

УДК 539.193:547.1'118

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТРОЕНИЯ, ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА И ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ О-МЕТИЛМЕТИЛФТОРФОСФОНАТА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**А.В. Лебедев***Закрытое акционерное общество "СПЕЦПРИБОР", Тула, Россия*

E-mail: 7lebedev@gmail.com

Статья поступила 22 июля 2014 г.

Выявлено два конформера О-метилметилфторфосфоната (ММФФ). Вычислены их геометрические параметры, дипольные моменты и поляризуемости. Показано, что методы и базисы, выбранные для фосфорильных соединений, не отличающихся конформационным разнообразием, применимы для расчета строения и названных свойств конформеров ММФФ. Рассмотрены особенности строения и стереохимии ММФФ.

DOI: 10.15372/JSC20150301

Ключевые слова: О-метилметилфторфосфонат, квантово-химический расчет, геометрические параметры, конформер, дипольный момент, поляризуемость.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение строения и свойств фосфорильных соединений (ФС) в газовой фазе имеет важное теоретическое и практическое значение. Особый интерес представляют точные данные по геометрическим параметрам, конформационному составу, дипольному моменту и поляризуемости О-алкилметилфторфосфонатов — чрезвычайно токсичных представителей ФС. Однако такие данные практически отсутствуют даже для О-метилметилфторфосфоната (ММФФ), первого члена гомологического ряда этих соединений.

Результаты определения строения ММФФ методом газовой электронографии [1] признаны ошибочными [2, 4, 5]. Повторный анализ данных [1] не позволил получить надежную и однозначную информацию о структуре и конформационном составе ММФФ. Величины *R*-фактора для различных конформеров оказались довольно высокими (12—13 %), а их отличие статистически незначимым [5]. Вероятно, проблемы повторного анализа связаны с тем, что вместо оригинальных электронографических данных [1] (которые не сохранились) авторы [5] использовали оцифрованный ими рисунок кривой молекулярной интенсивности рассеяния из работы [1]. Дипольный момент и поляризуемость ММФФ и его конформеров экспериментально не находили.

Большинство квантово-химических расчетов конформационного состава ММФФ основывалось на вычислении геометрических параметров методами низкого уровня теории. В ряде ранних работ [2—4] такими методами рассчитывали и энергии конформеров. Это метод AM1 [2, 3] и метод Хартри—Фока (HF) с малыми базисами STO-3G* [4] и 3-21G* [2, 4]. В работе [5] для расчета геометрии применяли метод HF, метод теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка в приближении "замороженного" остова (MP2) и метод функционала плотности (DFT) [функционал B3LYP] с малым базисом 6-31G(d). Энергии вычисляли методом B3LYP/6-311G(2df,p)//B3LYP/6-31G(d). В недавней работе [6] энергии находили более надежными композитными методами CBS-QB3 и G4. Как и в большинстве предшествующих расче-

тов [2—5], выявлено два устойчивых конформера [6]. Однако геометрические параметры (которые представлены не были) вычисляли не столь надежным методом DFT(B3LYP) с неширокими базисами 6-311G(2d,d,p) [CBS-QB3] и 6-31G(2df,p) [G4]. Очевидно, что для точных вычислений конформационного состава необходимы расчеты геометрии конформеров на высоком уровне теории, которые не проводились. Также не вычисляли точными методами дипольные моменты конформеров. Их поляризуемости не рассчитывали.

Вместе с тем нами недавно выбраны квантово-химические методы [7], позволяющие проводить точные вычисления геометрических параметров, дипольного момента и поляризуемости относительно простых ФС, не отличающихся конформационным разнообразием. Цель настоящей работы — расчет конформационного состава ММФФ, геометрических параметров, дипольного момента и поляризуемости его конформеров и оценка применимости выбранных методов [7] для конформационно гибкого ФС.

