

В. П. Фешин, Г. Б. Сойфер^а

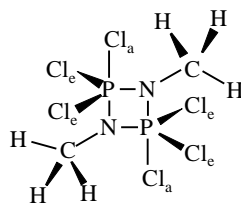
**ОСОБЕННОСТИ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ
1,3-ДИМЕТИЛ-2,2,2,4,4,4-ГЕКСАХЛОР-1,3-ДИАЗА-2,4-
ДИФОСФЕТАНА И ЕЕ ЭЛЕКТРОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПО ДАННЫМ РАСЧЕТОВ *AB INITIO****

Результаты неэмпирического расчета молекулы 1,3-диметил-2,2,2,4,4,4-гексахлор-1,3-диаза-2,4-дифосфетана (Cl₃PNCH₃)₂ методом RHF 6-31G(d) согласуются с данными рентгеноструктурного анализа этого соединения. Вычисленные частоты ЯКР ³⁵Cl аксиальных и экваториальных атомов хлора близки экспериментальным. Заселенности орбиталей неподеленных пар электронов и *p*_σ-орбиталей экваториальных атомов Cl существенно ниже, чем аксиальных. Среди МО нет ни одной, соответствующей трехцентровой связи с участием атома P и аксиальных атомов Cl и N.

Ключевые слова: 1,3-диметил-2,2,2,4,4,4-гексахлор-1,3-диаза-2,4-дифосфетан, неэмпирические расчеты, параметры ЯКР ³⁵Cl, строение молекулы.

Особенности строения фосфоранов и характер электронного распределения в них представляют большой интерес для теоретической химии. Ранее такие соединения были изучены нами методами ЯКР ³⁵Cl (см., например, [1]), рентгеновской эмиссионной спектроскопии [2] и квантовой химии [3]. При этом из фосфоранов квантово-химически нами изучена только молекула PCl₅. Показано, что неподеленные пары электронов ее экваториальных атомов Cl, оси симметрии орбиталей которых перпендикулярны экваториальной плоскости молекулы, участвуют в многоцентровой связи с ее аксиальным фрагментом. Асимметрия электронного распределения экваториальных атомов Cl в PCl₅ обусловлена в основном не этими неподеленными парами электронов, а другими, оси симметрии орбиталей которых лежат в экваториальной плоскости молекулы [3]. Для дальнейшего изучения особенностей геометрии и электронного распределения соединений с пентакоординированным атомом фосфора нами выполнен неэмпирический квантово-химический расчет молекулы 1,3-диметил-2,2,2,4,4,4-гексахлор-1,3-диаза-2,4-дифосфетана (**1**) с полной оптимизацией ее геометрии ограниченным методом Хартри–Фока (RHF) в валентно-расщепленном базисе 6-31G(d) по программе GAUSSIAN 94W [4]. Выбор этой молекулы для исследования обусловлен особенностями ее строения, а также тем, что в литературе для нее имеются рентгеноструктурные данные [5, 6] и параметры спектра ЯКР ³⁵Cl [7, 8], с которыми можно сопоставить рассчитанные величины.

* Работа посвящена дорогому Михаилу Григорьевичу Воронкову, открывшему мне путь в науку и сопровождающему меня на этом пути. В. П. Фешин.



1

Результаты оптимизации молекулы **1** методом RHF/6-31G(d) согласуются с данными PCA (табл. 1), что служит подтверждением корректности выполненного расчета. В индивидуальной молекуле, как и в кристалле, четырехчленный цикл (PN)₂ плоский. Согласно расчету, двугранные углы PNP и NPN в этой молекуле равны 0°. Координационный полиэдр каждого из ее атомов фосфора имеет строение слабо искаженной тригональной бипирамиды. Аксиальные связи P–Cl и P–N длиннее соответствующих экваториальных. Связи атомов азота лежат в плоскости кольца. Сумма углов между этими связями для каждого из них равна 360.0°. В отличие от кристалла в индивидуальной молекуле **1** все экваториальные атомы хлора эквивалентны. Судя по результатам расчета, изолированная молекула **1** имеет симметрию C_{2h}, т. е. ось симметрии второго порядка и плоскость симметрии, в которой находятся атомы P и N четырехчленного цикла, а также связи P–Cl_a, C–N и одна из связей C–H каждой из групп NCH₃. Отрицательные заряды на экваториальных атомах Cl (–0.133 е) в этой молекуле существенно меньше, чем на аксиальных (–0.312 е).

