

УДК 547.26:118

Исследование внутримолекулярных гипервалентных взаимодействий атома трехвалентного фосфора методом конформационного «щупа»

С. А. Кацюба, В. А. Альфонсов

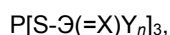
СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ КАЦЮБА — кандидат физико-математических наук, ученый секретарь Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН. Область научных интересов: химия и структура элементоорганических соединений, конформационный анализ, колебательная спектроскопия.

ВЛАДИМИР АЛЕКСЕЕВИЧ АЛЬФОНСОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией стереорегулярных веществ и материалов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН. Область научных интересов: химия и структура элементоорганических соединений, химия природных соединений, органический синтез.

420088 Казань, ул. Арбузова, 8, тел. (8432)76-74-83, факс (8432)75-22-53, E-mail katsyuba@iopc.knc.ru

Слабые невалентные взаимодействия в значительной степени определяют пространственное строение молекул. Они играют важную роль в химических реакциях при формировании переходных состояний, в процессах молекулярного распознавания, биохимических процессах, определяют многие физико-химические свойства соединений и т.д. Хорошо известен и детально изучен такой тип невалентных взаимодействий как водородная связь. Слабые, формально гипервалентные силы, действующие между гетероатомами с неподеленными электронными парами, способными как к донорным, так и к акцепторным взаимодействиям, также вносят определенный вклад в конформационные переходы молекул [1, 2]. О гипервалентных связях известно очень мало, а их природа не всегда достаточно ясна.

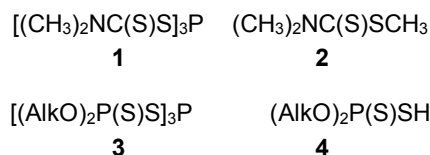
Вопрос о способности атома фосфора участвовать в гипервалентных взаимодействиях первоначально затрагивался нами [3] при рассмотрении структурных особенностей смешанных ангидридов тиокислот P^{III} с общей формулой



где $\Delta = C, P$; $Y = RO, Et_2N, Ph$; $X = S, O$; $n = 1, 2$

Спектры ЯМР растворов указанных фосфорорганических соединений характеризуются аномально высокими значениями химического сдвига δ_P и необычно сильной зависимостью его от температуры [4, 5]. Проведенное исследование показало, что эти вещества объединены общим структурным признаком — коротким контактом между атомом трехвалентного фосфора и терминальными гетероатомами X, входящими в состав кислотных остатков. Расстояние между ними оказалось меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов P и X на величину порядка 0,6—0,8 Е. Такое пространственное сближение может объясняться донорно-акцепторными взаимодействиями $P \leftarrow X$, которые и приводят к высокопольному сдвигу сигнала атома фосфора в ЯМР ^{31}P спектрах этих соединений [5].

Как известно, образование координационных связей ярко проявляется в колебательных спектрах. Однако сравнение спектров трис(диметилдитиокарбамато)фосфита (1) и S-метил-N,N-диметилдитиокарбамата (2) показало, что частоты всех колебаний, локализованных на фрагментах $Me_2NC(S)S-$, практически совпадают для обоих соединений [6]. Аналогичный результат был получен [3, 7] и при сравнении спектров трис(диалкилдитиофосфат)фосфитов (3) и соответствующих дитиофосфорных кислот (4). К тому же силовые постоянные совпадающих структурных фрагментов молекул (1) и (2) [6], а также (3) и (4) [7] практически не отличаются друг от друга, что также указывает на отсутствие выраженной электронной перестройки в дитиокарбаматных или дитиофосфатных фрагментах молекул (1, 3) по сравнению с модельными молекулами (2, 4).



Приведенные факты свидетельствуют в пользу объяснения обсуждаемых коротких внутримолекулярных контактов чисто стерическими и электростатическими эффектами, которые приводят к наблюдаемой пространственной ориентации структурных фрагментов молекул рассматриваемых соединений, — к «вынужденной упаковке». Расчеты методом молекулярной механики [6, 7] подтвердили, что конформации с короткими внутримолекулярными контактами $P^{III} \cdots S$ энергетически предпочтительны для молекул (1, 2) и в отсутствие дополнительного притяжения атомов фосфора и серы. Что касается аномальных значений δ_P , то они, вероятно, обусловлены пространственным экранированием ядер ^{31}P атомами серы, а необычно сильная зависимость δ_P от температуры — температурными изменениями амплитуд торсионных колебаний вокруг ординарных связей $P-S$ и соответствующими изменениями средних эффективных расстояний $P \cdots S = [6, 7]$.