МЕТОДЫ И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

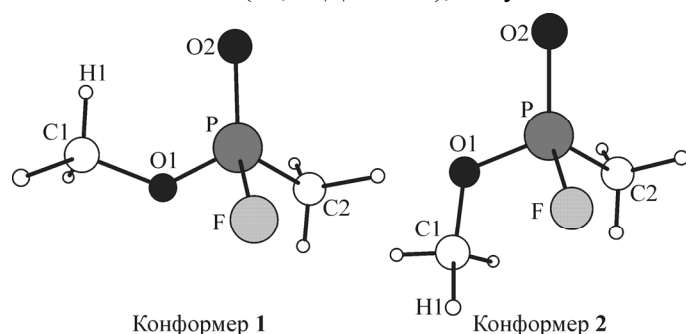
Расчеты проводили с помощью программного комплекса Firefly [8]. Следуя [7], применяли метод теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка с учетом корреляции электронов остова (MP2full) в сочетании со встроенными базисами Попла 6-31G(2df,p), 6-311+G(2df,p) и 6-311+G(3df,2p), а также 6-311++G(3df,3pd) из библиотеки [9]. Кроме того, применяли базисы Даннинга cc-pVXZ (X = T, Q) и aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q) [9]. Использовали также метод DFT(B3LYP) с базисами 6-311G(2d,d,p), 6-31G(2df,p) и aug-cc-pVDZ. Оптимизацию геометрии проводили до величин градиентов менее 1×10^{-6} ат. ед. (менее 1×10^{-5} ат. ед. при расчете потенциальной кривой внутреннего вращения). Принятая нумерация атомов в конформерах ММФФ представлена на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конформационный состав. Проведенные вычисления показали, что ММФФ имеет два конформера (см. рис. 1). Это согласуется с результатами наиболее надежных предшествующих расчетов методами CBS-QB3 и G4 [6].

Высокие величины относительных энергий ΔE (см. таблицу) указывают на доминирование в равновесной смеси конформера 1, а не конформера, близкого по структуре к конформеру 2 [1]. Значение ΔE , найденное методом MP2full с наиболее широким базисом aug-cc-pVQZ, составило 11,6 кДж/моль. Близкие величины (11,3—12,3 кДж/моль) дали выбранные в [7] методы с меньшими базисами Попла B3LYP/6-31G(2df,p), MP2full/6-31G(2df,p), MP2full/6-311+G(2df,p), MP2full/6-311+G(3df,2p) и MP2full/6-311++G(3df,3pd), а также метод B3LYP/6-311G(2d,d,p). В том же диапазоне лежат значения, рассчитанные методом MP2full с довольно широкими базисами Даннинга cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ и cc-pVQZ: 11,8, 11,4 и 12,0 кДж/моль соответственно. Найденные значения согласуются с результатом расчета методом CBS-QB3 (11,8 кДж/моль) [6]. Принимая приближенное равенство указанных величин ΔE относительной энергии Гиббса, расчет приводит к соотношению 99:1 для конформеров 1 и 2 в равновесной смеси при 25 °C.

Величина ΔE (10,7 кДж/моль), полученная методом B3LYP/6-311G(2df,p)/B3LYP/6-31G(d)



[5], вероятно, занижена из-за использования в расчетах стандартной (неплотной) сетки интегрирования, снижающей точность вычисления энергий. Наши вычисления с применением плотной сетки интегрирования дали значение ΔE , рав-

Рис. 1. Конформеры ММФФ с принятой нумерацией атомов

*Расчетные и экспериментальные геометрические параметры, расчетные дипольные моменты
и относительные энергии конформеров ММФФ^a*

