

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.193

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛ  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}(\text{CF}_3)_3$  И  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CCl}_3)_2$   
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2008 С. Н. Шуров\*, Г. Б. Соيفер

Пермский государственный университет

Статья поступила 23 ноября 2007 г.

С доработки — 22 января 2008 г.

Неэмпирическими квантово-химическими методами RHF/6-31G\* и MP2/6-31G\* проведены расчеты молекулярной структуры трихлорфосфазосоединений  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}(\text{CF}_3)_3$  (I) и  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CCl}_3)_2$  (II). Полученные из расчетов соответствующие геометрические параметры сопоставлены с опубликованными в литературе данными рентгеноструктурного анализа. Конформационные различия молекул I и II, установленные ранее методом РСА в кристаллах названных соединений, подтверждены неэмпирическими расчетами для свободного состояния этих молекул. Обсуждены особенности их геометрии, вызванные внутримолекулярными взаимодействиями.

**Ключевые слова:** трихлорфосфазосоединения, квантово-химические неэмпирические расчеты, молекулярная геометрия конформеров.

Геометрия молекул трихлорфосфазосоединений  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}(\text{CF}_3)_3$  (I) и  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CCl}_3)_2$  (II) в кристаллическом состоянии экспериментально установлена с помощью рентгеноструктурного анализа в работах [ 1, 2 ]. При этом были обнаружены конформационные различия молекул I и II, состоящие в неодинаковой взаимной ориентации связей P—Cl и N—C во фрагментах  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}$ . Так, если в молекуле I одна из связей P—Cl является *анти-пери*-планарной по отношению к связи N—C [ 1 ], то в молекуле II эти две связи *син-пери*-планарны [ 2 ].

Задача, в рамках которой нами проводилось неэмпирическое квантово-химическое исследование строения изолированных молекул I и II, состоит, во-первых, в выяснении для них уровня согласия рассчитанных геометрических характеристик с характеристиками, известными из эксперимента, и, во-вторых, в выборе наиболее эффективной расчетной схемы, позволяющей адекватно описать конформационные особенности названных молекул. На основании полученных результатов планируется оценить предсказательные возможности выбранного квантово-химического метода для определения конформаций родственных трихлорфосфазосоединений.

В настоящей работе неэмпирические расчеты с полной оптимизацией геометрии молекул I и II выполнены двумя методами: RHF/6-31G\* и MP2/6-31G\* с использованием пакета квантово-химических программ GAMESS [ 3 ]. Результаты расчетов представлены в таблице и отражены на рисунке, где схематичное расположение атомов и их нумерация в изолированных молекулах показаны на основании данных расчетов методом MP2/6-31G\*. При этом в таблицу включены рассчитанные длины связей, валентные и торсионные углы только фрагментов  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}$ , поскольку именно в них выражаются основные конформационные особенности строения молекул I и II. У остальных структурных фрагментов, участие которых во внутримолекулярных стерических взаимодействиях способствует формированию конформаций этих молекул [ 1, 2 ], геометрические параметры имеют практически стандартные значения и, по-видимому, не требуют комментариев.

\* E-mail: info@psu.ru

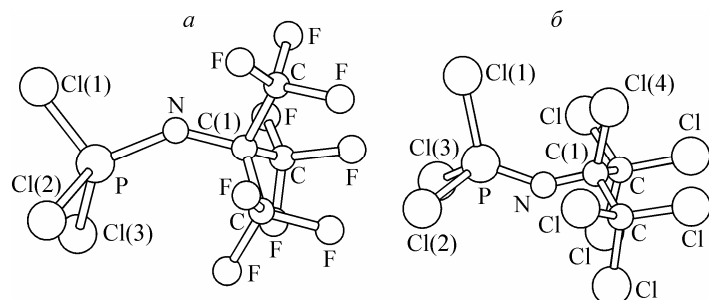
Длины связей  $d$ , Å, валентные и торсионные углы  $\omega$ ,  $\tau$ , град. фрагментов  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}$  молекул  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}(\text{CF}_3)_3$  и  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CCl}_3)_2$  по данным РСА [ 1, 2 ] и результатам неэмпирических расчетов методами RHF/6-31G\* и MP2/6-31G\*. Нумерация атомов показана на рисунке

