p*- и 4*p*-составляющих в молекулах соединений **1–4**, оцененные в рамках методов RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d)

Соединение	Орбиталь	Np_x, e	Np_y, e	Np_z, e	Np_x, e	Np_y, e	Np_z, e
		RHF			MP2		
1	3 <i>p</i>	1.270	1.269	1.055	1.273	1.271	1.048
	4 <i>p</i>	0.692	0.692	0.427	0.689	0.688	0.424
	ΣNp	1.962	1.961	1.482	1.962	1.959	1.472
2	3 <i>p</i>	1.264	1.268	1.043	1.269	1.265	1.036
	4 <i>p</i>	0.685	0.689	0.418	0.682	0.683	0.418
	ΣNp	1.949	1.957	1.461	1.951	1.948	1.454
3	3 <i>p</i>	1.281	1.287	1.008	1.281	1.286	1.006
	4 <i>p</i>	0.680	0.677	0.382	0.681	0.678	0.387
	ΣNp	1.961	1.964	1.390	1.962	1.964	1.393
4	3 <i>p</i>	1.273	1.278	1.010	1.272	1.278	1.008
	4 <i>p</i>	0.681	0.678	0.396	0.681	0.679	0.400
	ΣNp	1.954	1.954	1.406	1.953	1.957	1.408

Сумма углов у атома Р несколько больше, чем у атома As. У атома Р в молекулах соединения **1** она составляет $\sim 295^\circ$, а в соединении **3** – $\sim 302^\circ$, тогда как у атома As в соединении **2** – $\sim 289^\circ$, а в соединении **4** – $\sim 293^\circ$. Атомы Р и As имеют пирамидальное электронное строение. Двугранные углы ClZM(1)C(1) во всех изученных молекулах близки по величине, так же, как и ClZM(2)C(2).

Углы ClZO(1)C(1) оптимальны для поляризации связей Cl–Z под действием неподеленных пар электронов атома O(1) непосредственно через поле, но не для p_π – σ -сопряжения. Последнее просто невозможно при такой геометрии молекул. Углы ClZO(2)C(2) несколько менее благоприятны для такой поляризации (см., например, [8]).

Можно полагать, что закономерности изменения электронной плотности в атоме Cl, длин связей Z–Cl и т. д. при изменении ориентации неподеленных электронных пар атома S относительно связи Z–Cl в группировке Cl–Z–S будут такими же, как в случае атома O в группировке Cl–Z–O [8]. Поэтому изложенное выше для кислородсодержащих молекул справедливо и для серосодержащих аналогов.

Как и следовало ожидать, отрицательные заряды на атомах O в молекулах соединений **1** и **2** значительно выше, чем на атоме S в соединении **3**. В молекуле соединения **4** атом S имеет небольшой положительный заряд (табл. 4). В соответствии с неиндукционным влиянием атома M на атом Y в группировках Y–Z–M и Y–Z=M (см., например, [3–6]) значительный отрицательный заряд на атоме O (M = O) приводит к увеличению электронной плотности атома Cl (Y = Cl) и уменьшению ее на атоме P (Z = P) в молекуле соединения **1** и As (Z = As) в молекуле соединения **2** по сравнению с молекулами соединений **3** и **4** соответственно (табл. 4). Отрицательный заряд на атоме O в молекуле соединения **2** несколько выше, чем в молекуле соединения **1**.

В соответствии с указанной закономерностью при прочих равных условиях это должно приводить к более высокой электронной плотности атома Cl и более низкой частоте ЯКР ^{35}Cl молекулы соединения **2**. Однако в действительности отрицательный заряд на атоме Cl в этой молекуле несколько ниже, чем в молекуле соединения **1**, а ее экспериментальная и вычисленная частоты ЯКР ^{35}Cl выше. Это обусловлено тем, что поляризация связи Y–Z в группировке Y–Z–M зависит не только от заряда атома M, но и обратно пропорциональна квадрату расстояния между этим зарядом и электронным облаком связи Y–Z (см., например, [3, 9]). Поскольку объем атома As больше, чем атома P, то и это расстояние для молекулы соединения **2** больше, чем для молекулы соединения **1**, что и приводит к наблюдаемому соотношению электронных плотностей атомов Cl и частот ЯКР ^{35}Cl молекул соединений **1** и **2**. Соотношение зарядов на атомах M и Cl в молекулах соединений **3** и **4** соответствует указанной выше закономерности (табл. 4).