Параметр	Метод/базис ^b							Эксперимент	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	[1]	[5]
Конформер 1									
r_{PO2}	1,462	1,462	1,462	1,463	1,458	1,460	1,462		1,486(4)
r_{PF}	1,595	1,573	1,564	1,571	1,568	1,570	1,566		1,522(7)
r_{PC2}	1,790	1,793	1,775	1,774	1,766	1,768	1,770		1,788(4)
r_{PO1}	1,590	1,589	1,582	1,582	1,575	1,578	1,578		1,594(5)
r_{C1O1}	1,446	1,438	1,434	1,437	1,434	1,434	1,435		1,452
r_{C1C2}	4,029	4,008	3,972	3,990	3,982	3,982	3,985		
r_{H1O2}	2,657	2,610	2,595	2,654	2,650	2,628	2,623		
α_{O2PF}	112,2	112,5	112,5	112,2	112,3	112,3	112,2		112,4(2,3)
α_{FPC2}	101,8	102,1	102,2	102,2	102,2	102,1	102,2		98,3(7)
α_{FPO1}	102,2	102,4	102,4	102,5	102,5	102,5	102,5		103,2(1,6)
α_{O2PC2}	119,0	118,5	118,9	118,5	118,3	118,4	118,5		
α_{O2PO1}	116,8	116,7	116,7	116,6	116,6	116,6	116,4		114,2(1,9)
α_{C2PO1}	102,5	102,4	101,9	102,7	102,9	102,8	102,9		108,7(1,0)
α_{PO1C1}	120,7	120,7	117,9	118,6	119,3	119,1	119,0		119,6
α_{C1H1O2}	103,0	103,7	102,1	99,6	100,0	101,0	101,2		
φ_{FPO1C1}	86,8	91,6	87,6	86,4	87,2	88,2	87,8		
$\varphi_{O2PO1C1}$	-36,0	-31,7	-35,7	-36,5	-35,8	-34,9	-35,1		
$\varphi_{C2PO1C1}$	-167,9	-162,8	-167,0	-167,8	-167,0	-166,1	-166,4		159,2(2,9)
μ	2,873	2,787	2,696	2,935	2,944	2,924	2,949		
Конформер 2									
r_{PO2}	1,456	1,456	1,456	1,457	1,452	1,454	1,455	1,489(6)	1,492(7)
r_{PF}	1,597	1,574	1,565	1,572	1,570	1,573	1,568	1,539(6)	1,510(4)
r_{PC2}	1,797	1,800	1,783	1,782	1,774	1,776	1,778	1,785(7)	1,794(4)
r_{PO1}	1,589	1,589	1,582	1,581	1,575	1,578	1,577	1,552(6)	1,597(4)
r_{C1O1}	1,439	1,431	1,426	1,429	1,426	1,427	1,427	1,473(9)	1,458
r_{C1C2}	3,366	3,331	3,226	3,229	3,244	3,245	3,222		
α_{O2PF}	114,4	114,4	114,6	114,2	114,3	114,5	114,2	114,2	116,6(2,6)
α_{FPC2}	101,0	101,5	101,2	101,1	101,2	101,2	101,2	100,5	99,6(1,4)
α_{FPO1}	101,5	101,8	101,7	102,0	102,0	102,0	101,9	105,6(0,8)	103,9(1,4)
α_{O2PC2}	116,6	116,5	116,7	116,5	116,3	116,3	116,6	89,5	
α_{O2PO1}	113,7	113,4	113,6	113,5	113,6	113,7	113,6	122,5(2,5)	111,5(2,4)
α_{C2PO1}	107,9	107,6	107,3	107,8	107,7	107,7	107,7	123,5(1,8)	109,3(7)
α_{PO1C1}	124,3	123,7	121,2	122,0	122,5	122,1	122,1	116,3(0,9)	119,6
φ_{FPO1C1}	-40,9	-42,7	-46,2	-48,9	-46,8	-46,2	-48,9	-3,2	
$\varphi_{O2PO1C1}$	-164,2	-166,1	-169,8	-172,3	-170,4	-169,9	-172,2	-163,7	
$\varphi_{C2PO1C1}$	64,8	63,5	59,7	57,1	59,3	59,7	57,1	82,2	47,8(3,2)
μ	5,024	4,825	4,910	5,265	5,199	5,153	5,232		
ΔE	12,3	11,8	11,8	12,2	11,8	11,3	11,6		

^a Длина r связи, Å, валентный угол α , град., торсионный угол φ , град., дипольный момент μ , Д, относительная (относительно конформера 1) энергия ΔE , кДж/моль конформеров.

