

Теоретический конформационный анализ фосфорорганических соединений[†]

Я.А.Верещагина, Э.А.Ишмаева, В.В.Зверев

Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К.Маркса, 68, факс (8432)38–2637

Казанский государственный университет

420008 Казань, ул. Кремлевская, 18, факс (8432)38–7063

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова

Казанского научного центра Российской академии наук

420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8, факс (8432)75–2253

Обобщены и систематизированы литературные данные по теоретическому конформационному анализу ациклических соединений трех- и четырехкоординированного фосфора методами квантовой химии. Проведено сопоставление полученных теоретических результатов с экспериментальными данными для широкого ряда таких соединений, рассмотрены основные закономерности и тонкие конформационные особенности их строения.

Библиография — 221 ссылка.

Оглавление

I. Введение	323
II. Конформационный анализ соединений трех- и четырехкоординированного фосфора	325
III. Заключение	338

I. Введение

Развитие конформационного анализа обусловлено в первую очередь необходимостью объяснять и предсказывать реакционную способность молекул в зависимости от их пространственной структуры. Пионерские работы Бартон, опубликованные в 1950 г., положили начало интенсивному развитию этой области, ныне охватывающей практически все разделы органической химии. Именно Бартону посвя-

щена фундаментальная монография Илиела, Аллинжера, Энжиала и Моррисона «Конформационный анализ»,¹ до сих пор остающаяся настольной книгой исследователей, которые занимаются изучением строения молекул. Хрестоматийной стала фраза этих авторов: «Химик, не понимающий конформационного анализа, не понимает органической химии». Важнейшую роль в этой области исследований играют физические методы изучения строения молекул и квантово-химические расчеты.

Однако теоретический конформационный анализ элементоорганических соединений (ЭОС) пока разработан относительно мало, несмотря на все достижения квантовой химии. В цитированной книге Илиела и соавт. нет даже упоминания о конформациях элементоорганических соединений. Для фосфорорганических соединений (ФОС) с координационным числом (КЧ) атома фосфора 3 и 4 основные геометрические параметры молекул (валентные углы, длины связей и т.д.), а также важнейшие фундаментальные характеристики связей фосфора (например, полярность и поляризуемость) в то время еще не были определены. Это затрудняло использование классических методов органической химии при изучении строения ФОС в растворах.

«Чистый» конформационный контроль протекания той или иной реакции наблюдается достаточно редко. Для элементоорганических, в частности фосфорорганических, соединений подобные примеры вообще отсутствуют. Гораздо чаще изучается реакционная способность геометрических

Я.А.Верещагина. Кандидат химических наук, доцент кафедры общей химической технологии факультета нефти и нефтехимии КГТУ, старший научный сотрудник КГУ. Телефон: (8432)31–5416, e-mail: yavereshchagina@yahoo.com
Область научных интересов: экспериментальный и теоретический конформационный анализ органических и фосфорорганических соединений.

Э.А.Ишмаева. Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией элементоорганических соединений КГУ. Телефон: (8432)31–5416, e-mail: Eleonora.Ishmaeva@ksu.ru
Область научных интересов: полярность, поляризуемость, пространственное и электронное строение элементоорганических соединений.

В.В.Зверев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории оптической спектроскопии ИОФХ КНЦ РАН. Телефон: (8432)93–2156, e-mail: zverev@iopsc.knc.ru
Область научных интересов: фотоэлектронные спектры и электронное строение органических и элементоорганических соединений.

Дата поступления 7 апреля 2004 г.

[†] Посвящается академику Владимиру Исааковичу Минкину в связи с 70-летием.

изомеров, моделирующих определенную конформационную ситуацию. Прежде всего это связано с синтезом соединений, в которых стабилизирующая «якорная» группа (часто это *трет*-бутильная группа или гетероциклический заместитель) в составе молекулы способна закрепить только один ее конформер. Большинство таких исследований выполнено на примере замещенных циклогексанов и их гетероаналогов. Для фосфорорганических соединений, за редкими исключениями, теоретические исследования тонких особенностей пространственного и электронного строения не проводились вплоть до 1980-х гг.

Развитию конформационного анализа ФОС способствовало их широкое практическое использование и, как следствие, необходимость целенаправленного синтеза веществ с заданными свойствами. Установление строения и тонких конформационных особенностей этих соединений играет также важную роль при изучении механизмов реакций с участием ФОС и их реакционной способности. Начиная с 1970–1980 гг. стал актуален и общетеоретический анализ закономерностей и особенностей пространственного и электронного строения ФОС, а также сопоставление полученных результатов с общими концепциями органической химии.

Значительным шагом вперед в этом направлении была разработка методологии конформационного анализа сложных молекул органических и элементоорганических соединений, в том числе и ФОС, описанная в обзоре Верещагина и Вульфсона.² Эта методология оказалась исключительно эффективной при исследовании строения широкого круга соединений различных классов в растворах, где протекает большинство химических реакций.

Большой цикл работ по экспериментальному конформационному анализу ФОС был выполнен в Казани учеными школ академика Б.А.Арбузова и члена-корреспондента РАН А.Н.Пудовика. Отличительная особенность этих исследований, результаты которых отражены в ряде обзоров^{3–8}, — применение комплекса дополняющих друг друга физических методов (колебательной и фотоэлектронной (ФЭС) спектроскопии, ЯМР, РСА, дипольных моментов и эффекта Керра, анализа рэлеевского светорассеяния).

Попытки теоретического обоснования имеющегося к настоящему времени огромного массива экспериментальных данных по конформациям ФОС до сих пор сравнительно немногочисленны, хотя в последние годы число таких работ растет. Подчеркнем, что речь идет о неэмпирических расчетах высокого уровня, поскольку полуэмпирические методы квантовой химии используются уже несколько десятилетий. Несмотря на то что каждый из этих методов имеет довольно ограниченную область применения и требует определенной осторожности при использовании,⁹ в ряде случаев обращение к ним вполне оправдано,[‡] что продемонстрировано ниже на ряде конкретных примеров.

В литературе неоднократно отмечалось, что для теоретического исследования различных свойств ФОС достаточно неэмпирических расчетов с весьма экономным базисом 3-21G*. Однако рассчитанные энергии *цис*-, *транс*- и *гош*-конформеров молекул H₂P–ОН и H₂P(O)ОН (табл. 1, 2) иллюстрируют ограниченную применимость данной модели. При малой разнице энергий конформеров по-

Таблица 1. Полная энергия (E) *цис*-конформера H₂PОН и разность энергий конформеров $\Delta E = E(\text{транс}) - E(\text{цис})$, рассчитанные в различных квантово-химических приближениях.^a

Метод	Базис	E , а.е.	ΔE , ккал·моль ^{–1}
Хартри–Фока	3-21G(d)	–415.27576	–0.80
	6-31G	–417.22858	1.76
	6-31G(d)	–417.31424	0.11
	6-31 + G(d)	–417.319909	0.28
	6-31G(d,p)	–417.32531	0.12
	6-31 + G(d,p)	–417.331052	0.26
	6-311G(d,p)	–417.36867	–0.62
	6-311 + G(d,p)	–417.37360	0.09
	6-311G(2d,2p)	–417.380881	–0.56
	6-311 + G(2d,2p)	–417.383562	–0.05
	6-311 + G(2d,2p)	–417.384770	0.08
	6-311 + G(2d,2p)	–417.384820	0.08
	6-311 + G(3d,2p)	–417.389418	0.00
	6-311 + G(3d,3p)	–417.389620	0.01
MP2	6-31G(d)	–417.596726	0.69
MP3	6-31G(d)	–417.613711	0.53
MP4	6-31G(d)	–417.618745	0.54
MP2	6-311 + G(3d,2p)	–417.750979	0.22
B3LYP	6-31G(d)	–418.362668	0.72
B3LYP	6-31G(dp)	–418.371584	0.72
DFT/PBE	TZ2P	–418.184044	0.23

^a В.В.Зверев, неопубликованные данные.

следовательное увеличение размеров базиса вплоть до 6-311 + G(2d,2p) не сопровождается монотонным изменением их рассчитанных свойств (подобно тому, как это наблюдается для полной энергии), а учет корреляции электронов приводит к существенному изменению относительной устойчивости конформеров. Отсюда, по-видимому, следует, что

Таблица 2. Полная энергия ($E_{\min}$) *гош*-конформера H₂P(X)ОН (X = O, S), торсионный угол ХРОН ($\varphi_{\min}$) и барьер вращения $\Delta E = E(\text{цис}) - E_{\min}$.^a

Метод	Базис	$E_{\min}$, а.е.	$\varphi_{\min}$, град	ΔE (см. ^b)
H ₂ P(O)ОН				
Хартри–Фока	3-21G(d)	–489.771315	0	0.000
	6-31G(d,p)	–492.226614	0	0.000
	6-31 + G(d,p)	–492.229600	10	0.002
	6-311G(d,p)	–492.284637	20	0.019
	6-311 + G(d,p)	–492.326792	25	0.061
	6-311 + G(2d,2p)	–492.290078	0	0.000
	6-311 + G(3d,3p)	–492.317056	0	0.000
MP2	6-31G(d)	–492.678535	39	0.297
MP3	6-31G(d)	–492.683435	32	0.120
MP4	6-31G(d)	–492.694606	34	0.163
B3LYP	6-31G(d)	–493.615503	40	0.334
B3LYP	6-31G(d,p)	–493.624409	42	0.323
DFT/PBE	TZ2P	–493.403126	40	0.282
H ₂ P(S)ОН				
Хартри–Фока	3-31G(d)	–810.771315	0	0.000
	6-31G(d,p)	–814.867500	0	0.000
	6-31G(d)	–815.259610	22	0.048
MP2	6-31G(d)	–816.581483	26	0.059
DFT/PBE	TZ2P	–816.262590	21	0.050

^a В.В.Зверев, неопубликованные данные. ^b В ккал·моль^{–1}.