Вместе с тем некоторые наблюдаемые эффекты, по-видимому, объясняются слабым взаимодействием неподеленных электронных пар атомов серы с разрыхляющими орбиталями противоположащих валентных связей $P-S$ [8]. В частности, двугранные углы $>P-S-P=S$ в молекулах (3) составляют всего $\sim 2^\circ$ вместо ожидаемых для обычных *gosh*-конформеров 60° , что может указывать на наличие

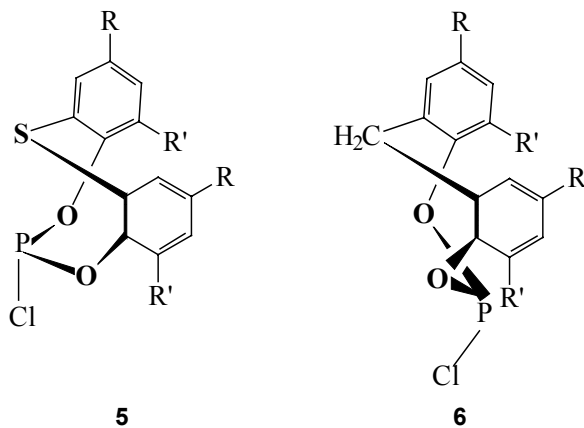
притяжения $>P\leftarrow S$ [8]. Однако на фоне ярко выраженных стерических и электростатических эффектов, вынуждающих эти атомы сблизиться, крайне трудно выделить дополнительные «стягивающие» силы.

Анализ имеющихся рентгеноструктурных данных показывает, что атом P^{III} участвует не только в 1-4, но и в 1-5, 1-6 коротких внутримолекулярных контактах с атомами азота, кислорода и серы (см., например, [9—18]). Эти контакты можно подразделить на следующие три типа.

1. Ярко выраженные внутримолекулярные координационные связи $N\rightarrow P$ [2]. Их образование влечет за собой наиболее существенное уменьшение расстояния фосфор—азот по сравнению с суммой соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов, а также вызывает заметные отклонения целого ряда геометрических параметров молекул от их «стандартных» значений.

2. Контакты между гетероатомами, «скрепленными» между собой жесткими фрагментами (например, в молекулах 1,9-дизамещенных нафталинов) [9, 10, 12]. Жесткость таких фрагментов как раз и является наиболее очевидной причиной подобных контактов. Выявление иных факторов, способствующих их образованию, затруднено. Обычно оно базируется на крайне неоднозначном анализе небольших отклонений валентных углов и/или длин связей от неких ожидаемых значений. Критика такого подхода дана в работах [19—21], где утверждается, что выводы о наличии внутримолекулярного связывания типа $N\rightarrow P$ в молекулах рассматриваемого сорта основаны на неправильном выборе стандартов сравнения.

3. Контакты $P\cdots X$ ($X = N, O, S$) в конформационно гибких циклических молекулах [11, 13—18]. Замена гетероатома X на группу CH_2 ведет к такому изменению конформации цикла, которое «разрушает» внутримолекулярный контакт, например:



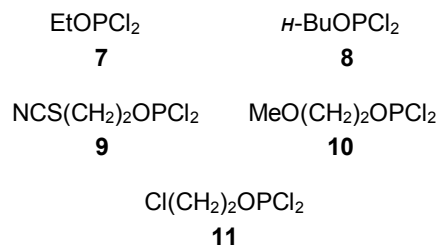
Следует отметить, что наличие коротких внутримолекулярных контактов обычно рассматривается в качестве критерия гипервалентного притяжения, а его интенсивность оценивается по отклонению расстояния $l(P^{III}\cdots X)$ от суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Однако в работе [17] показано, что в циклических системах $l(P^{III}\cdots N)$ варьирует от 2,87 до 3,73 Е (при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3,5 Е), при этом геометрия фрагментов с участием атомов фосфора и азота остается неизменной [17, 18], что не соответствует предположению о существенном взаимодействии между сблизившимися гетероатомами. Расстояние $l(P^{III}\cdots S)$ в молекулах **5** уменьшается от 3,043 Е (при $R = R' = t\text{-Bu}$) до 2,816 Е (при

$R = \text{Me}, R' = t\text{-Bu}$), а затем вновь увеличивается до 2,828 Е при переходе к $R = R' = \text{Me}$ [16]. Как видим, расстояние $l(P^{III}\cdots X)$ может существенно и нерегулярным образом изменяться при вариации экзоциклических заместителей, даже если сам цикл и ближайшее окружение гетероатомов не меняются. Скорее всего это расстояние является функцией целой совокупности взаимодействий, определяющих конформацию гетероцикла, и не может служить основным критерием гипервалентного притяжения между атомами P^{III} и X .