Ранее (см., например, [3, 10, 11]) нами получено удовлетворительное соответствие между экспериментальными частотами ЯКР ^{35}Cl и вычисленными по уравнению (1) [12].

$$\nu = (e^2 Q q_{\text{ат}} / 2h) [-N_z + (N_x + N_y) / 2] (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (1)$$

с заселенностями (N) $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атомов Cl, найденными при проведении неэмпирических квантово-химических расчетов органических и элементоорганических молекул различными методами. Это соответствие позволяет более глубоко интерпретировать экспериментальные спектры ЯКР ^{35}Cl .

Аналогично были вычислены частоты ЯКР ^{35}Cl для изученных молекул соединений **1–4** (табл. 1). Значения частот, рассчитанные для молекул соединений **1** и **2** (особенно в рамках метода RHF/6-31G(d)), практически совпадают с экспериментальными. Вычисленная и экспериментальная частоты ЯКР молекулы соединения **2** лишь незначительно выше, чем соединения **1**. Рассчитанная частота ЯКР молекулы соединения **3** несколько выше, а молекулы соединения **4** – значительно выше экспериментальной.

Вычисленные частоты ЯКР ^{35}Cl двух последних молекул различаются незначительно. Также незначительно должны различаться и экспериментальные частоты ЯКР этих соединений. Однако в литературе [2] приведена экспериментальная частота ЯКР ^{35}Cl соединения **4**, значительно более низкая, чем для **3** (табл. 1). Наиболее вероятно, что в статье [2] неверно приведена частота ЯКР ^{35}Cl соединения **4**.

Удовлетворительное соответствие между экспериментальными частотами ЯКР ^{35}Cl органических и элементоорганических соединений и вычисленными по заселенностям $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей их атомов Cl, в том числе и соединений **1–3**, позволяет проанализировать причины изменений частот ЯКР для соединений **1–4** при переходе от

одного к другому. Повышение частот ЯКР при переходе от кислород-к серосодержащим молекулам в некоторой степени обусловлено незначительным повышением полусуммы заселенностей $3p$ -составляющих валентных p_x - и p_y -орбиталей атомов Cl. Основной же вклад в это повышение вносит значительное уменьшение при таком переходе заселенностей $3p$ -составляющих валентных $p_z(p_\sigma)$ -орбиталей этих атомов (табл. 5, уравнение (1)), что вполне согласуется с объяснением соотношения частот ЯКР ^{35}Cl этих соединений поляризацией связей Z–Cl под действием заряда атома M непосредственно через поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. А. Кюнцель, Г. Б. Сойфер, *Каталог спектров ЯКР ^{35}Cl соединений фосфора, содержащих связь P–Cl*, Изд-во Том. ун-та. Пермское отделение, 1991, ч. 1, 56 с.
2. Д. У. Закиров, Д. Я. Осокин, И. А. Сафин, Н. А. Чадаева, Л. К. Юлдашева, *Теор. и эксперим. химия*, **13**, 80 (1977).
3. В. П. Фешин. *Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах*, Екатеринбург, 1997, 377 с.
4. V. P. Feshin, E. V. Feshina, L. I. Zhizhina, *J. Mol. Struct.*, **650**, 33 (2003).
5. В. П. Фешин, М. Ю. Коньшин, Е. В. Фешина, *ЖОХ*, **68**, 1656 (1998).
6. В. П. Фешин, М. Ю. Коньшин, Е. В. Фешина, *ЖОХ*, **69**, 380 (1999).
7. 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.
8. В. П. Фешин, Е. В. Фешина, *ЖОХ*, **71**, 1895 (2001).
9. В. П. Фешин, П. А. Никитин, М. Г. Воронков, *ДАН*, **238**, 6, 1404 (1978).
10. V. P. Feshin, E. V. Feshina, *Z. Naturforsch.*, **55a**, 555 (2000).
11. D. B. Shlyapnikov, V. P. Feshin, *Z. Naturforsch.*, **57a**, 974 (2002).
12. T. P. Das, E. L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, Acad. Press Inc., New York, 1958.

*Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614990
e-mail: cheminst@mpm.ru*

Поступило в редакцию 11.05.2004