[‡] В частности, авторы работы¹⁰ провели сопоставление результатов конформационного анализа широкого ряда циклических систем неэмпирическими (HF/3-21G) и полуэмпирическими (AM1) методами квантовой химии, а также методом молекулярной механики (ММ2) и пришли к выводу, что все три вида расчетов дают близкие результаты. Однако метод AM1, правильно передавая конформацию молекул, приводит к ошибкам при оценке относительной стабильности конформеров.

конформационные энергии ФОС, полученные квантово-химическим расчетом без анализа роли корреляционных эффектов, могут давать заметные расхождения с экспериментом. Среди большого числа приближений, используемых для анализа внутримолекулярных взаимодействий, на наш взгляд, заслуживают внимания упрощенные орбитальные модели. Такие модели, полученные посредством факторизации электронной оболочки молекулы, в ряде случаев подтверждаются данными ФЭС.^{11–13}

В настоящем обзоре впервые обобщены данные по внутреннему вращению относительно простых связей фосфора, полученные на основе результатов расчетов и их сопоставления с экспериментом. Рассмотрены ФОС, содержащие хотя бы одну связь P—C или P—XR (X = O, S, N; R — углеводородный заместитель) с КЧ фосфора 3 (P^{III}) и 4 (P^{IV}). Строение соединений низкокоординированного фосфора (см. работы^{14–25}) и фосфорсодержащих гетероциклов^{26–31} не обсуждается. Не рассматриваются также комплексы металлов с ФОС, поскольку эта обширная и специфическая область фосфорорганической химии требует отдельного анализа.

В обзоре отражены работы по теоретическому конформационному анализу ФОС, выполненные в основном за последние 10–15 лет, рассмотрена литература до середины 2003 г. Кроме того, приведены наиболее важные и приоритетные работы или обзоры предыдущих лет в области экспериментального и теоретического конформационного анализа фосфорорганических соединений.

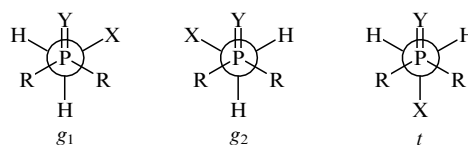
II. Конформационный анализ соединений трех- и четырехкоординированного фосфора

1. Внутреннее вращение вокруг связей P—C(sp³)

Со времени публикации первых обзоров^{5,8} по конформациям ациклических ФОС, в которых атомы P^{III} и P^{IV} связаны с различными элементами-органогенами, прошло 20 лет. Работы, проанализированные в этих обзорах, в основном были экспериментальными исследованиями и полуэмпирическими квантово-химическими расчетами (в редких случаях — неэмпирическими расчетами для небольшого числа простых молекул). Развитие конформационных исследований в указанной области сопровождалось обобщением и критическим анализом большого массива экспериментальных данных, полученных методами газовой электронографии (ГЭ) и рентгеноструктурного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии, спектроскопии КР, ЯМР, а также результатов квантово-химических расчетов. Наряду с этими общими физическими методами важную роль в исследовании конформаций играют сравнение и анализ экспериментально измеренных и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов молекул (далее — метод дипольных моментов) и данных по двулучепреломлению в электрическом поле, или эффекту Керра (далее — метод эффекта Керра). Большой вклад в изучение конформационных равновесий вносит метод ФЭС.

В настоящее время сформулированы основные закономерности внутреннего вращения относительно связей P—C(sp³) в молекулах ФОС. Внутреннее вращение вокруг связи P—C(sp³) ввиду тетраэдрического окружения участвующего в ней атома углерода имеет трехкратный барьер. С самого начала конформационного анализа ФОС предполагалось, что наиболее устойчивыми для этой связи, по аналогии со связью C(sp³)—C(sp³), должны быть незаслоненные *гош*- или *транс*-конформации⁵ (хотя из-за недостатка данных сначала рассматривалась также и заслоненная *цис*-форма). Проекция Ньюмена стабильных конформаций ФОС показаны ниже.⁵

По современным представлениям в подавляющем большинстве случаев предпочтительные конформации ФОС относительно связи P—C(sp³) — незаслоненные *гош* (синклинальные) или *транс* (антиперипланарные) формы.



Эта закономерность реализуется независимо от координационного состояния атома фосфора (P^{III} или P^{IV}) и от наличия в молекулах ФОС одной, двух или трех таких связей. В то же время специфические взаимодействия (например, внутримолекулярное водородное связывание) и эффекты сопряжения (например, в системе связей O=P—O—Si) могут стабилизировать заслоненную *цис* (синперипланарную) конформацию.

Соотношение различных ротамеров и причины их стабилизации определяются балансом внутримолекулярных сил отталкивания и притяжения, т.е. суммой электростатического взаимодействия диполей, стерических и ориентационных взаимодействий, внутримолекулярных электронных эффектов и др. Заметим, что общий набор и относительная устойчивость предпочтительных конформеров, за редкими исключениями, не зависят от агрегатного состояния исследуемого вещества (кристалл, жидкость или раствор). Так, конформация, реализующаяся в кристалле, практически всегда присутствует в жидкости и в растворе, хотя в жидкой фазе часто сосуществуют несколько незаслоненных ротамеров, и конформационная картина в этом случае становится богаче.

За последние 15 лет относительная стабильность конформаций фосфорорганических молекул при вращении вокруг связи P—C(sp³) широко изучалась с использованием полуэмпирических и неэмпирических методов квантовой химии.^{32–44} Так, авторы работ^{34–36}, проанализировав спектроскопические и структурные данные для фосфиноксидов и фосфинсульфидов с привлечением полуэмпирического метода MNDO/H, пришли к выводу, что этот метод дает удовлетворительное общее описание геометрии и различных физико-химических характеристик молекул ФОС. Результаты экспериментального (конформационная устойчивость по данным ИК-спектров в зависимости от температуры) и теоретического (неэмпирические расчеты) конформационного анализа молекулы этилдифторфосфина, полученные Дюригом с соавт.,^{38,39} хорошо согласуются друг с другом. В этом соединении предпочтительны шахматные *гош*- и *транс*-формы, причем разница их энергий невелика и составляет 0.23 ± 0.02 ккал·моль⁻¹.

Экспериментальный (ИК-спектры и спектры КР) конформационный анализ и полуэмпирические расчеты, проведенные ранее этой же группой исследователей для молекул ClCH₂PF₂,⁴³ EtP(S)Cl₂ и CD₃CH₂P(S)Cl₂,³² привели к тем же принципиальным результатам. Для всех рассмотренных соединений характерны незаслоненные *гош* (симметрия C₁) и *транс* (симметрия C_s) формы, причем более устойчив *гош*-конформер. В твердой фазе он доминирует, а в жидкости существует конформационное равновесие *гош* ⇌ *транс*, однако *гош*-форма более стабильна (разница энергий составляет 0.60 ккал·моль⁻¹).³² Оценки высоты барьеров вращения относительно связи P—C(sp³) в EtP(S)Cl₂ (2.22 ккал·моль⁻¹) и CD₃CH₂P(S)Cl₂ (2.71 ккал·моль⁻¹), сделанные авторами цитируемой работы, лежат в ранее установленных пределах.

Неэмпирические расчеты вращения вокруг связи P—C(sp³) в карбанионах, стабилизированных пятивалент-

ным фосфором,³⁷ показали, что при наличии в молекулах электроотрицательных заместителей барьер вращения выше в соединениях с $P=S$ -группами, а при наличии электроположительных заместителей — в соединениях с группами $P=O$. Результаты рентгеноструктурного исследования и теоретического конформационного анализа (с помощью неэмпирических и полуэмпирических расчетов) 1-алкоксиэтилдифенилфосфиноксида³³ также хорошо согласуются друг с другом.

Недавнее исследование молекулы $EtPH_2$ (см.⁴⁰) неэмпирическими методами в базисах HF, MP2, BLYP и B3LYP показало, что при внутреннем вращении относительно связи $P-C(sp^3)$ наиболее стабильны два конформера с *транс*- и *гош*-ориентацией метильной группы относительно неподеленной электронной пары (НЭП) атома P^{III} . Оптимизированные структурные параметры хорошо согласуются с данными, полученными методом микроволновой спектроскопии. Результаты газовой электронографии и различных неэмпирических расчетов для бис(трихлорсил)л-трет-бутилфосфина также удовлетворительно согласуются между собой,⁴² хотя в структуре имеются искажения и координация атомов кремния и углерода отклоняется от правильной тетраэдрической. С помощью программы Gaussian 98 (HF, MP2 и DFT/B3LYP/6-311G**) были рассчитаны и сопоставлены с данными ИК-спектроскопии частоты колебаний метилфосфина CH_3PH_2 и некоторых его дейтерированных производных.⁴⁴

В работах^{45,46} с использованием полуэмпирического метода PM3 был проведен теоретический конформационный анализ широкого ряда наиболее характерных (с точки зрения конкуренции электростатических и стерических взаимодействий) представителей замещенных фосфиноксидов $R^1R^2P(O)CH_2X$, где $R^1 = R^2 = Me, Et, Pr^i, Bu^t, Ph$; $X = Me, CN, Ph, Cl$. Выбранный расчетный метод достаточно хорошо воспроизвел структурные характеристики, полученные методами ГЭ и РСА для триалкилфосфиноксидов, а также соответствующих сульфидов, селенидов и теллуридов,⁴⁷ и продемонстрировал удовлетворительное согласие с данными спектроскопии. Авторы показали, что для рассмотренных фосфиноксидов расчеты позволяют адекватно интерпретировать большую совокупность экспериментальных данных (дипольные моменты, константы Керра, колебательные спектры веществ в различных агрегатных состояниях и растворителей при разной температуре) и предсказывают непротиворечивый набор устойчивых конформаций. В частности, было установлено уменьшение заселенности формы с *транс*-ориентацией связей $P=O$ и $C-X$ по мере увеличения объема заместителей у атома фосфора и в метиленовой группе.