Проведенное рассмотрение позволяет прийти к следующим выводам: а) атом фосфора способен образовывать как «классические» внутримолекулярные связи координационного типа, так и вступать в значительно более слабые взаимодействия с гетероатомами (далее будем называть их гипервалентными притяжениями); б) эти слабые взаимодействия мало сказываются на расстояниях между ковалентно связанными атомами и на величинах валентных углов, но могут влиять на конформацию молекулы; в) интенсивность гипервалентных притяжений нельзя оценивать лишь по расстояниям между взаимодействующими гетероатомами. Таким образом, на основании литературных данных и наших собственных исследований можно, с одной стороны, уверенно констатировать о способности атома P^{III} участвовать в слабых внутримолекулярных гипервалентных связях с другими гетероатомами, а с другой — об отсутствии способов оценки прочности этих связей.

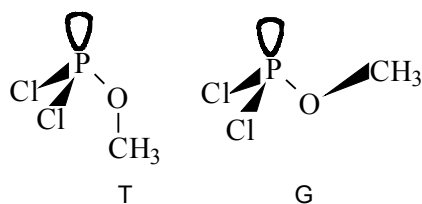
Мы предположили использовать в качестве количественной характеристики гипервалентных взаимодействий их энергию. В основу подхода к оценке этой энергии легло предположение о том, что гипервалентные притяжения стабилизируют только конформации со сблизившимися гетероатомами. Остальные конформеры не испытывают влияния притяжений ввиду слишком большого расстояния $P^{III}\cdots X$. Очевидно, чем сильнее гипервалентное взаимодействие, тем больше его энергетический вклад $E_{\text{гипер}}$ в разность энтальпий ΔH между конформерами первого и второго типов. Нами предложено определять этот вклад, вычитая из экспериментальной величины ΔH соответствующую разность конформационных энергий ΔU , рассчитанную в рамках молекулярной механики без учета гипервалентных сил.

В качестве объектов исследования были выбраны молекулы алкилдихлорфосфитов $XCH_2CH_2-O-PCl_2$ (где $X = H, C_2H_5, Cl, SCN$ и др.), поскольку, как известно [2], соединения подобного строения способны к аттрактивному внутримолекулярному взаимодействию $P^{III}\leftarrow X$. Все экспериментальные измерения ΔH проводились методом колебательной (ИК, КР) спектроскопии, эффективность которой в изучении конформационных превращений общеизвестна.

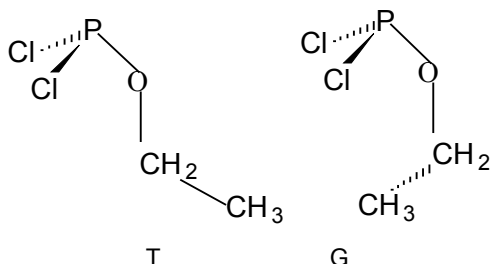


К моменту начала наших исследований было установлено, что молекулы метилдихлорфосфита MeOPCl_2 могут существовать в конформациях *транс* (Т) и *гаш* (G), образующихся за счет внутреннего вращения вокруг

связи P—O; причем заметно стабильнее *транс*-изомеры [22]:



В молекуле этилдихлорфосфита (7) возможно образование *транс*- и *гош*-конформеров, формирующихся за счет внутреннего вращения вокруг связи O—C:



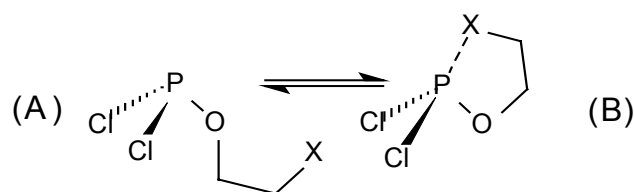
Однако экспериментально обнаруживаются только *транс*-формы [23].

Значительно более ярко проявляются признаки поворотной изомерии в спектрах *n*-бутилдихлорфосфита (8), где количество ИК полос и линий КР почти в полтора раза превышает ожидаемое для одного конформера [24]. Выполнив расчеты методом молекулярной механики, мы убедились, что молекулы 8 способны существовать в 35 спектрально различимых конформациях. Для каждой из них были рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний в рамках теории Ельяшевича—Вильсона [25, 26]. При этом использовались силовые постоянные, взятые из потенциальных полей молекул EtOPCl₂ [23] и *n*-Bu—O—Me [27]. Расчеты позволили отнести компоненты ИК дублета 714/722 см⁻¹ (КР 718/728 см⁻¹) к *транс*- и *гош*-конформациям относительно связи P—O, соответственно (табл. 1). Слабые ИК полосы 560 и 587 см⁻¹ надежно приписаны к *гош*-, а сильная полоса 496 см⁻¹ — к *транс*-конформациям относительно связи O—C. Судя по температурной зави-