^b I — B3LYP/6-311G(2d,d,p); II — B3LYP/6-31G(2df,p); III — MP2full/6-31G(2df,p); IV — MP2full/6-311+G(2df,p); V — MP2full/6-311+G(3df,2p); VI — MP2full/6-311++G(3df,3pd); VII — MP2full/aug-cc-pVQZ.

ное 12,0 кДж/моль. Это значение хорошо согласуется с результатами расчетов методами высокого уровня теории.

Геометрические параметры. Геометрические параметры конформеров, полученные в настоящей работе на высоком уровне теории вплоть до метода MP2full/aug-cc-pVQZ, значительно отличаются от электронографических данных [1] и результатов их повторного анализа [5] (см. таблицу). Значительные отличия получены и в расчетах методом MP2full с базисами aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ и cc-pVQZ. Аналогичные большие отличия от данных [1] найдены ранее и с помощью менее точных методов [2–5]. Некорректное определение доминирующего конформера и значительные отклонения экспериментальных геометрических параметров от расчетных подтверждают выводы [2, 4, 5] об ошибочности электронографических данных [1]. Проведенные расчеты также свидетельствуют о ненадежности и неточности результатов [5] повторного анализа данных [1]. В связи с указанным выше результаты вычислений геометрических параметров сравнивали с результатами расчетов методом MP2full/aug-cc-pVQZ, соответствующим наиболее высокому уровню теории, а также с данными, полученными менее ресурсоемкими методами MP2full/6-311+G(2df,p), MP2full/6-311+G(3df,2p) и MP2full/6-311++G(3df,3pd). Названные методы позволили с точностью не хуже экспериментальной рассчитывать геометрические параметры простых ФС [7].

Результаты вычислений (в согласии с данными [7]) показали, что длины связей, рассчитанные методом MP2full с достаточно гибкими и не обязательно широкими базисами Попла 6-31G(2df,p), 6-311+G(2df,p), 6-311+G(3df,2p), 6-311++G(3df,3pd) и широким базисом Даннинга cc-pVQZ, близки между собой. Они не более чем на 0,005 Å отличаются от длин связей, полученных методом MP2full/aug-cc-pVQZ. Довольно близки к указанным результатам длины связей, найденные экономичным методом B3LYP/6-31G(2df,p), за исключением существенного завышения длин связей PC2. В сравнении с результатами расчетов методом MP2full/aug-cc-pVQZ это завышение составило 0,023 и 0,022 Å для конформеров **1** и **2** соответственно, что согласуется с расчетными данными для простых ФС [7]. Худшее описание длин связей дал метод B3LYP/6-311G(2d,d,p). Относительно результатов вычислений методом MP2full/aug-cc-pVQZ имеет место существенное завышение длин связей PC2 (на 0,020 и 0,019 Å для конформеров **1** и **2** соответственно) и особенно PF (на 0,029 Å для обоих конформеров). Близкие по величине завышения длин связей PF для трифторфосфиноксида и PC для триметилфосфиноксида получены методом B3LYP/6-311G(2d,d,p) в работе [10]. Эти результаты говорят о недостаточной надежности метода B3LYP/6-311G(2d,d,p) (и соответственно композитного метода CBS-QB3) для расчета длин связей ФС.

В результатах вычислений валентных углов прослеживаются аналогичные закономерности, что и для длин связей. Близкие между собой значения, отличающиеся не более чем на 0,4° от найденных методом MP2full/aug-cc-pVQZ, получены методом MP2full с гибкими базисами Попла 6-311+G(2df,p), 6-311+G(3df,2p), 6-311++G(3df,3pd) и широким базисом Даннинга cc-pVQZ. Отметим, что названные методы и базисы обеспечили наибольшую точность расчета валентных углов простых ФС [7]. Хорошие результаты дал экономичный метод B3LYP/6-31G(2df,p), правда, при небольшом завышении угла PO1C1 (на 1,7 и 1,6° для конформеров **1** и **2** соответственно). Результаты, близкие к полученным методом B3LYP/6-31G(2df,p), найдены методом B3LYP/6-311G(2d,d,p): для конформера **1** угол PO1C1 завышен на ту же величину 1,7°, а для конформера **2** — на 2,2°. Для этого угла метод MP2full с более широким базисом aug-cc-pVDZ дал значительное занижение (на 2,6°). Даже для трехэкспонентных базисов Даннинга отклонения в величинах угла PO1C1 заметны: –0,9° (cc-pVTZ, конформер **1**) и –1,1° (aug-cc-pVTZ, конформер **2**).