В Кембриджском банке структурных данных диалкильные и алкиларильные производные $R^1R^2P(O)CH_2X$ с указанными выше заместителями относительно немногочисленны. Тем не менее авторы работ^{45,46} отмечают, что среди имеющихся кристаллических структур статистически наиболее вероятна конформация $P^{IV}-C(sp^3)$ с *гош*-ориентацией связи $C-X$ и фосфорильной группы $P=O$ и углами $X-C-P-O$ 30–60°. Из гистограмм торсионных углов в молекулах фосфиноксидов, содержащих фрагмент $CP(Ph)(O)CH_2X$ (рис. 1), видно, что в кристаллических соединениях ориентация плоскости аренового цикла относительно связи $P=O$, задаваемая углом τ_2 , близка к заслоненной. Согласно данным ГЭ, аналогичная ситуация наблюдается для моно- и диарилзамещенных фосфиноксидов в газовой фазе.⁴⁸

Экспериментальный (РСА, ИК-спектры, дипольные моменты) и теоретический (PM3) конформационный анализ молекулы бис(метоксикарбонилметил)фенилфосфиноксида $PhP(O)(CH_2CO_2Me)_2$ показал, что как в кристалле, так и в растворе преобладает синклиальная (*гош*) ориентация заместителей относительно связей $P-C(sp^3)$ и $C(sp^3)-C(sp^2)$.⁴⁹

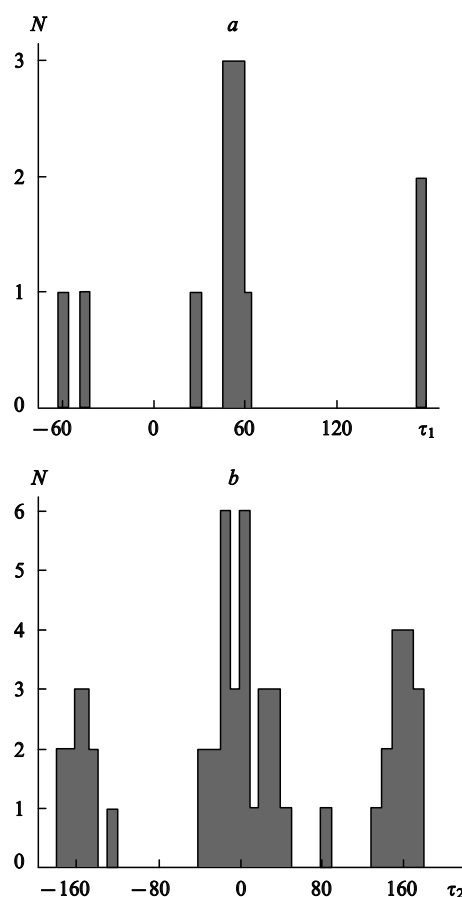


Рис. 1. Гистограммы величин торсионных углов в молекулах фосфиноксидов, содержащих фрагмент $CP(Ar)(O)CH_2X$; цитировано по Кембриджскому банку структурных данных. а — угол OPCX (τ_1), б — угол ArPO (τ_2) (см. текст).

Неэмпирический расчет (HF, DFT, MP2) молекулярной геометрии родственных фосфонатов $(RO)_2P(O)CH_2C(O)X$, где $X = Me, EtS, Ph$ и Et_2N , также предсказал шахматную *гош*-ориентацию связи CH_2-P и карбонильной группы.⁵⁰

Как было отмечено выше, сопоставление расчетных данных с экспериментальными результатами (ИК-, микроволновая спектроскопия, спектроскопия КР, ГЭ, РСА, дипольные моменты) по конформационному анализу широкого ряда ФОС с одной связью $P^{III}-C$ (см.^{51–59}) или $P^{IV}-C$,^{60–68} а также с двумя⁶⁹ и тремя^{70,71} связями $P^{IV}-C$ приводит к выводу о реализации в них шахматных *гош*- и *транс*-конформаций независимо от валентного состояния атома фосфора, числа осей внутреннего вращения и агрегатного состояния. Так, неэмпирический расчет молекулы $EtPCl_2$ (HF/6-31G**) дает классическую *гош*-конформацию с торсионным углом $\varphi = 60^\circ$; при этом *транс*-форма на 2.09 ккал·моль⁻¹ менее стабильна. В молекулах других соединений может стабилизироваться *гош*- или *транс*-форма в соответствии с пространственными и электронными влияниями заместителей.

В последние годы были получены интересные результаты конформационного анализа ФОС с объемным фуллереновым заместителем.^{72–77} Так, в работе⁷⁷ расчеты методом функционала плотности (DFT/PBE/TZ2P) с обменно-корреляционным потенциалом Пердью–Бурке–Эрнсерхофа (PBE)⁷⁸ и трехэкспонентным базисным набором с двумя поляризационными функциями (TZ2P) по программе PRIRODA⁷⁹ были применены к исследованию электронного и пространственного строения нового производного

Таблица 3. Полные энергии (E , а.е.), энтальпии образования (ΔH , ккал·моль⁻¹), относительные энергии (ΔE , ккал·моль⁻¹) и торсионные углы некоторых стабильных конформаций метанофуллерепа $C_{60}C(CO_2Me)[P(O)(OMe)_2]$.⁷⁷

Конформация ^a	<i>E</i> или ΔH (см. ^b)	ΔE	Торсионные углы, град			
			OCCP	CCP(O)	(O)POC	(O)POC
<i>Метод DFT/PBE/TZ2P</i>						
— <i>ac</i>	−3197.217965	0.00	93	−144	35	50
<i>ac</i>	−3197.216779	0.74	91	148	−55	−29
<i>sp</i>	−3197.214680	2.06	88	23	26	47
<i>Метод PM3</i>						
— <i>ac</i>	582.20	0.00	91	−131	−42	48
<i>ac</i>	582.19	0.00	88	141	−47	45
<i>sp</i>	582.30	0.10	87	20	−47	42

^a —ac — (—)-антиклиальная, ac — (+)-антиклиальная, sp — синперипланарная. ^b E в методе DFT/PBE/TZ2P, ΔH в методе PM3.

фуллерепа — фосфорилированного метанофуллерепа $C_{60}C(CO_2Me)[P(O)(OMe)_2]$. Согласно расчетам, наиболее стабильные конформации фосфорилированного метанофуллерепа характеризуются кулоновским взаимодействием фосфорильного атома кислорода с одним из атомов углерода фуллерепа и поляризацией данного фрагмента, что создает асимметрию длин связей и зарядов на атомах в кластере C_{60} . Установлено альтернирование и затухание изменения длин связей C—C в цисоидных полиеновых фрагментах, примыкающих к экзо-координированной связи C—C фуллерепа остова, по мере удаления от экзо-координированных атомов углерода. Внутреннее вращение группы $P(O)(OMe)_2$ вокруг связи $C_{60}C—P$ приводит к трем наиболее стабильным конформациям (табл. 3), из которых две антиклиальные (—ac и ac) с торсионными углами C—C—P=O —144° и 148° более устойчивы ($\Delta E = 0$ и 0.74 ккал·моль⁻¹).[§] В третьей, менее стабильной синперипланарной (sp) конформации ($\Delta E = 2.06$ ккал·моль⁻¹) ориентация связей C—C и P—O отвечает искаженной (в сторону *цис*-ориентации) *гош*-форме (угол C—C—P=O 23°).

В теоретическом исследовании⁷⁵ внутреннего вращения вокруг связей P—C в $C_{60}C[P(O)(OMe)_2]_2$ почти полностью воспроизводится картина, полученная в работе⁷⁷ для фосфорсодержащего фуллерепа $C_{60}C(CO_2Me)[P(O)(OMe)_2]$. В этом случае также наиболее стабильны две антиклиальные конформации, а третья по устойчивости — *гош*-форма, искаженная в сторону *цис*-ориентации (торсионный угол C—C—P=O 23°) (рис. 2). Отмеченное авторами работы⁷⁵ различие результатов, полученных методами DFT/PBE/TZ2P и PM3, обусловлено тем, что стабилизирующее взаимодействие фосфорильной группы с остовом C_{60} через пространство, воспроизводимое на уровне DFT/PBE/TZ2P, слабо проявляется в полумпирической схеме PM3. Если для соединения $MeP(O)(OMe)_2$ конформеры *gg* и —*g—g* эквивалентны, то в молекуле $C_{60}C(CO_2Me)[P(O)(OMe)_2]$ *ac*- и —*ac*-конформеры (*gg* и —*g—g*) существенно различаются по энергии благодаря асимметрично ориентированной группе CO_2Me . В предпочтительных конформациях соединений $C_{60}CPH_Y$,⁷⁶ $C_{60}CY_2$ (см.⁷⁵) и бис-аддуктов $C_{60}(CY_2)_2$ (см.⁷⁴), где $Y = P(O)(OR)_2$, отмечается дополнительная внутримолекулярная координация фосфорильной группы с фуллерепа остова.