симости относительной интенсивности полос 714 и 722 см⁻¹, *транс*-конформер относительно связи P—O более стабилен, чем *гош*-форма ($\Delta H = 2,1 \pm 1,3$ кДж/моль). Разность энтальпий *гош*- и *транс*-конформеров относительно связи O—C оценивалась по полосам поглощения 1305 см⁻¹ (*гош*-формы) и 1320 см⁻¹ (*транс*-формы, см. табл. 1). Получено значение $\Delta H = 3,8 \pm 1,3$ кДж/моль. Эти результаты согласуются с данными молекулярной механики, согласно которым энергия *гош*-конформеров относительно связей P—O и O—C должна быть выше энергии *транс*-форм на ~0,9—2,5 и ~2,5—6,3 кДж/моль, соответственно.

Итак, в соответствии с литературными данными и нашими исследованиями спектров алкилдихлорфосфитов энергетически предпочтительны *транс*-конформации, образующиеся при внутреннем вращении вокруг связей P—O и (P)O—C. Однако относительная стабильность *гош*- и *транс*-конформаций сильно меняется при введении в алкильный радикал молекул AlkOPCl₂ таких групп, как SCN, Cl или OMe. Установлено [24, 28], что энтальпия G-конформеров молекул ряда замещенных алкилдихлорфосфита 9, 10, 11 (см. выше) существенно ниже энтальпии T-конформеров в жидкости.

Таким образом, молекулы типа X(CH₂)₂OPCl₂ находятся преимущественно в «развернутых» конформациях типа (A) при X = H или Et, но предпочитают «скрученные» конформации (B) в случае X = SCN, Cl или OMe.



Предпочтительность «скрученных» форм, по-видимому, объясняется эффектами внутримолекулярного гипервалентного 1-5 притяжения атомов серы, хлора или кислорода к атому P^{III}. Чтобы выделить его вклад по схеме, представленной на рисунке, необходимо откалибровать параметры механической модели молекулы по конформационным энергиям соединений, в которых

Таблица 1

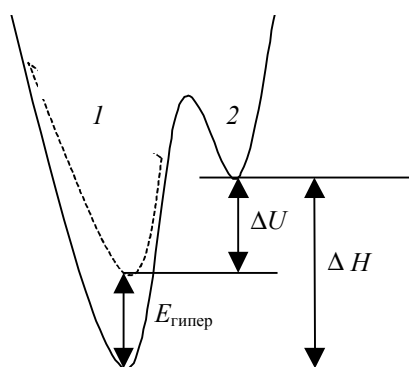
Фрагменты колебательных спектров молекулы *n*-BuO—PCl₂

Эксперимент*		Расчет частот колебаний (ν , см ⁻¹) и их отнесение для конформеров**				
ИК-спектр ν (см ⁻¹), I	КР-спектр ν (см ⁻¹), I, p	TTGG	GTG'G'	TGGG'	GGGG'	тип колебаний***
1320 пл	1315 пл др	1337	1337			t CH ₂
1305 сл	1305 сл др			1307	1307	t CH ₂
722 пл	728 пл р		712		732	ν_s POC
714 с	718 ср р	702		721		ν_s POC
587 сл				596		δ CCO- δ POC + ν PO
560 о.сл					567	δ CCO- δ POC
512 с	512 о.с р	508	498	503	497	ν_s PCl ₂
496 с	496 о.с р	475	486			ν_s PCl ₂ , δ CCC

* Спектры растворов *n*-бутилдихлорфосфита, обозначения интенсивности I полос (линий): пл — плечо, сл — слабая, о.сл. — очень слабая, ср — средняя, с — сильная, о.с. — очень сильная, др-деполяризована, р-поляризована.

** *Транс*-, *гош*-конформации, образующиеся за счет внутреннего вращения вокруг связей P1-O2, O2-C3, C3-C4 и C4-O5.

*** t, ν и δ — соответственно торсионные, валентные и деформационные колебания.



Потенциальная кривая внутреннего вращения для двух равновесных конформеров 1 и 2, из которых 1 стабилизирован внутримолекулярными гипервалентными притяжениями.

Сплошная линия — эксперимент, штриховая — расчет методом молекулярной механики без учета гипервалентных притяжений

гипервалентные взаимодействия отсутствуют или пренебрежимо малы. Тогда соответствующие расчеты дадут правильную оценку всем факторам, определяющим конформационные энергии «гипервалентных» молекул, кроме искомой $E_{\text{гипер}}$.