Результаты расчета торсионных углов также проявляют заметное сходство с результатами вычислений валентных углов и длин связей. Значения торсионных углов, найденные методом MP2full с гибкими базисами Попла 6-31G(2df,p), 6-311+G(2df,p), 6-311+G(3df,2p), 6-311++G(3df,3pd) и более широким базисом Даннинга cc-pVQZ, довольно близки между собой. По абсолютной величине они не более чем на 1,8° (конформер **1**) и 2,7° (конформер **2**) от-

личаются от значений, полученных методом MP2full/aug-cc-pVQZ. Не хуже результаты расчетов методом MP2full с базисами cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ. Не столь существенное занижение торсионных углов (на $3,1\text{--}4,3^\circ$) получено для конформера **1** в расчетах методом MP2full/aug-cc-pVDZ. Умеренно завышенные (на $3,4\text{--}3,6^\circ$) величины дал экономичный метод B3LYP/6-31G(2d,f,p) для конформера **1** и существенно завышенные (на $6,1\text{--}6,2^\circ$) для конформера **2**. Еще более экономичным методом B3LYP/6-311G(2d,d,p) для конформера **1** получены немного заниженные значения (на $0,9\text{--}1,5^\circ$), а для конформера **2** — значительно завышенные величины (на $7,7\text{--}8,0^\circ$).

Недавно были проведены расчеты наиболее устойчивых конформеров О-изопропилметилфторфосфоната (ИМФФ) методами B3LYP и MP2 с довольно широким базисом 6-311++G(2d,2p) [11]. Расчетные длины связей и валентные углы конформеров ИМФФ, связанные с окружением атома фосфора, оказались близки к соответствующим расчетным параметрам для конформеров ММФФ, полученным в настоящей работе методами высокого уровня теории. Так найденные для наиболее устойчивого конформера ИМФФ длины связей PO2, PF, PC2 и PO1 (1,470, 1,583, 1,783 и 1,589 Å соответственно [MP2/6-311++G(2d,2p)] [11]) близки к таковым для наиболее устойчивого конформера ММФФ. Вычисленные методом MP2/6-311++G(2d,2p) валентные углы O2PF, FPC2, FPO1, O2PC2, O2PO1 и C2PO1 (112,3, 101,3, 102,7, 118,6, 116,7 и $103,0^\circ$ соответственно [11]) практически идентичны для наиболее устойчивых конформеров ИМФФ и ММФФ. Несущественные отличия в обсуждаемых геометрических параметрах отмечены в работе [12] для наиболее устойчивых конформеров ИМФФ и О-пинаколилметилфторфосфоната (ПМФФ) (расчет методом MP2 с базисами 6-31G(d,p) и 6-311++G(d,p)). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что геометрические параметры ближайшего окружения атома фосфора существенно не изменяются при переходе к старшим членам гомологического ряда.

Стереохимические особенности. Методом MP2full с достаточно гибким и широким базисом 6-311+G(2d,f,p) была рассчитана потенциальная кривая внутреннего вращения вокруг связи PO1 (рис. 2). Конформеры **1** и **2** разделяют два энергетических барьера. Первый, наибольший барьер (24,7 кДж/моль), соответствует заслонению связи PC2 связью C1O1 ($\varphi_{C2PO1C1} = -11,1^\circ$) и обусловлен сильным стерическим взаимодействием метильных групп. Второй барьер (16,9 кДж/моль) отвечает заслонению связи PF связью C1O1 ($\varphi_{C2PO1C1} = 108,5^\circ$ и $\varphi_{FPO1C1} = 2,2^\circ$) и не столь сильному стерическому взаимодействию метильной группы и атома фтора. Вид кривой аналогичен полученному методом B3LYP/6-31G(d) при близких величинах барьеров (25,5 и 15,5 кДж/моль соответственно [5]). Из рис. 2 видно, что для $\varphi_{C2PO1C1} \approx -60^\circ$ на кривой нет локального минимума, что находится в согласии с заключением [5] об отсутствии третьего конформера.