[§] Под ΔE здесь и далее понимается разность энергий рассматриваемой конформации молекулы и ее самого устойчивого конформера.

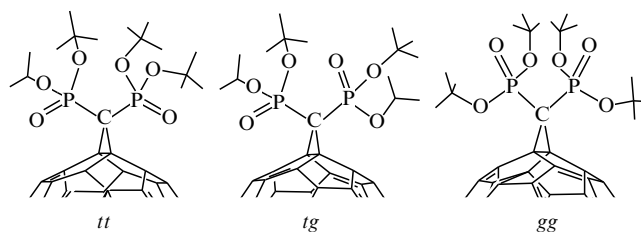


Рис. 2. Стабильные конформации фосфорилированного метанофуллерепа $C_{60}C[P(O)(OMe)_2]_2$, рассчитанные методом DFT/PBE/TZ2P.⁷⁵

Как мы уже видели, подобные предпочтительные конформации характерны и для других ФОС. Таким образом, присоединение к атому фосфора даже такого объемного заместителя, как фуллереновый фрагмент, мало сказывается на относительной стабильности различных конформаций этих соединений. При вращении относительно связей $P—C(sp^3)$ в широком ряду соединений энергетически более выгодными остаются незаслоненные шахматные (или несколько искаженные) формы.

2. Внутреннее вращение вокруг связи $P—C(sp^2)$ (олефин)

Фосфорорганические соединения, содержащие связь атома P с олефиновым фрагментом, обычно представляют собой жидкости с достаточно высокой температурой кипения. Поэтому при их исследовании особое значение приобретают методы, способные дать информацию о строении молекул в растворе. Экспериментальный конформационный анализ ФОС со связью $P—C(sp^2)$ (олефин) осуществлялся методами ГЭ, дипольных моментов и эффекта Керра, а также колебательной спектроскопии и ЯМР. Для таких соединений, как дихлорангидрид винилфосфоновой кислоты $CH_2=CH—P(O)Cl_2$, хлорангидрид дивинилфосфиновой кислоты $(CH_2=CH)_2—P(O)Cl$ и дифторангидрид винилфосфоновой кислоты $CH_2=CH—P(O)F_2$ в растворе и в газовой фазе предпочтительны конформации с *s-цис*-ориентацией связей C=C и P=O или близкие к ней формы, в которых эти связи практически копланарны.⁵ Цисоидная структура фрагмента $CH_2=CH—P(O)XY$ объясняется стерическим отталкиванием заместителей при атоме P^{IV} и метиленовой группы без привлечения электронного сопряжения. В то же время в дифторангидриде стирилфосфоновой кислоты $PhCH_2=CH—P(O)F_2$ реализуется *s-транс*-структура. В отличие от винильного производного в последнем соединении, по-видимому, существует сопряжение, для которого *транс*-конформация наиболее благоприятна.⁵

В более поздних экспериментальных работах^{80–87} для производных P^{III} были определены энергетически выгодные конформации с *цис*-расположением олефиновых фрагментов и НЭП атома фосфора. В качестве минорного компонента в таких системах может присутствовать *транс*-конформация. В α -цианстирилфосфонатах, α - и β -замещенных винилфосфонатах и других производных алкенилфосфоновых кислот (по данным методов дипольных моментов, ИК-спектроскопии и ЯМР с применением лантанидных сдвигающих реагентов) предпочтительность *s-цис*- или *s-транс*-конформаций контролируется электростатическими факторами. Во всех случаях более устойчива структура с антипараллельной ориентацией взаимодействующих диполей.⁵

Полумпирический расчет (ППДП/2) молекулы $CH_2=CH—P(O)Cl_2$ (см.⁸⁸) показал, что зависимость полной энергии этого соединения от величины угла между плоскостями $O—P^{IV}—C$ и $P^{IV}—C—C$ имеет глубокий минимум,

соответствующий *s-цис*-конформации ($\varphi = 0^\circ$), и небольшой минимум при $\varphi = 180^\circ$ (*s-транс*-форма). Стабильность *s-транс*-конформации в полярном растворителе может увеличиваться, тогда как в газовой фазе молекула имеет *s-цис*-структуру. Более поздние неэмпирические расчеты фосфорилированных этиленов $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{F}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{FMe}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{Me}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PCl}_2$ в базе 4-31G (см.^{89,90}) фактически подтвердили сделанный ранее вывод о предпочтительности *s-цис*-конформации этих соединений. В ее пользу также свидетельствуют расчетные зависимости полной энергии (рис. 3) и параметров регрессионного соотношения между экспериментально измеренными и расчетными потенциалами ионизации (ПИ) от угла внутреннего вращения вокруг связи P—C. В то же время расчеты молекул винилдихлорфосфоната и винилфосфоновой кислоты (в базе 6-31G*)⁹¹ и некоторых других производных фосфоновых кислот (винил-, пропенил-, бромалкенил- и цианоалкенилфосфоновые кислоты и их диэтиловые эфиры в базе STO-3G)⁹² дают два минимума поверхности потенциальной энергии, отвечающие *s-цис*-форме и искаженному *s-транс-гош*-конформеру, а также два переходных состояния с низким барьером вращения относительно связи P—C(sp²).

По данным работы⁹² связь P=O в рассмотренных соединениях поляризована и характеризуется слабым π -сопряжением групп C=C и P=O. На основании данных УФ-, ИК-спектроскопии, спектроскопии КР и ЯМР (¹H, ³¹P, ¹³C) для производных алкенилфосфоновых кислот в цитируемой работе был сделан вывод о преобладании в конформационном равновесии *s-цис*-формы (от 87% в молекуле $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ до 99% в молекуле $\text{MeCH}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$). В качестве наиболее вероятного второго конформера рассматривалась искаженная *s-транс-гош*-форма. Разница энергий между конформерами составила от 0.22 ккал·моль⁻¹ в *E*-изомере $\text{NC}=\text{CH}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ до 2.81 ккал·моль⁻¹ в молекуле $\text{MeCH}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

Неэмпирические расчеты молекул $\text{CH}_2=\text{CHPH}_2$,⁸⁸ $\text{CH}_2=\text{CHPF}_2$ (см.⁹³) и $\text{CH}_2=\text{CHPCl}_2$ (см.^{91,93}) в полном согласии с экспериментом⁹⁴ (вращательным спектром, молекулярными постоянными и дипольным моментом винилфосфина $\text{CH}_2=\text{CHPH}_2$) свидетельствуют о реализации в этих соединениях *s-цис*-конформаций. В таких конформациях НЭП атома фосфора параллельна плоскости π -системы, что препятствует сопряжению между ними. В качестве минорной конформации в работах^{91,93} была найдена форма с заслоном связей C=C и P—Cl.

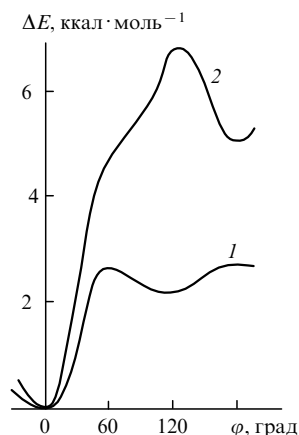


Рис. 3. Зависимость энергии молекул $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (1) и $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}$ (2) от угла внутреннего вращения вокруг связи P—C.⁹⁰

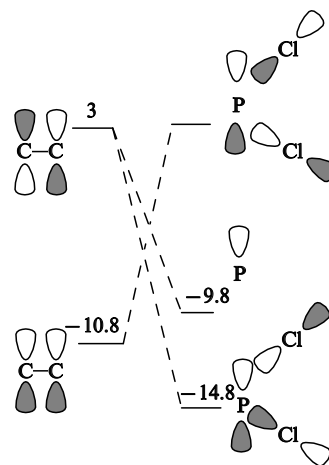


Рис. 4. Ключевые орбитали винилдихлорфосфина и их взаимодействия в *сис*-конформации.⁹⁵ Числа — расчетные энергии в эВ.

Согласно орбитальным моделям донорно-акцепторного взаимодействия (рис. 4), предпочтительная конформация винильных производных P^{III} определяется конкуренцией взаимодействий $n(\text{P})-\pi^*(\text{PX}_2)$ и $\pi(\text{C}=\text{C})-\pi^*(\text{PX}_2)$. Первое взаимодействие стабилизирует сопряженную *гош*-конформацию молекул, а второе — *сис*- и *транс*-формы. В молекулах с электроакцепторными заместителями X при атоме P доминирует донорно-акцепторное взаимодействие $\pi(\text{C}=\text{C})-\pi^*(\text{PX}_2)$, стабилизирующее *сис*-конформацию и обуславливающее π -акцепторный характер фрагмента PX_2 .^{93,95-97}

Сопоставление вертикальных потенциалов ионизации молекул EtPCl_2 (ПИ_{n(P)} = 9.70, ПИ_{n(Cl)} = 11.57 эВ) и $\text{CH}_2=\text{CHPCl}_2$ (ПИ_{n(P)} = 9.84, ПИ_{π(C=C)}} = 10.86 и ПИ_{n(Cl)} = 11.53 эВ), полученных из данных ФЭС,⁹⁵ также свидетельствует о доминировании *s-цис*-конформации дихлорвинилфосфина, в которой отсутствует сопряжение НЭП атома P и π -системы связи C=C. В электронно-сопряженной *s-транс*-конформации вследствие смешивания π - и π -орбиталей следовало бы ожидать уменьшения первого потенциала ионизации, однако наблюдается обратная картина. Интересно, что теоретический конформационный анализ родственных молекул $\text{CH}_2=\text{CHXMe}$ (X = O, S или Se) неэмпирическими методами с учетом корреляционной энергии в приближении MP2/6-31G* и MP2/6-311G** (см.⁹⁸) также отдает предпочтение *s-цис*-форме, которой соответствует глубокий минимум на энергетической кривой.