Нами использовался вариант метода молекулярной механики, специально разработанный для конформационного анализа фосфорорганических соединений [29, 30]. Поскольку изучаемые нами молекулы содержали помимо группы PCl_2 фрагменты $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCSCCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, то необходимо было проверить возможность модели корректно воспроизводить конформационные энергии простых алкиловых и хлоралкиловых эфиров, алкилтиоцианатов и алкилсульфидов. Как оказалось, существующая параметризация требует уточнения. Нам удалось добиться [24, 31], чтобы разности энергий конформеров и барьеры внутреннего вращения, рассчитанные с использованием новых параметров, воспроизвели данные эксперимента и квантовохимических расчетов высокого уровня для вышеупомянутых молекул. Например, вычисленная разность энергий ΔU для T, T, T- и T, G, G'- конформеров $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (1,55 кДж/моль) почти совпадает с соответствующей разностью энтальпий, измеренной [32] в газовой фазе ($1,30 \pm 0,17$ кДж/моль). Следует отметить, что ΔU для данной пары конформеров не оптимизировалась при подборе параметров модели.

Рассмотрим теперь результаты предсказаний относительных энергий конформеров в рамках откалиброванной описанным способом модели для молекулы 10 (табл. 2). Легко видеть, что данные молекулярной механики не согласуются с измеренными величинами $\Delta H(\text{PO}) = -3,7 \pm 1,7$ кДж/моль и $\Delta H(\text{OC}) = -3,3 \pm 0,8$ кДж/моль (в пользу *gosh*-конформаций). Подобное же существенное расхождение расчетов с экспериментом наблюдается и в случае молекулы 9. В то же время молекулярная механика, как показано выше, правильно предсказывает конформационное поведение родственных молекул 8 или $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$. Молекулы 9 и 10 отличаются от двух последних молекул тем, что в них присутствуют как атомы-акцепторы (P), так и атомы-доноры (O, S) электронов в первом и пятом положениях. Рас-

стояния между атомами P1 и O5 в молекуле X сравнимы с суммами соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов в конформациях GGG'T, GGG'G', GG'GG, GG'G'T, GG'G'G и GG'G'G' (табл. 2). Эти *gosh*-конформеры стабилизируются гипервалентными силами притяжения, которые не учитываются в рамках молекулярной механики, поскольку ее параметры калибровались на молекулах, где подобные силы отсутствуют. Отсюда и возникают расхождения между расчетами и экспериментом.

Сравнение молекулярно-механических оценок относительной энергии конформаций (см. табл. 2) с экспериментальными значениями ΔH позволяет найти энергию взаимодействий O5...P1, неучтенных в наших расчетах. Экспериментальная величина $\Delta H(\text{PO})$ — это разность средневзвешенных энергий всех *транс*- и всех *gosh*-конформеров, образующихся за счет внутреннего вращения вокруг связи P—O [33, 34]:

$$\Delta H(\text{PO}) = [\sum E_i W_i \exp(-E_i/RT) / \sum W_i \exp(-E_i/RT)] - (\text{транс}) \\ [\sum E_j W_j \exp(-E_j/RT) / \sum W_j \exp(-E_j/RT)] - (\text{gosh})$$

где W_i и W_j — статистические веса конформеров.

Энергии конформеров E_i и E_j могут аппроксимироваться соответствующими величинами U_i и U_j , рассчитанными в рамках молекулярной механики. Однако в случае конформеров со сближенными атомами P1 и O5, между которыми действуют гипервалентные силы, вместо E_i и E_j следует использовать не сами величины U_i и U_j , а разности $(U_i - E_{\text{гипер}})$ и $(U_j - E_{\text{гипер}})$, соответственно. Уравнение имеет решение относительно неизвестных энергий $E_{\text{гипер}}$, если последние считать одинаковыми для всех конформеров с короткими контактами P1...O5. Решение зависит от того, какие конформеры полагать подходящими для проявления гипервалентных взаимодействий, а какие — неподходящими. При разных вариантах выбора рассчитанная величина $E_{\text{гипер}}$ колеблется в пределах 8,0—18,9 кДж/моль. Аналогичные расчеты, проведенные с использованием экспериментальной разности энергий $\Delta H(\text{CO})$ для молекулы 10 дают значение $E_{\text{гипер}}$ около 10,5—18,8 кДж/моль. Оба решения практически совпадают, что указывает на внутреннюю согласованность предложенного подхода к оценке энергий гипервалентных взаимодействий.