Существенно, что конформер **1** и наиболее устойчивые конформеры ИМФФ [11], О-этилметилфторфосфоната [6] и ПМФФ [12, 13] имеют не только близкие геометрические параметры, связанные с окружением атома фосфора, но и близкие величины торсионных углов, соответствующих вращению вокруг связи PO1. Так, отличия в величинах углов φ_{FPO1C1} , $\varphi_{O2PO1C1}$ и $\varphi_{C2PO1C1}$, рассчитанных нами для конформера **1**, от вычисленных для трех наиболее устойчивых конформеров ИМФФ методами B3LYP/6-311++G(2d,2p) и MP2/6-311++G(2d,2p) [11] не

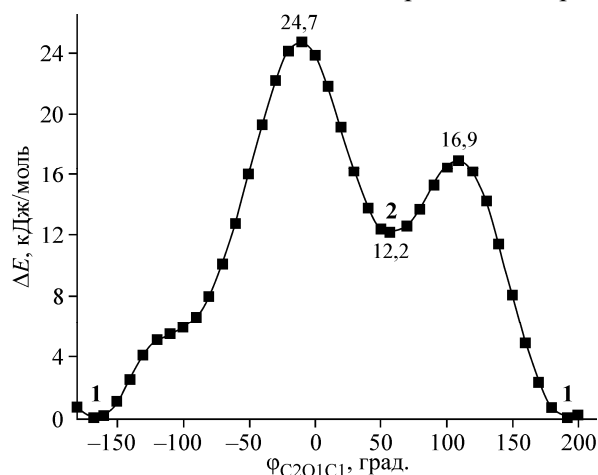


Рис. 2. Потенциальная кривая внутреннего вращения вокруг связи PO1. Геометрические параметры полностью оптимизированы, кроме торсионного угла $\varphi_{C2PO1C1}$

превышают 8,5 и 10,5° соответственно. При этом, в противоположность ММФФ, конформационный состав старших членов гомологического ряда О-алкилметилфторфосфонатов определяется формами, образованными вращением вокруг связи C1O1, а не вокруг связи PO1.

Следуя представлениям, развитым для ИМФФ [13], можно говорить об ограниченной конформационной гибкости ММФФ, обусловленной тем, что связь PO1 частично имеет характер двойной связи. На частичную двоевязность указывают расчетные значения длин связи PO1 (см. таблицу), которые существенно меньше суммы ковалентных радиусов атомов фосфора и кислорода (1,72 Å) с учетом поправки на полярность связи. Эта ситуация характерна для ФС с тетраординированным атомом фосфора [14]. Ограниченная конформационная гибкость ММФФ проявляется в относительно высоких величинах барьеров вращения вокруг связи PO1, которые заметно превышают барьеры вращения вокруг связи C1O1 в старших гомологах. Так, барьеры вращения вокруг связи C1O1 между тремя наиболее устойчивыми конформерами ИМФФ (*A*, *B* и *C*), найденные методом MP2/6-311++G(2d,2p), составили 0,54 (*C* → *A*), 7,66 (*B* → *C*) и 13,01 кДж/моль (*A* → *B*) [11]. При этом относительные энергии конформеров (относительно конформера *A*) малы: 5,06 (*B*) и 0,88 кДж/моль (*C*) [11].