Параметр	$\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}(\text{CF}_3)_3$			$\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CCl}_3)_2$		
	РСА [ 1 ]	RHF	MP2	РСА [ 2 ]	RHF	MP2
Связь $d$						
P=N	1,505(3)	1,481	1,525	1,504(2)	1,479	1,516
P—Cl(1)	1,964(2)	1,996	1,999	1,982(1)	2,006	2,018
P—Cl(2)	1,992(2)	2,010	2,025	1,983(1)	2,002	2,009
P—Cl(3)	1,990(2)	2,010	2,024	1,984(1)	2,002	2,016
N—C(1)	1,396(5)	1,401	1,417	1,387(3)	1,376	1,385
C(1)—Cl(4)	—	—	—	1,815(2)	1,813	1,809
Угол $\omega$						
P—N—C(1)	142,9(3)	152,7	140,0	144,6(2)	158,1	147,8
Cl(1)—P—N	109,0(1)	111,0	107,6	119,0(1)	117,4	119,2
Cl(2)—P—N	117,5(1)	117,0	118,5	111,7(1)	114,1	111,2
Cl(3)—P—N	118,5(1)	117,6	119,5	113,6(1)	114,0	115,0
Cl(1)—P—Cl(2)	104,2(1)	103,5	103,1	104,5(1)	103,4	103,8
Cl(1)—P—Cl(3)	103,9(1)	103,2	103,7	104,1(1)	103,5	103,5
Cl(2)—P—Cl(3)	102,0(1)	102,5	102,3	102,2(1)	102,6	102,3
N—C(1)—Cl(4)	—	—	—	114,2(1)	112,3	113,6
Угол $\tau$						
Cl(1)—P—N—C(1)	-178,2(4)	-173,3	-173,1	-11	-0,3	-16,1
Cl(2)—P—N—C(1)	63,7(4)	68,6	70,6	-127	-121,6	-136,8
Cl(3)—P—N—C(1)	-60,0(4)	-54,4	-55,3	118	121,0	107,6
P—N—C(1)—Cl(4)	—	—	—	18	5,4	29,2

Примечание. Для данных РСА в скобках указана погрешность измерений.

Как видно из величины рассчитанных торсионных углов (см. таблицу) и рисунка, связи P—Cl(1) и N—C(1) в молекуле I *анти-пери-планарны*, а в молекуле II — *син-пери-планарны*, т.е. расчеты дают те же конформации, что и эксперимент. Эти конформационные особенности следующим образом проявляются в геометрии молекул. Угол Cl(1)—P—N в молекуле II значительно превышает углы Cl(2)—P—N и Cl(3)—P—N вследствие отталкивания, действующего между атомами в *син-пери-планарном* расположении связей P—Cl(1) и N—C(1). В то же время в молекуле I, напротив, угол Cl(1)—P—N существенно меньше, чем два других угла Cl—P—N, а связь P—Cl(1) заметно короче связей P—Cl(2) и P—Cl(3), чего не наблюдается в молекуле II (см. таблицу).

Надо отметить, что геометрия молекул, рассчитанная неэмпирическими методами, согласуется с экспериментальными результатами РСА. Прежде всего, следует подчеркнуть общность



Общий вид молекул  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}(\text{CF}_3)_3$  (a) и  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CCl}_3)_2$  (б) с обозначением атомов (по данным расчетов методом MP2/6-31G\*)

конформационных выводов в обоих случаях ([ 1, 2 ] и таблица). При этом необходимо учитывать, что РСА и квантово-химические методы не могут дать совершенно точного количественного совпадения величин найденных структурных параметров, поскольку в твердом теле геометрия изолированной молекулы искажается влиянием кристаллографических факторов. Кроме того, в эксперименте измерения геометрических параметров проводятся в условиях усреднения молекулярными движениями, тогда как из неэмпирических расчетов равновесная геометрия получена для неподвижных изолированных молекул [ 4 ]. Например, экспериментальные (РСА) значения длин связей P—Cl в молекуле II оказались фактически одинаковыми в пределах погрешности измерений (0,001 Å) [ 2 ], тогда как характер молекулярной конформации соединения II непременно приводит к различию этих связей, что, кстати, демонстрируют и расчеты их длин (см. таблицу).