Современные неэмпирические расчеты (DFT/B3LYP/6-311++G**) молекул $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})\text{Cl}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})\text{F}_2$ и их исследования методом ГЭ^{88,93,99} дали фактически совпадающие результаты. Согласно расчетам, при комнатной температуре преобладает *s-цис*-конформация, в которой фосфорильная связь заслоняет винильную группу. Отметим, что в качестве второй возможной формы в конформационном равновесии авторы работы⁹⁹ приводят *гош*-, а не *s-транс*-форму (которая следует из экспериментальных данных).

Механизмы электронного сопряжения винильного и PCl_2 -фрагментов рассматривались в работе⁹⁰ на основе анализа данных ФЭС фосфорилированных этиленов $\text{Cl}_2\text{PCH}=\text{CH}_2$, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}=\text{CH}_2$ и неэмпирических расчетов в базе 4-31G (см. выше). Сделан вывод, что *сис*- и *транс*-конформации этих соединений стабилизированы взаимодействиями $\pi(\text{C}=\text{C})-\pi^*(\text{PCl}_2)$ и $\pi^*(\text{C}=\text{C})-\pi(\text{PCl}_2)$ π -системы двойной связи C=C с псевдо-

π -орбиталями фрагмента PCl_2 . Вследствие такого взаимодействия энергии π - и π^* -орбиталей винильного фрагмента, в отличие от энергии орбитали $\pi(\text{PCl}_2)$, мало зависят от угла внутреннего вращения вокруг связи $\text{P}-\text{C}$.

В работе¹⁰⁰ проведено сопоставление данных ФЭС и результатов расчетов фосфорилированных алленов и этиленов ($\text{Me}_2\text{N}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CMe}_2$, $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$, $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CMe}_2$, $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CMe}_2$, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}=\text{CH}_2$ в базисах 3G, 3G*, 4-31G и 4-31G*. Найдено, что для достижения пропорциональности вычисленных значений орбитальных энергий ϵ_m экспериментальным величинам потенциалов ионизации ПИ_m в фосфорилированных алленах и алкенах необходимо по меньшей мере валентно-расщепленный базис 4-31G. Увеличение энергии орбитали $\pi(\text{C}=\text{C})$ в рассмотренных молекулах по сравнению с энергией той же орбитали в молекуле этилена вызвано по преимуществу индуктивным влиянием групп $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ и $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$.

В полифункциональных алка-1,3-диен-2-фосфонатах происходит нарушение копланарности и соответственно сопряжения в алка-1,3-диеновом фрагменте.¹⁰¹ Это следует как из экспериментальных (ИК-спектроскопия и ЯМР ^1H , ^{31}P) исследований указанных соединений, так и из полуэмпирических расчетов ППДП/2. Авторы установили, что энергетически наиболее выгодная конформация возникает при повороте на торсионный угол $\varphi = 75^\circ$ вокруг центральной связи $\text{C}-\text{C}$ 1,3-диенового участка цепи (фактически *гош*-форма). Именно поэтому алкадиенфосфонаты, имеющие разветвленный углеродный скелет, следует рассматривать как молекулы с двумя изолированными фрагментами — хлорвиниловым и винилфосфонатным. В отличие от них 3-хлорбута-1,3-диенфосфонаты являются электронно-сопряженными системами.

Экспериментальный и теоретический конформационный анализ 2-фосфорзамещенных акрилонитрилов с помощью комплекса методов (PCA, ИК-спектроскопия, дипольные моменты, квантово-химические расчеты) создает детальную и непротиворечивую картину их строения в индивидуальном состоянии и в растворе.¹⁰² С помощью гибридного функционала плотности B3LYP/6-31G(d) удалось теоретически обосновать предпочтительность *Z-s-цис*-расположения гидроксильного и дифениленфосфиноксидного заместителей относительно связи $\text{C}=\text{C}$ в рассматриваемых молекулах с возникновением внутримолекулярной водородной связи. В качестве примера в табл. 4 приведены относительные энергии и полярности возможных конформеров α -циано- β -фурил- β -гидроксивинилдифенилфосфиноксида. Анализ относительных энергий геометрических изомеров однозначно указывает на предпочтительность *Z*-конфигурации; глобальному минимуму энергии соответствуют конформеры с *s-цис*-ориентацией связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{P}=\text{O}$ (или $\text{P}=\text{S}$).

Осуществлены также квантово-химические расчеты полярности фосфорсодержащих акрилонитрилов¹⁰² ($\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{OH})(2\text{-Fu})$, $\text{Me}(\text{EtO})\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{OH})(2\text{-Fu})$ (где 2-Fu — 2-фурильный заместитель), а также $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{OH})(2\text{-Fu})$ (где 2-Fu — 2-фурильный заместитель), а также $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{OH})\text{Me}$ и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{OH})\text{Me}$ в бензоле — растворителе, в котором экспериментально определяли их дипольные моменты. Влияние растворителя в этих расчетах учитывали с помощью поляризационной континуальной модели (IPCM).¹⁰³ Вычисленные дипольные моменты мало отличались от их значений в газовой фазе и достаточно хорошо соответствовали экспериментальным величинам, полученным для растворов. Эти результаты наряду со спектроскопическими данными свидетельствуют об отсутствии каких-либо сильных взаимодействий исследованных соединений с бензолом.

Таблица 4. Результаты квантово-химических расчетов [DFT/B3LYP/6-31G(d)] относительных энергий и дипольных моментов возможных конформеров α -циано- β -фурил- β -гидроксивинилдифенилфосфиноксида.¹⁰²

Z-Изомер			E-Изомер		
конформеры	ΔE (см. ^a)	μ , Д	конформеры	ΔE (см. ^a)	μ , Д
	19.05	9.30		22.60	10.87
	15.91	8.32		16.91	8.76
	14.59	8.76		22.78	11.51
	15.54	7.39		20.08	8.88
	17.37	6.53		17.30	4.58
	0.0	0.48		12.75	4.12
	12.72	5.56		12.87	4.26
	0.72	1.08		11.81	4.24

^a В ккал · моль⁻¹.

3. Внутреннее вращение вокруг связи $\text{P}-\text{C}(\text{sp}^2)$ (карбонил)

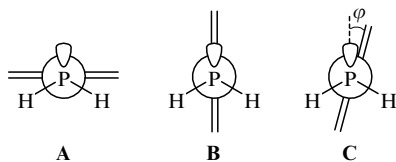
Сведений о вращении вокруг связи $\text{P}-\text{C}(\text{sp}^2)$ (карбонил) в литературе очень немного. Экспериментальные данные по строению оксидов ацилфосфинов, а также соответствующих фосфонатов и ароилфосфинов (дипольные моменты, спектры ЯМР ^{13}C) свидетельствуют о практически ананкоммерном

равновесии (т.е. равновесии с доминированием одного из конформеров) *s-цис*- и *s-транс*-форм с содержанием последней до 90–95%.⁵ Для других ФОС со связью P–C(sp²)(карбонил) (триацилфосфинов) неэмпирические и полуэмпирические расчеты барьеров вращения вокруг связей P–C дают близкие значения (~5 ккал·моль⁻¹).¹⁰⁴ Полуэмпирический расчет (ППДП/2) барьера пирамидальной инверсии атома P^{III} в этих соединениях, по мнению авторов цитируемой работы, дает более разумную оценку (14.4 ккал·моль⁻¹), чем неэмпирический расчет с минимальным базисом STO 3G (28.9 ккал·моль⁻¹).

4. Внутреннее вращение вокруг связи P–C(sp²)(фенил)

Конформационные состояния ФОС со связями P–Ph изучены наиболее подробно. В обзоре⁵ приведен большой массив экспериментальных данных по конформациям этих соединений, полученных к тому времени всеми перечисленными выше физическими методами. Одновременно исследователей занимал вопрос о возможности сопряжения ненасыщенных фрагментов у атома фосфора с НЭП атома P^{III}(3+) или со связью P=Y (Y = O, S) в случае P^{IV}(5+) (в скобках указаны формальные степени окисления фосфора). Поскольку вопросы об относительной ориентации бензольного кольца и НЭП атома P или бензольного кольца и группы P=Y взаимосвязаны, их обычно рассматривают вместе.

В работе¹⁰⁵ предпринято изучение строения фенилфосфина PhPH₂ методами ГЭ и квантовой химии (неэмпирические расчеты HF/6-31G* и B3LYP/6-31G*). В приближении HF/6-31G* молекула PhPH₂ имеет биссекторную конформацию (В) с торсионным углом НЭП–P–C–C $\varphi = 0^\circ$, тогда как расчет на уровне B3LYP/6-31G* предсказывает скошенную конформацию (С) с асимметричным расположением фенильного заместителя и углом $\varphi = 20^\circ$. При расшифровке электронографических данных использовались результаты расчета в приближении HF/6-31G*, при этом некоторые геометрические параметры молекулы были взяты из квантово-химических данных.