Нами оценены частоты ЯКР ³⁵Cl и параметры асимметрии градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядра атома Cl в молекуле **1** по методике, предложенной ранее с использованием заселенностей 3*p*-составляющих валентных *p*-орбиталей атомов Cl (табл. 2) (см., например, [9, 10]). Для аксиальных атомов Cl вычисленная частота ЯКР ³⁵Cl составляет 26.199 МГц, а параметр асимметрии ГЭП на ядрах ³⁵Cl – 2.5%,

Т а б л и ц а 1

Длины связей (*d*, Å) и валентные углы (α , град.) в молекуле **1**, оптимизированные методом RHF/6-31G(d), а также данные PCA [5, 6]

Связь	RHF	PCA [5]	PCA [6]	Угол	RHF	PCA [5]	PCA [6]
P–Cl _a	2.144	2.152	2.133	NPN	79.6	81.7	80.5
P–Cl _e	2.044	2.022	2.029	PNP	100.4	98.3	99.5
		2.018	2.023	Cl _a PN _e	94.3	93.8	94.5
P–N _a	1.776	1.776	1.769	Cl _e PN _e	124.3	124.6	124.6
P–N _e	1.634	1.629	1.635			125.2	125.0
N–C	1.461	1.476	1.475	Cl _e PN _a	92.6	93.0	92.9
C–H	1.079	–	–			91.0	92.3
				CN _e P	132.2	134.6	134.6
				CN _a P	127.4	127.0	125.9
				Cl _a PCl _e	90.9	90.3	90.2
						90.4	90.7
				Cl _e PCl _e	111.0	109.8	110.0

Заселенности (ΣNp) валентных p -орбиталей и их $3p$ - и $4p$ -составляющие аксиального (Cl_a) и экваториального (Cl_e) атомов Cl в молекуле **1**, рассчитанные методом RHF/6-31G(d)

Вклад	Cl_a			Cl_e		
	p_x, e	p_y, e	p_z, e	p_x, e	p_y, e	p_z, e
$3p$	1.293	1.288	1.009	1.285	1.330	0.978
$4p$	0.668	0.679	0.394	0.616	0.626	0.321
ΣNp	1.961	1.967	1.403	1.901	1.956	1.299

для экваториальных атомов – 30.875 МГц и 20.7%. Вычисленные частоты ЯКР близки измеренным в кристаллическом соединении **1** при 77 К: 25.828, 30.015 и 30.360 МГц [7, 8]. К сожалению, параметры асимметрии ГЭП на ядрах ^{35}Cl этого соединения не определены. Однако эти величины измерены для других соединений с пентакоординированным атомом фосфора. Например, для $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$ параметр асимметрии для экваториального атома Cl равен $28.5 \pm 2.0\%$, а для аксиальных – $2.5 \pm 1.5\%$ [1]. И для других хлорсодержащих соединений с пентакоординированным атомом фосфора параметры асимметрии аксиальных атомов Cl близки нулю, а для экваториальных – имеют большую величину.