При использовании различных квантово-химических методов для установления молекулярной геометрии трихлорфосфазосоединения были отмечены [ 5 ] преимущества неэмпирического расчета по сравнению с полуэмпирическим. В рамках же самого неэмпирического подхода в настоящей работе из двух выбранных уровней расчета более результативным оказался метод MP2/6-31G\* с учетом электронной корреляции.

Действительно, хотя результаты расчетов методом RHF/6-31G\* в целом корректно описывают конформации молекул I и II с *анти-пери*-планарной ориентацией связей P—Cl(1) и N—C(1) в случае первой молекулы и *син-пери*-планарной в случае второй, значение характеристического для фосфазосоединений [ 2 ] валентного угла P=N—C в обеих молекулах было получено несомненно завышенным (см. таблицу). Возможной причиной этого является отсутствие учета эффектов электронной корреляции в методе RHF, и потому был проведен расчет геометрии молекул I и II с учетом таких эффектов на уровне MP2.

Включение корреляционных поправок при расчете методом MP2/6-31G\* практически не сказалось на конформации молекулы I (как видно из таблицы, торсионные углы и симметрия связей P—Cl(2) и P—Cl(3) остались, по существу, без изменений). В то же время расчетная величина валентного угла P=N—C значительно уменьшилась и тем самым оказалась близкой к величине, найденной экспериментально (РСА). В случае молекулы II расчет с применением метода MP2/6-31G\* тоже привел к уменьшению угла P=N—C по сравнению с его значением, определенным без учета электронной корреляции, и, как видно из таблицы, это существенно приблизило рассчитанный угол к величине, известной из данных РСА. Одновременное изменение расчетных длин связей P—Cl и торсионных углов, по-видимому, связано с конформационной спецификой молекулы II. При этом полученные геометрические характеристики согласуются с данными РСА лучше, чем при расчете методом RHF/6-31G\* (см. таблицу).

Таким образом, сравнение с экспериментом показывает, что в целом более реалистичную оценку структурных параметров молекул I и II при неэмпирических расчетах дает использование метода MP2/6-31G\*, который может быть рекомендован для теоретического анализа строения подобных соединений.

В заключение укажем на проявление конформационных различий трихлорфосфазосоединений I и II в спектрах ядерного квадрупольного резонанса хлора-35 группы PCl<sub>3</sub> [ 6, 7 ], триплетный характер которых отражает особенности строения этих молекул.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т., Козлов Э.С. // Журн. структур. химии. – 1985. – 26, № 4. – С. 96 – 102.
2. Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т., Юрченко В.М., Козлов Э.С. // Там же. – 1982. – 23, № 2. – С. 72 – 76.
3. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – 14. – P. 1347 – 1363.
4. Bent G.D., Zerrad E., Trucks G.W. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – 104, N 2. – P. 370 – 379.
5. Шуров С.Н., Золотарев И.В., Соифер Г.Б. // Вестн. Перм. ун-та. – 2007. – Вып. 1. Физика. – С. 85 – 88.
6. Козлов Э.С., Гайдамака С.Н., Поволоцкий М.И. и др. // Журн. общ. химии. – 1978. – 48, № 6. – С. 1263 – 1266.
7. Kjunzel I.A., Mokeeva V.A., Soifer G.B., Kozlov E.S. // Spectroscop. Lett. – 1975. – 8, N 2-3. – P. 113 – 117.