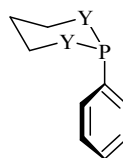


Авторы монографии¹⁰⁶ обсуждают многочисленные исследования фенилфосфина и его производных PhPX₂ методом ФЭС с привлечением полуэмпирических расчетов. Этим методом было установлено, что в молекуле PhPCl₂ НЭП атома фосфора лежит в плоскости фенильной группы, т.е. ортогональна орбиталь бензольной π -системы. Ввиду отсутствия π – π -взаимодействия фотоэлектронный спектр не показывает расщепления π -уровней аренового фрагмента. Однако в фотоэлектронном спектре PhPH₂ такое расщепление наблюдается, что свидетельствует о значительном вкладе конформации А. Заметим, что, если для интерпретации спектров применить не модель дискретных конформеров (традиционно используемую в конформационном анализе ФОС), а модель свободного внутреннего вращения по связи P–C, теоретический спектр и расщепление полос также согласуются с экспериментальными данными.

В противоположность этим данным, расчеты методом Хартри–Фока (HF/6-31G*, HF/6-31G** и HF/6-311G**) молекулы PhPH₂ дают минимум полной энергии для биссекторной конформации В и седловую точку для структуры А (величины барьера вращения 1.25, 1.06 и 1.06 ккал·моль⁻¹

соответственно). Учет корреляционной энергии в приближениях B3LYP/6-31G* и DFT/PBE/TZ2P приводит к предпочтительности скошенной структуры С с углом φ 20° и 45° соответственно. Структуры А и В при этом отвечают седловым точкам на потенциальной поверхности с мнимыми частотами 82 и 73 см⁻¹ соответственно. Величины барьеров внутреннего вращения невелики и близки между собой (~0.2 ккал·моль⁻¹). В целом для ароматических производных элементов третьего периода (таких, как PhPH₂ или PhSH) характерны низкие барьеры внутреннего вращения и высокая конформационная подвижность. Именно этим обстоятельством в ряде случаев могут объясняться противоречивые экспериментальные данные.

В цитированном выше обзоре⁷ на основе имевшегося к тому времени структурного материала были проанализированы внутримолекулярные электронные взаимодействия в соединениях трех- и четырехкоординированного фосфора и приведен пример вынужденной копланарной ориентации НЭП атома P и π -орбиталей фенильной группы. В соединениях с 1,3,2-диокса- (Y = O) и 1,3,2-дифосфина-новыми (Y = S) циклами значительные 1,3-*син*-аксиальные взаимодействия атомов Н в положениях 4 и 6 гетероцикла и *орто*-атомов Н аксиально расположенной фенильной группы разворачивают ареновое ядро под углом 90° к плоскости симметрии молекулы, в которой находится НЭП атома P. В реализующейся конформации теоретически становится возможным π , π -сопряжение, однако оно незначительно.



Систематическое совместное рассмотрение пространственных и электронных характеристик связей P^{III} и P^{IV} выявило исключительную важность специфических орбитальных взаимодействий аренового фрагмента с низколежащими вакантными π^* - и σ^* -орбиталями связей фосфора. В работе⁷ предпринята удачная, на наш взгляд, попытка классификации структурных закономерностей, обнаруженных в ФОС, с позиций теории возмущений. Обсуждаемая автором природа орбитальных эффектов тесно связана с конформационными характеристиками взаимодействующих орбиталей. Так, π , σ^* -гиперконъюгация доминирует при *транс*-ориентации НЭП и поляризованной σ -связи, акцепторные свойства которой максимальны при дестабилизирующем π , π -отталкивании НЭП соседних гетероатомов, образующих эту связь (α -эффект). При параллельной ориентации π -орбиталей бензольного ядра и псевдо- π^* -орбиталей фрагмента PX₂ π , σ^* -взаимодействие в арилфосфинах ArPX₂ становится определяющим, стабилизируя биссекторную форму. Такие же структурные закономерности проявляются и в молекулах, содержащих фрагменты P–O–Ar.

Недавнее исследование¹⁰⁷ молекулярного строения трифенилфосфина по данным ГЭ и неэмпирических расчетов на уровне HF/6-31G* показало, что молекула Ph₃P имеет симметрию C₃ с торсионным углом φ , равным 32(3)°. Молекула дифенилфосфина Ph₂PH, по данным газовой электронографии и неэмпирических расчетов в том же приближении,¹⁰⁸ имеет асимметричное строение с торсионными углами при связях P–C 65(7)° и 154(7)°.

Заметим, что благоприятные структурные факторы необходимы, но не достаточны для осуществления π , π -взаимодействия. К предположению о наличии таких взаимодействий с атомами P^{III} в ФОС, по-видимому, следует относиться с осторожностью, учитывая доводы авторов дискуссионных работ^{109–111}, а также анализ этой проблемы в

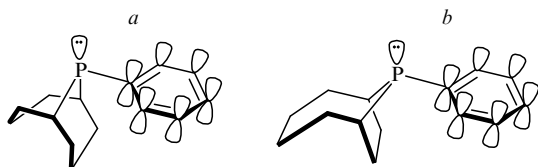


Рис. 5. Устойчивые конформации фенилфосфабицикло[3.3.1]нонана (а) и фенилфосфабицикло[4.2.1]нонана.¹¹³

обзорах^{5,7}. В частности, по мнению авторов исследования¹¹², УФ-спектроскопия в ряде случаев непригодна для фиксации р,π-сопряжения. Тем не менее ряд примеров^{7,113} показывает, что в благоприятных конформациях молекул такое сопряжение удается обнаружить квантово-химическими методами.

Так, неэмпирические расчеты¹¹³ в приближении HF/6-31G(d,p) геометрии и электронной структуры молекул трифенилфосфина, фенилфосфабицикло[3.3.1]нонана и его [4.2.1]-изомера показали, что стерическое отталкивание бициклононанового фрагмента вынуждает фенильный заместитель у атома фосфора ориентироваться перпендикулярно НЭП (рис. 5). Подобная ориентация благоприятна для п,π-сопряжения, что, по мнению авторов, обуславливает высокую каталитическую активность обоих фосфорсодержащих бициклононанов. В стерически незатрудненных молекулах PhPH₂ и Me₂PPh такая конформация не реализуется, и, соответственно, их каталитическая активность минимальна.¹¹³ Расчетные геометрические параметры исследованных молекул хорошо согласуются с данными РСА.

Преимущественный биссекторный конформер для молекул PhPF₂, PhPCl₂ и PhP(CN)₂ был также найден полуэмпирическими расчетами,¹¹⁴ в которых варьировался угол поворота группы PX₂ относительно плоскости бензольного кольца. Однако в PhPH₂ и PhPMe₂, как считают авторы этой работы, наблюдается равновесие двух конформаций, в одной из которых возможно п,π-взаимодействие.

Проведенный ранее¹¹⁵ теоретический конформационный анализ молекул R₂PPh (R = H, F, Cl, Br, I, Me, Et, Prⁱ, Bu^t) и MeXPPH (X = H, F, Cl, Br) методом атом-атомных потенциалов показал, что в области биссекторного конформера существуют довольно пологие минимумы для всех рассмотренных кривых конформационной энергии. Это свидетельствует о возможности варьирования ориентации Ph-группы около биссекторной плоскости R₂P (или MePX) в пределах ±20° даже в случае ди-*trans*-бутилфенилфосфина. Таким образом, конформационное строение изученных фенилфосфинов не исключает незначительное р,π-взаимодействие и в этих системах. И все же конформации арилзамещенных ФОС, благоприятные для р,π-взаимодействия (и соответственно проявления этого взаимодействия в спектрах и свойствах), для данного класса соединений являются скорее исключением из правил.

Полуэмпирическими (ППДП/2, ЧПДП, МЧПДП/3) расчетами структуры дифенил- и трифенилфосфинов были предсказаны конформации, неблагоприятные для сопряжения НЭП атома фосфора с π-системой бензольного кольца.¹¹⁶ Из анализа результатов полуэмпирических квантово-химических расчетов и спектральных характеристик (УФ, ИК, КР) *n*-карбоксифенилзамещенных диалкилфосфинов и диалкиламинов *p*-HOOC₆H₄EMe₂ (E = P, N) следовало, что в ортогональной конформации р,π-сопряжение с Ph-фрагментом для Me₂P-группы слабее примерно в 2 раза, чем для Me₂N-группы, а без учета конформационного равновесия — в 3–4 раза.¹¹⁷ Полуэмпирические (MNDO) и неэмпирические (HF, MP2) расчеты молекул RPCl₂ (R = Me, ClCH₂, CF₃, CCl₃) и ArPCl₂, а также исследование этих соединений методом

спектроскопии ЯКР на ядрах ³⁵Cl позволили авторам работы¹¹⁸ прийти к заключению, что усиление стерических взаимодействий между заместителями R и Cl (группы PCl₂), а также Ar и Cl при атоме P^{III} приводит к увеличению s-характера неподеленной электронной пары атома хлора. В недавней расчетной работе¹¹⁹ с помощью неэмпирического метода [MP2/6-311++G/(U)B3LYP/6-31G(d)] было исследовано влияние заместителей на структуру ароматических фосфинов и рассчитаны энергии диссоциации связей P–X в *para*- и *meta*-замещенных фенилфосфинах *p*-YC₆H₄PXH и *m*-YC₆H₄PXH (X = H, F, Cl; Y = H, Me, NH₂, NMe₂, OMe, OH, SMe и др.).