Основным фактором стабилизации конформера **1** считают проявление в нем аномерного эффекта [5]. Следствием его действия является перпендикулярность связей C1O1 и PF и соответственно близость расчетного торсионного угла φ_{FPO1C1} к 90° [5]. Вычисления более точными методами подтвердили, что угол φ_{FPO1C1} близок к 90° (см. таблицу). Для конформера **2** аномерный эффект существенно ослаблен (угол φ_{FPO1C1} около –50°), как полагают, из-за сильного стерического взаимодействия метильных групп [5]. Последние в конформере **2** расположены значительно ближе друг к другу, чем в конформере **1**. Это хорошо видно по расстоянию r_{C1C2} (см. таблицу), которое для конформера **2** (согласно расчетам методами высокого уровня теории) более чем на 0,7 Å меньше. Отметим, что аномерный эффект проявляется и в старших гомологах. Так, расчетные торсионные углы в трех наиболее устойчивых конформерах ИМФФ φ_{FPO1C1} близки к 90° [11]. Они составили для конформеров *A*, *B* и *C* 96,9, 90,9 и 85,8° соответственно ((MP2/6-311++G(2d,2p)).

Среди других факторов стабилизации конформера **1** выделяли уклонение от стерических затруднений (что достаточно очевидно) и минимизацию дипольного момента [4]. В пользу последнего фактора говорят значительно меньшие расчетные величины дипольного момента конформера **1** по сравнению с конформером **2** (см. таблицу). В соответствии с [4] дипольный момент конформера **1** меньше, так как в нем момент связи C1O1 действует в направлении компенсации преобладающего момента связи PO2. В конформере **2** имеет место противоположная тенденция.

При рассмотрении наиболее устойчивых конформеров ИМФФ и ПМФФ в работе [13] основным фактором их большей стабильности называли уменьшение электростатического отталкивания концевых метильных групп. Из приведенных выше данных по расстоянию r_{C1C2} очевидно, что этот фактор действует и в конформере **1** ММФФ.

В ряде публикаций сформулировано представление о дополнительной стабилизации конформера **1** за счет образования слабой внутримолекулярной водородной связи H1O2 [3, 4]. Возможность ее наличия отмечали и в недавней работе [6]. Расчетная длина связи H1O2 [3, 4] была близка к типичным значениям для слабых внутримолекулярных водородных связей и меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (~2,6 Å). Она составила 2,28 [3] и 2,5 Å [4] для методов AM1 и HF/3-21G* соответственно. Однако известно, что указанные методы плохо описывают слабые взаимодействия. Величина ~2,50 Å [6] получена более надежными методами B3LYP/6-311G(2d,d,p) и B3LYP/6-31G(2df,p). Представляется, однако, что эта величина указана ошибочно. Наши расчеты методами B3LYP/6-311G(2d,d,p) и B3LYP/6-31G(2df,p) дали значения длины связи H1O2 2,657 и 2,610 Å соответственно. Вычисления более точными методами показали, что длина связи H1O2 также либо близка к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, либо ее превышает (см. таблицу). В отличие от типичных водородных связей, угол C1H1O2 весьма далек от 180° и находится в диапазоне от 100 до 104° (см. таблицу). Характерного удлинения связи C1H1 расчеты также не показали. Наиболее вероятно, что внутри-

молекулярная водородная связь в конформере **1** отсутствует и потому не вносит вклад в его стабилизацию.

Дипольные моменты и поляризуемости. Величины дипольных моментов конформеров, рассчитанные наиболее точным, согласно [7], методом MP2full с базисами 6-311+G(2df,p), 6-311+G(3df,2p) и 6-311++G(3df,3pd), близки между собой (см. таблицу). Они всего на 1,5 % отличаются от значений, полученных методом MP2full/aug-cc-pVQZ, который, согласно [7], также обеспечивает высокую точность. Отметим хорошую точность расчетов не столь ресурсоемким методом MP2full/6-311+G(2df,p). Учитывая полученную в [7] наименьшую погрешность расчетов для метода MP2full/6-311++G(3df,3pd), для конформеров **1** и **2** можно принять значения дипольного момента 2,924 и 5,153 Д соответственно. Методы B3LYP/6-311G(2d,d,p), B3LYP/6-31G(2df,p) и MP2full/6-31G(2df,p) из-за использования базисов с ограниченным набором поляризационных функций и без набора диффузных функций на тяжелых атомах дают заметно заниженные значения дипольных моментов (см. таблицу).