При расчете $E_{\text{гипер}}(\text{P...S})$ для молекулы 9 нами оценивалась энергия только для конформации GGG'G'. Она составляет около 10,5—16,7 кДж/моль [28]. Аналогичная процедура оценки $E_{\text{гипер}}(\text{P...Cl})$ для молекулы 11 дает значение ~10,5—14,63 кДж/моль. Сопоставление $E_{\text{гипер}}(\text{P...Y})$ для Y = O, S, Cl показывает, что энергия изучаемых взаимодействий невелика: она варьирует от 8,0 до 18,9 кДж/моль и в пределах погрешности метода приблизительно одинакова для всех трех рассмотренных гетероатомов. Низкая энергия гипервалентного притяжения делает понятным отсутствие заметного влияния гипервалентных сил на длины валентных связей и величины валентных углов.

Нами также не обнаружено каких-либо специфических признаков гипервалентного связывания в колебательных спектрах рассмотренных дихлорфосфитов. Однако не исключено, что именно гипервалентные силы приводят к снятию вырождения частот $\nu\text{P=S}$ в случае молекулы 3.

Таблица 2

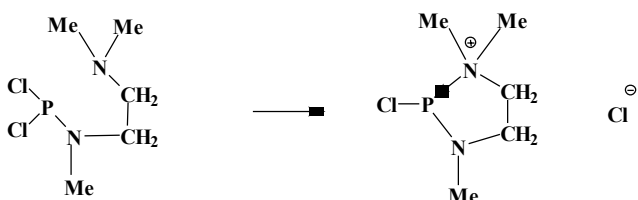
Рассчитанные конформационные характеристики молекулы MeOCH₂CH₂OPCl₂

№	Конформер	Двугранные углы вращения ϕ (в град) вокруг связей*				Относительная энергия конформера, кДж/моль
		P1—O2 (ϕ_1)	O2—C3 (ϕ_2)	C3—C4 (ϕ_3)	C4—O5 (ϕ_4)	
1	TTTT	180	180	180	180	2,76
2	TTTG	179	179	176	75	8,88
3	TTGT	180	186	73	184	0,25
4	TTGG	189	203	62	70	3,56
5	TTGG'	192	198	73	-72	3,56
6	TGTT	151	67	176	179	8,88
7	TGTG	147	68	184	83	14,08
8	TGTG'	151	67	175	-85	17,18
9	TGGT	153	63	61	188	2,64
10	TGGG	150	67	59	80	13,24
11	TGGG'	133	78	73	-84	9,26
12	TGG'T	153	76	-76	172	4,23
13	TGG'G'	141	81	-72	-89	11,90
14	GTTT	68	184	178	178	3,27
15	GTTG	67	184	179	82	9,68
16	GTTG'	66	183	180	-83	11,40
17	GTGT	69	195	72	185	0
18	GTGG	71	192	68	81	8,46
19	GTGG'	65	186	66	-91	4,23
20	GTG'T	66	177	-74	174	2,72
21	GTG'G	63	176	-71	77	4,73
22	GTG'G'	61	164	-62	-67	7,67
23	GGTG	74	109	189	86	13,49
24	GGGT	44	70	59	190	10,14
25	GGGG	73	108	64	76	13,66
26	GGGG'	73	106	62	-91	8,67
27	GGG'T	34	73	-76	173	3,52
28	GGG'G'	26	71	-76	-90	17,81
29	GG'TT	62	-87	179	179	13,66
30	GG'TG	62	-87	177	81	19,27
31	GG'TG'	90	-63	177	-82	18,90
32	GG'GG	67	-111	64	85	12,36
33	GG'G'T	80	-55	-59	182	8,42
34	GG'G'G	60	-81	-69	79	15,54
35	GG'G'G'	79	-59	-56	-80	12,82

Двугранные углы вращения равны нулю при заслонении неподеленной пары электронов на атоме фосфора и связи O2—C3 (ϕ_1), связей P1—O2 и C3—C4 (ϕ_2), O2—C3 и C4—O (ϕ_3), C3—C4 и O5—C6 (ϕ_4).

Синфазные и противофазные валентные колебания трех связей P=S различаются по частоте на 15—20 см⁻¹. Следует отметить, что для теоретического воспроизведения наблюдаемого расщепления $\nu_{\text{P=S}}$ потребовалось ввести силовые постоянные взаимодействия связей P=S (около 0,1) [7], поскольку кинематически они не взаимодействуют.