В цианопроизводных трех- и четырехкоординированного фосфора с одним или двумя Ph-заместителями (PhP(CN)₂, Ph₂PCN, Ph(Et)PCN, Ph₂P(O)CN) методами дипольных моментов и эффекта Керра были найдены структуры, в которых плоскости бензольных колец практически заслоняют НЭП атома фосфора (PhP(CN)₂, φ = 70°) или фосфорильную группу (Ph₂P(O)CN, φ = 60°). Это исключает возможность сколько-нибудь эффективного перекрывания НЭП атома Р и π-системы бензольного кольца.¹²⁰ Таким образом, экспериментальным путем было установлено, что введение непосредственно к атому фосфора сильной электроноакцепторной и небольшой по объему нитрильной группы не сказывается на конформационном поведении фенильных фрагментов у атомов Р^{III} и Р^{IV} и не проявляется во внутримолекулярных электронных взаимодействиях с участием этих атомов. Выполненные позже¹²¹ полуэмпирические (PM3) и неэмпирические (RHF/6-31G**) расчеты указанных молекул также свидетельствуют об энергетической выгоде конформаций, близких к биссекторным (рис. 6).

Вопрос о возможности сопряжения π-электронной системы аренового ядра с НЭП атомов Р^{III} и Р^{IV} активно обсуждался в 1970–1980-е гг. Первоначальное предположение многих авторов, что соединения трехвалентного фосфора, подобно соединениям азота, должны быть стабилизированы эффектами р,π-сопряжения, в дальнейшем не подтвердилось. Уже Цветков и Кабачник¹²² на основе анализа многочисленных экспериментальных данных пришли к выводу об ингибировании такого сопряжения в арилфосфинах. Позднее в работе¹²³ для диметилфенилфосфина по данным ГЭ, ИК-спектроскопии и спектроскопии КР наряду с ортогональным конформером допускалось присутствие до 30% конформера с ориентацией Ph и НЭП атома Р^{III}, способствующей сопряжению. Отмечалось, что разность энергий для этих конформеров составляет лишь 0.40–0.63 ккал·моль^{–1} и форма потенциала внутреннего вращения в основном определяется стерическими взаимодействиями, по сравнению с которыми р,π-сопряжение значительно слабее (если вообще не отсутствует). Фактически тот же вывод был сделан авторами работы¹²⁴ на основании результатов ИК-, рентгеновской флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии КР. Таким образом, по совокупности всех данных можно сделать следующий вывод: как экспериментальные, так и расчетные методы показывают, что в большинстве исследованных соединений Р^{III} с одним арильным заместителем предпочтительны конформации с

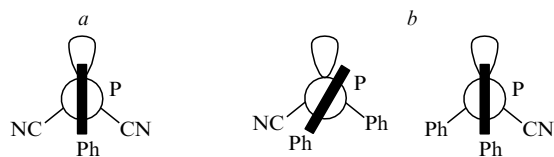


Рис. 6. Проекция Ньюмена стабильных конформеров фенилцианофосфина (а) и дифенилцианофосфина (b).¹²¹

копланарным расположением ароматического кольца и НЭП атома фосфора, которое препятствует р,п-сопряжению между ними.

В моноарильных производных $P^{IV}(5+)$ ареновый цикл копланарен связям $P=O$ и $P=S$, что способствует его сопряжению с фосфорсодержащей группировкой. В то же время в диарильных и триарильных ФОС (независимо от валентного состояния атома фосфора) решающее значение приобретают стерические взаимодействия и предпочтительными становятся наименее затрудненные конформации. Об этом свидетельствуют как экспериментальные данные, так и результаты неэмпирических расчетов, полученные к настоящему времени. Напомним, что расчеты методом атом-атомных потенциалов, проведенные Барановым, Дашевским, Медведь и Кабачником более 20 лет назад,^{125,126} в целом предсказывали такую же конформационную картину.

Не вдаваясь в дискуссию о роли d-орбиталей в образовании связей с участием фосфора, приведем лишь несколько примеров. Оценка вклада d-орбитальных взаимодействий в молекулах $Ph_2P(Y)C_6H_4OH-o$ ($Y = O, S$ и Se) полуэмпирическими методами (ППДП/2, ППДП/С)¹²⁷ показала, что перенос заряда $d(P) \leftarrow s,p(O,S,Se)$, рассчитанный по величинам заселенностей перекрывания АО фосфора, серы и селена, существенно больше обратного переноса $s,p(P) \rightarrow d(S,Se)$. Значительное электронное взаимодействие РУ-групп и ароматических фрагментов в рассмотренных молекулах подтверждалось также и ППДП/С-расчетами электронных спектров этих соединений. Однако авторы более ранней работы¹²⁸, проанализировав близкими методами (ППДП/2, а также ЧПДП) электронную структуру некоторых ФОС с фосфорильными группами и сопоставив полученные данные с результатами неэмпирических расчетов, утверждали, что роль d-орбиталей в связывании пренебрежимо мала. Таким образом, оценка вклада d-АО атома Р в систему связей ФОС полуэмпирическими методами нередко дает противоречивые результаты.

5. Внутреннее вращение вокруг связей $P-O$ и $P-S$

К настоящему времени экспериментальными методами^{5,129–152} установлено, что внутреннее вращение в ФОС трех- и четырехкоординированного фосфора относительно одинарных связей $P-O$, $P-S$ и $P-Se$ (единичные данные) в принципе подчиняется тем же закономерностям, что и внутреннее вращение относительно связей $P-C(sp^3)$. Однако в их конформационном поведении имеются и существенные отличия, обусловленные аномерными $n-\sigma^*$ -взаимодействиями неподеленных пар гетероатомов (O, S, Se) с разрыхляющими орбиталями соседних связей $P-X$ атома фосфора.

К середине 1980-х гг. были выполнены серии полуэмпирических квантово-химических расчетов ФОС со связями $P-O$ и $P-S$; имелись также единичные публикации по неэмпирическим расчетам (эти работы были рассмотрены в обзорах^{5,7}). В подавляющем большинстве случаев для ациклических ФОС, независимо от координации атома фосфора (P^{III} или P^{IV}) и от природы присоединенного к нему гетероатома, а также от числа осей внутреннего вращения, предпочтительны шахматные *гош*- или *транс*-формы.⁵ При внутреннем вращении вокруг экзоциклических связей $P-X$ ($X = O, S, Se$) для 1,3,2-диокафосфоринанов независимо от природы гетероатома, соседнего с атомом фосфора, также более устойчивы шахматные конформеры.^{5,27} В растворах 1,3,2-диокафосфоланов общие закономерности приводят к *цис*-ориентации нерегулярных (т.е. имеющих дополнительные степени свободы, связанные с их собственным внутренним вращением) экзоциклических заместителей относительно НЭП атома фосфора или связей $P=O$ и $P=S$.⁵

Исключения из этих правил обусловлены дополнительными внутримолекулярными взаимодействиями (водород-

ными связями, высокими дипольными моментами при соседних атомах и т.д.).⁵ При этом для производных P^{III} , как было отмечено в обзоре¹⁵³, характерна стабилизация одной формы, тогда как в соединениях P^{IV} чаще существует равновесие между несколькими ротамерами. Расхождения конформаций молекул в газовой фазе, жидкости (растворе) и кристалле могут быть вызваны влиянием сил кристаллической упаковки. В большинстве известных нам примеров конформация, реализующаяся в кристалле, также присутствует в жидкости и в растворах в качестве одного из компонентов конформационного равновесия. Однако эта закономерность может нарушаться, и тогда в растворе преобладают конформеры, отличающиеся от конформации молекулы в кристалле.

а. Молекулы с одной осью внутреннего вращения

Полуэмпирические методы квантовой химии, в согласии с данными ГЭ и изучения дипольных моментов, отдают предпочтение незаслоненным *гош*- и (или) *транс*-конформациям в молекулах $MeOPF_2$ и $MeOPCl_2$.^{154–156} Неэмпирические расчеты молекулы метоксиdifторфосфина¹⁵⁷ показали хорошее согласие вычисленных и экспериментальных геометрических параметров. В таких тиопроизводных кислот трехвалентного фосфора, как Cl_2PSMe , Et_2PSMe , $MeP(SMe)_2$ и $P(SET)_3$, полуэмпирическим расчетом (ППДП/2) обнаружено конформационное равновесие незаслоненных синклиальных и антиперипланарных конформаций, реализующихся при вращении вокруг связи $P-S$.^{156,158} что согласуется с экспериментальными данными по дипольным моментам и константам Керра, а также с колебательными спектрами этих соединений.⁵

Для дихлорпропил- и дихлоризопропилтиофосфитов $Pr^n-S-PCl_2$ и $Pr^i-S-PCl_2$ по спектрам КР и квантово-химическим расчетам в работе¹⁵⁹ было зафиксировано не менее четырех различных незаслоненных *гош*- и *транс*-форм. При этом, как и в случае вращения вокруг связей $P-C(sp^3)$ (см. раздел II.1), в кристалле присутствует лишь один конформер с *транс*-ориентацией НЭП атома Р и связи $C-S$, тогда как в жидком состоянии и в растворах вращение относительно связей $P-S$, $S-C$ и $C-C$ приводит к динамическому равновесию синклиальных и антиперипланарных конформаций. Отмечено также, что в ряду изученных тиофосфитов $RS-PCl_2$ (R — алкил) варьирование длины и разветвленности алкильного радикала при атоме серы не приводит к качественному изменению барьеров внутреннего вращения вокруг связи $P-S$, т.е. конформация с *транс*-ориентацией связи $R-S$ по отношению к НЭП атома Р остается энергетически предпочтительной для всех членов ряда.