Согласно расчетам методом MP2/6-311++G(d,p) [12] (наиболее надежным из применявшихся) дипольные моменты трех наиболее устойчивых конформеров ИМФФ и ПМФФ составили 3,01, 3,02, 2,90 и 3,10, 3,07, 2,97 Д соответственно. Приведенные значения (скорее всего, несколько завышенные) в совокупности с вычисленной нами величиной для конформера **1** ММФФ (2,924 Д) говорят о близости дипольных моментов наиболее устойчивых конформеров О-алкилметилфторфосфонатов. Представляется, что близость дипольных моментов в немалой степени обусловлена близостью геометрических параметров наиболее устойчивых конформеров упомянутых ФС, что обсуждалось ранее.

Расчет методом B3LYP/aug-cc-pVDZ//MP2full/6-311+G(3df,2p), предложенным в работе [7], дал следующие значения поляризуемостей: $8,071 \text{ \AA}^3$ (конформер **1**) и $8,067 \text{ \AA}^3$ (конформер **2**). Несколько более точным [7], но значительно более ресурсоемким методом MP2full/aug-cc-pVTZ найдены величины $8,032$ и $8,014 \text{ \AA}^3$ соответственно. Видно, что отличия в поляризуемостях, найденных двумя названными методами, незначительны. Они не превышают 0,5 и 0,7 % для конформеров **1** и **2** соответственно. На этом основании можно принять для поляризуемостей конформеров ММФФ величины, полученные методом B3LYP/aug-cc-pVDZ//MP2full/6-311+G(3df,2p). Отметим, что распространенный метод нахождения поляризуемостей, MP2full/aug-cc-pVDZ, дает заметно завышенные значения: $8,360$ и $8,348 \text{ \AA}^3$ для конформеров **1** и **2** соответственно. Такое завышение, в согласии с данными [7], связано с характерным для метода MP2full/aug-cc-pVDZ существенным завышением длин связей. Это ведет к соответствующему увеличению объема молекул и их поляризуемости.

Таким образом, в настоящей работе определен конформационный состав ММФФ, геометрические параметры, дипольные моменты и поляризуемости его конформеров. Показано, что методы, выбранные в работе [7] для простых ФС, применимы для расчета названных свойств конформационно гибкого ММФФ. Рассмотрены особенности строения и стереохимии ММФФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeil W., Kratz H., Haase J. et al. // Z. Naturforsch. A. – 1973. – **28**, N 10. – P. 1717.; цит. по [5].
2. Мамаев В.М., Зернова Е.В., Присяжнюк А.В. и др. // Докл. АН. – 1996. – **349**, № 1. – С. 64.
3. Струков О.Г., Уткина С.В., Петрунин В.А. и др. // Докл. АН. – 2001. – **380**, № 6. – С. 784.
4. Ewig C.S., Van Wazer J.R. // J. Mol. Struct.: Theochem. – 1985. – **122**, N 3-4. – P. 179.
5. Rauk A., Shishkov I.F., Vilkov L.V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **117**, N 27. – P. 7180.
6. Hahn D.K., Raghuveer K.S., Ortiz J.V. // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**, N 30. – P. 8532.
7. Лебедев А.В. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 1. – С. 16.
8. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
9. Basis Set Exchange: v1.2.2. <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
10. Hahn D.K., Raghuveer K.S., Ortiz J.V. // J. Phys. Chem. A. – 2010. – **114**, N 31. – P. 8142.
11. Alam T.M., Pearce C.J., Jenkins J.E. // Comput. Theor. Chem. – 2012. – **995**. – P. 24.
12. Kaczmarek A., Gorb L., Sadlej A.J et al. // Struct. Chem. – 2004. – **15**, N 5. – P. 517.
13. Majumdar D., Roszak S., Leszczynski J. // Mol. Phys. – 2007. – **105**, N 19-22. – P. 2551.
14. Наумов В.А., Вилков Л.В. Молекулярные структуры фосфорорганических соединений. – М.: Наука, 1986.