Что касается зависимости гипервалентных сил от окружения взаимодействующих гетероатомов, то известно [2], что предпочтительность конформаций со сближенными атомами P1 и N5 в молекулах $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{—X—PCl}_2$ значительно возрастает при переходе от X = O к X = NMe. В последнем случае взаимодействия P...N носят гораздо более выраженный характер, чем в молекулах $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{—O—PCl}_2$. Они приводят к образованию внутримолекулярной координационной связи N→P и к замыканию прочного пятичленного цикла



который не разрывается в растворах. Тот факт, что в молекулах типа $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{—X—PCl}_2$ гипервалентные взаимодействия P...N намного слабее при X = O, чем в случае X = NMe, на первый взгляд представляется трудно объяснимым. Казалось бы, поскольку более электроотрицательный X = O должен увеличивать электроакцепторные свойства атома фосфора по сравнению с X = NMe, то наличие в ближайшем к атому фосфора окружении атома кислорода должно повышать силу 1-5 гипервалентного взаимодействия P...N в молекуле типа $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{—O—PCl}_2$, что, как будто, противоречит вышеупомянутым наблюдениям.

Сопоставление конформационных свойств алкилфосфитов и диалкиламидофосфитов позволяет снять это кажущееся противоречие. Дело в том, что конформационное поведение молекул типа $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{—X—PCl}_2$ должно сильно различаться для X = O и X = NMe даже при отсутствии в радикале R гетероатомов, способных притягиваться к атому фосфора. В случае X = O энергетически предпочтительны *транс*-конформации вокруг связей P—O и O—C, что затрудняет сближение фрагментов R и PCl₂. При X = N(Me) выгодно заслонение группы N—CH₂ с неподеленной электронной парой на атоме фосфора [35], что, напротив, способствует «сворачиванию» молекулы в конформацию типа (B) и сближению фрагментов R и PCl₂. Наши расчеты в рамках молекулярной механики подтверждают это предположение. При X = O «свернутые» конформации типа (B) проигрывают «развернутым» конформациям (A) около 9 кДж/моль при отсутствии гипервалентных взаимодействий. В аналогичных условиях, но при X = NMe, конформеры (B) выгоднее, чем (A) примерно на 1 кДж/моль. Таким образом, даже при более слабых эффектах гипервалентного притяжения N...P молекулы $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{—N(Me)—PCl}_2$ способны замыкаться в более прочный пятичленный цикл, чем молекулы $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{—O—PCl}_2$.

Относительно природы гипервалентных сил ранее высказывалось мнение [18], что они сводятся к просто-

му кулоновскому притяжению положительно заряженного атома фосфора к гетероатомам, несущим избыточный отрицательный заряд. Однако на основании сопоставления имеющихся экспериментальных данных с результатами расчетного моделирования *ab initio* в рамках молекулярной механики нам удалось показать, что гипервалентные силы невозможно представить как простую сумму кулоновских взаимодействий заряженных атомов. В частности, расчеты в рамках теории функционала плотности или метода Хартри—Фока не позволяют правильно воспроизвести относительную энергетическую стабильность конформеров с внутримолекулярной гипервалентной связью и без таковой. Вероятно, это указывает на связь гипервалентных сил с дисперсионными взаимодействиями, поскольку именно они не учитываются при вычислениях методами теории функционала плотности и Хартри—Фока.

Таким образом, изучение внутреннего вращения конформационно гибких фрагментов молекул, соединяющих атом фосфора с различными атомами-донорами, позволило выявить слабые невалентные силы, действующие между этими атомами, и количественно оценить их интенсивность. Очевидно, используя в качестве своеобразного «щупа» подобные конформационно подвижные цепи, на концах которых располагаются активные центры, можно изучать особенности электронного и пространственного строения разнообразных систем, потенциально способных к специфическим взаимодействиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-33691а). Авторы благодарят А.В. Чернову, А.Е. Вандюкову, Л.В. Аввакумову, Р. Шмутцлера, К. Мелники, Р.М. Камалова, И.А. Литвинова, О.Н. Катаеву, О.Н. Щербу, на разных этапах принимавших участие в выполнении проекта.