Удовлетворительное соответствие между экспериментальными и вычисленными параметрами ЯКР ^{35}Cl указывает на корректность рассчитанного электронного распределения в молекуле **1**. Значительно большая длина аксиальных связей P–Cl по сравнению с экваториальными, а также больший отрицательный заряд на аксиальных атомах Cl, чем на экваториальных, согласуются со значительно более низкой частотой ЯКР ^{35}Cl аксиальных атомов Cl по сравнению с экваториальными. Такое соотношение частот ЯКР аксиальных и экваториальных атомов Cl в молекуле **1** обусловлено более низкой полусуммой заселенностей $3p$ -составляющих валентных p_x - и p_y -орбиталей аксиальных атомов Cl (1.290 e) и более высокой заселенностью $3p$ -составляющей p_z -орбитали по сравнению с соответствующими величинами для экваториальных атомов. В то же время суммарные заселенности p_x -, p_y - и p_z -орбиталей ($N3p+N4p$) аксиальных атомов Cl существенно выше, чем соответствующих орбиталей экваториальных атомов (табл. 2). Заселенности $3p$ -составляющих валентных p_x - и p_y -орбиталей аксиальных атомов Cl близки между собой, как и суммарные заселенности этих орбиталей (табл. 2). Заселенность $3p$ -составляющей валентной p_x -орбитали экваториального атома Cl близка к ним, тогда как для p_y -орбитали – значительно выше. Это, в основном, и обуславливает большое значение параметра асимметрии ГЭП на ядрах экваториальных атомов Cl.

Для оценки параметров ЯКР ^{35}Cl квантово-химический расчет молекулы **1** выполнен дважды: в одном случае в начало системы координат был помещен аксиальный атом хлора, в другом – экваториальный. В обоих случаях ось Z совпадала с направлением соответствующей связи Cl–P.

В системе координат с началом на ядре экваториального атома С1 ось Y перпендикулярна плоскости, в которой находятся экваториальные связи атома фосфора. Полная заселенность p_y -орбиталей экваториальных атомов С1 существенно ниже 2 е. Электронодефицитны также p_y -орбитали атомов фосфора, участвующие в образовании аксиальных связей Р–С1 и Р–N (0.711 е). Полная заселенность p_x -орбиталей экваториальных атомов С1 еще ниже, чем их p_y -орбиталей. Заселенности этих орбиталей меньше, чем соответствующих орбиталей аксиальных атомов С1 (табл. 2). Все эти орбитали содержатся в ряде МО, т. е. участвуют в образовании различных многоцентровых связей. Среди них нет МО, соответствующей только трехцентровой связи с участием атома фосфора и атомов С1 и N в аксиальных положениях тригональной бипирамиды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Фешин, Г. В. Долгушин, М. Г. Воронков, Б. В. Тимохин, В. К. Дмитриев, В. И. Дмитриев, В. Н. Венгельникова, Ю. Е. Сапожников, Я. Б. Ясман, *ДАН*, **261**, 436 (1981).
2. В. П. Фешин, В. П. Елин, Б. В. Тимохин, В. К. Дмитриев, Г. В. Долгушин, А. В. Калабина, М. Г. Воронков, *ДАН*, **290**, 1423 (1986).
3. В. П. Фешин, М. Ю. Коньшин, *ЖОХ*, **66**, 948 (1996).
4. 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.
5. H. Hess, D. Forst, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **342**, 240 (1966).
6. L. G. Hoard, R. A. Jacobson, *J. Chem. Soc., Ser. A.*, 1203 (1966).
7. R. Keat, A. L. Porte, D. A. Tong, R. A. Schaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1648 (1972).
8. А. Д. Гордеев, Е. С. Козлов, Г. Б. Сойфер, *Журн. структур. химии*, **14**, 934 (1973).
9. В. П. Фешин, *Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах*, Уральское отделение РАН, Екатеринбург, 1997, 377.
10. V. P. Feshin, E. V. Feshina, *Z. Naturforsch.*, **55a**, 555 (2000).

*Институт технической химии
Уральского отделения РАН,
Пермь 614600, Россия
e-mail: cheminst@pm.ru*

Поступило в редакцию 25.05.2001

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