ЛИТЕРАТУРА

- Holmes R.R. Chem. Rev., 1996, v. 96, p. 927.
- Kaukorat T., Neda I., Schmutzler R. Coord. Chem. Rev., 1994, v. 137, № 1, p. 53—107.
- Альфонов В.А., Пудовик Д.А., Литвинов И.А., Кацюба С.А. и др. Докл. АН СССР, 1987, т. 296, № 1, с. 103—106.
- Альфонов В.А., Исмаев И.Э., Пудовик Д.А., Еникеев К.М. и др. Ж. общ. химии, 1984, т. 54, № 6, с. 1258—1261.
- Юфит Д.С., Стручков Ю.Т., Пудовик М.А. и др. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 5, с. 1190—1193.
- Кацюба С.А., Альфонов В.А., Шегеда В.Н., Пудовик Д.А. Ж. общ. химии, 1996, т. 66, № 5, с. 772—775.
- Кацюба С.А., Филиппова Е.А., Альфонов В.А., Шагидуллин Р.Р. и др. Там же, 1988, т. 58, № 8, с. 1744—1752.
- Alfonsov V., Litvinov I., Kataeva O., Katsyuba S., Pudovik D. Book of Abstracts of XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry. Jerusalem, Israel, July 16—21, 1995, p. 46.
- Chuit C., Reye C. Eur. J. Inorg. Chem., 1998, № 12, p. 1847—1857.
- Carre F.H., Chuit C., Corriu R.J.P. e. a. Ibid., 2000, № 4, p. 647—653.
- Chandrasekaran A., Day R.O., Sood P., Timosheva N.V. e. a. Phosphorus, Sulfur and Silicon and the related elements, 2000, v. 160, p. 1—27.

12. Chandrasekaran A., Timosheva N.V., Day R.O., Holmes R.R. *Inorg. Chem.*, 2000, v. 39, № 7, p. 1338.
13. Chandrasekaran A., Sood P., Day R.O., Holmes R.R. *Ibid.*, 1999, v. 38, № 14, p. 3369—3376.
14. Sood P., Chandrasekaran A., Day R.O., Holmes R.R. *Ibid.*, 1998, v. 37, № 24, p. 6329—6336.
15. Timosheva N.V., Chandrasekaran A., Day R.O., Holmes R.R. *Ibid.*, 1998, v. 37, № 15, p. 3862—3867.
16. Sherlock D.J., Chandrasekaran A., Day R.O., Holmes R.R. *Ibid.*, 1997, v. 36, № 22, p. 5082—5089.
17. Литеинов И.А., Катаева О.Н., Тимошева Н.В., Тимошева А.П. *Ж. общ. химии*, 1998, т. 68, № 10, с. 1669—1673.
18. Devellers J., Houalla D., Bonnet J.-J., Wolf R. *Nouveau J. Chim.*, 1980, v. 4, № 3, p. 179—184.
19. Schiemenz G.P., Porksen S., Nather C. *Z. Naturforsch. B-A. J. Chem. Sci.*, 2000, v. 55, № 9, p. 841—854.
20. Schiemenz G.P., Bukowski R., Eckholtz L., Varnskuhler B. *Ibid.*, 2000, v. 55, № 1, p. 12—20.
21. Schiemenz G.P. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 2000, v. 163, p. 185—202.
22. Durig J.R., Robb J.B. *J. Mol. Struct.*, 1996, v. 375, № 1, p. 53.
23. Кацюба С.А., Надысева О.Н., Шегеда В.Н., Степанов Г.С. *Ж. прикл. спектр.*, 1992, т. 56, № 5—6, с. 725—728.
24. Katsyuba S.A., Schmutzler R., Avvakumova L.V. *e. a. J. Mol. Struct.*, 1999, v. 475, p. 13—25.
25. Колебания молекул / Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. М.: Наука, 1972.
26. Теория колебательных спектров / Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. М.: Издательство, 1960, 357 с.
27. Shimanouchi T., Matsuura H., Ogawa Y., Harada I. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1978, v. 7, p. 1323.
28. Katsyuba S.A., Kamalov R.M., Scherba O.N., Stepanov G.S., Alfonsov V.A. *J. Mol. Struct.*, 1997, v. 435, p. 281—288.
29. Плямоватый А.Х., Дашевский В.Г., Кабачник М.И. *Докл. АН СССР*, 1977, т. 234, № 5, с. 1100—1103; т. 235, № 1, с. 124—127.
30. Гурарий Л.И., Плямоватый А.Х., Аршинова Р.П. и др. Там же, 1977, т. 232, № 6, с. 1304—1307.
31. Кацюба С.А., Вандюков А.Е. *Ж. общ. химии*, 1998, т. 68, № 11, с. 1921—1924.
32. Yoshida H., Tanaka T., Matsuura H. *Chem. Lett.*, 1996, № 6, p. 637—638.
33. Пентин Ю.А., Татевский В.М. *Ж. физ. химии*, 1957, т. 21, № 8, с. 1830—1838.
34. Шагидуллин Риф.Р., Чернова А.В., Плямоватый А.Х., Шагидуллин Р.Р. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1991, с. 1993.
35. Кацюба С.А., Филиппова Е.А., Шагидуллин Р.Р., Шакиров И.Х., Нуретдинова О.Н. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 1998, с. 391.