Неоднократно проводились неэмпирические расчеты строения фторфосфинатов $R'(F)P(O)OR$ ($R = Me, Pr^i, CH(Me)Bu^t, cyclo-C_6H_{11}; R' = Me, Et$).^{160,161} Во всех использованных приближениях (RHF/6-31G(d), MP2/6-31G(d), V3LYP/6-31(d), 3-21G*) был найден единственный стабильный незаслоненный конформер, в котором связи $O-C(R)$ и $P-F$ ориентированы перпендикулярно друг другу вследствие аномерного эффекта. На рис. 7 приведена кривая потенциальной энергии внутреннего вращения вокруг связи $P-O(R)$ в таких молекулах. Спектры ЯМР^{31P} и ^{13C} $Me(F)P(O)OMe$ также свидетельствуют в пользу одного стабильного конформера.¹⁶⁰ (В цитируемой работе была скорректирована более ранняя интерпретация электронографических данных.)

В то же время неэмпирические расчеты молекулярных структур метилтиофосфита $H_2P(O)OMe$, диметилфосфита $HP(O)(OMe)_2$ и триметилфосфата дали различные результаты при использовании разных базисов (STO-3G*, 3-21G* и 4-31G*).¹⁶² Относительные энергии стабильных конформе-

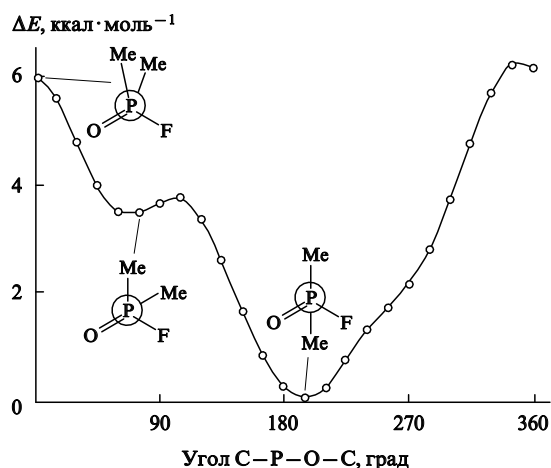


Рис. 7. Потенциальная кривая вращения вокруг связи Р—О (направленной перпендикулярно плоскости рисунка) для соединения MeOP(OMe)F .¹⁶⁰

Геометрические параметры полностью оптимизированы на уровне B3LYP/6-31G^* за исключением торсионного угла C—P—O—C .

ров при внутреннем вращении вокруг связи Р—О, а также изменения дипольных моментов молекул в зависимости от торсионного угла O=P—O—Me , рассчитанные в базисе STO-3G^* , показали для метилгипофосфита и диметилфосфита конформационное равновесие двух форм с преобладанием *цис*-формы; в других же базисах более стабильной оказалась *транс*-форма. Отмечалось, что разность энергий ΔE между конформерами незначительна: $0.08 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для первых двух соединений и $0.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для триметилфосфата. Из неэмпирических расчетов (RHF/6-31G^*) молекул MeOP(CN)_2 и MeP(O)(CN)_2 , осуществленных авторами работы¹⁶³ для изучения таутомерной и конформационной устойчивости этих соединений, следует наличие глубокого минимума для *транс*-конфигурации Me—O—P—НЭП метоксицианофосфина (рис. 8). В то же время для метилдицианофосфиноксида на потенциальной кривой наблюдались три минимума, отвечающие шахматным *гош*- и *транс*-конформациям.

Аналогичные результаты были получены для метоксицианофосфина в работе¹²¹: независимо от метода расчета (PM3 , RHF/6-31G^{**}) предпочтительной конформацией с наименьшей энергией является *транс*-структура Me—O—P—НЭП . Этот вывод полностью согласуется с экспериментальными данными,¹⁶⁵ а также с результатами других неэмпирических расчетов,¹⁶⁴ выполненных с учетом электронной корреляции (MP2=FULL/6-31G^*). В последнем случае на потенциальной кривой внутреннего вращения при *транс*-расположении группы MeO и НЭП атома Р также обнаружен глубокий минимум.

Подчеркнем, что *транс*-конформер оказывается предпочтительным для MeOP(CN)_2 независимо от использованного квантово-химического приближения (PM3 и $6-31\text{G}^{**}$,¹²¹ а также $6-31\text{G}^*$ и MP2=FULL/6-31G^* (см.¹⁶⁴)). Стабилизация *транс*-формы в этом соединении, вероятно, обусловлена двумя факторами, действующими в одном направлении: электростатическим притяжением противоположно направленных диполей $\text{P} \rightarrow \text{CN}$ и $\text{Me} \rightarrow \text{O}$ и *гош*-эффектом. Повидимому, присутствие в цианидах фосфора полярного фрагмента P—CN с большим разделением зарядов делает взаимодействие полярных связей главной причиной стабилизации предпочтительных конформаций. Незаслоненные *гош*- и *транс*-формы реализуются также при вращении

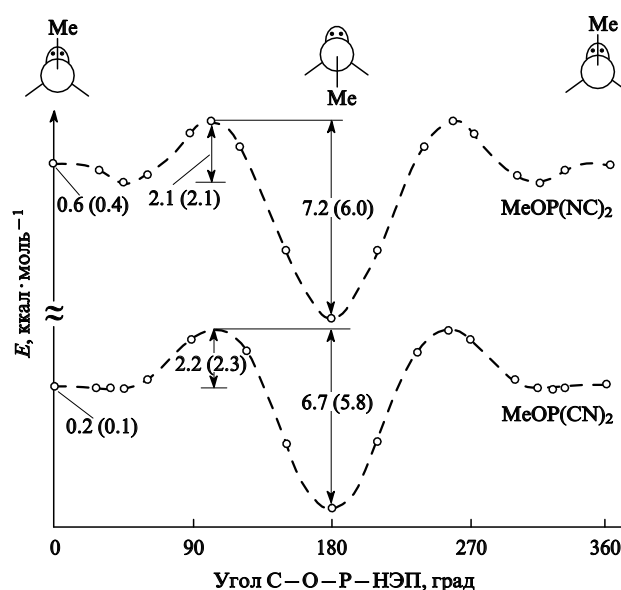


Рис. 8. Потенциальные кривые внутреннего вращения вокруг связей Р—О и барьеры переходов для соединений MeOP(CN)_2 и MeOP(OMe)_2 , рассчитанные методом MP2/6-31G^* .

В скобках указаны результаты расчетов потенциальных барьеров в приближении RHF/6-31G^* (см.¹⁶⁴).

вокруг связей Р—О в фосфоните $(\text{MeO})_2\text{PCN}$ и фосфонате $(\text{MeO})_2\text{P(O)CN}$.¹²¹ Таким образом, предпочтительные конформации относительно единственной связи Р—О в некоторых случаях можно перенести на родственные молекулы ФОС с двумя или тремя одинаковыми осями внутреннего вращения.

Несколько неожиданные результаты были получены¹⁶⁶ при неэмпирических расчетах молекулярной структуры, конформационной стабильности, колебательных частот и интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах и спектрах КР метилдиметилфосфинита Me_2POMe . При внутреннем вращении вокруг связи Р—О наблюдались два предпочтительных конформера с «почти *цис*»- и «почти *транс*»-ориентацией НЭП атома Р и метильной группы, причем *цис*-оидная структура оказалась стабильнее на $1.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Похожие результаты получены из данных ФЭС и полуэмпирических квантово-химических расчетов (MNDO и INDO) соединений ряда $\text{Me}_2\text{P—XMe}$, где $\text{X}=\text{S}$, Se (а также их мышьяковых аналогов),¹⁶⁷ в которых стабилизируются не идеальные *цис*- или *транс*-формы, а промежуточные конформации с углом φ между 0° и 180° . Совместное исследование строения молекул Me_2PSMe и Ph_2PSEt методами ФЭС и квантовой химии (ППДП/2 и *ab initio* в базисе от 3G до $6-31\text{G}$)¹⁶⁸ также привело авторов к выводу о существовании диметилтиометилфосфинита в искаженной (в сторону *цис*) *гош*-конформации с торсионным углом 32° .

Метилди(тиометил)фосфонит MeP(SMe)_2 с двумя осями внутреннего вращения по полуэмпирическим данным тоже имеет «промежуточную» предпочтительную форму, в которой величины торсионных углов Me—P—S—Me близки и равны 17° и 14° (см.¹⁶⁸). Если фотоэлектронный спектр этого соединения моделировать равновесием двух конформаций, следует ввести *gt*-форму с торсионными углами -45° и 180° , что находится в полном соответствии с результатами расчетов методами HF/6-31G^{**} и DFT на уровне B3LYP/6-31G^{**} и PBE/TZ2P (табл. 5). В конформационном равновесии фенилди(тиоэтил)фосфонита, также имеющего две оси внутреннего вращения P—S , обязательно присутствует *gig2*-

Таблица 5. Относительные энергии (ΔE , ккал·моль⁻¹) стабильных конформеров молекул $P(OMe)_3$, Me_2PSMe , $MeP(SMe)_2$ и $P(SMe)_3$ (методы HF/6-31G**, DFT на уровне B3LYP/6-31G** и PBE/TZ2P).^a

Конформер	Метод расчета		
	HF	B3LYP	PBE
$P(OMe)_3$			
<i>ggt</i>	0.00	0.00	0.00
<i>gtt</i>	1.38	1.39	1.77
<i>ttt</i>	5.75	5.75	5.29
Me_2PSMe			
<i>c</i>	0.00	0.00	0.00
<i>t</i>	0.93	0.84	1.12
$MeP(SMe)_2$			
<i>gt</i>	0.00	0.00	0.00
<i>gg</i>	1.09	0.84	0.56
<i>tt</i>	4.68	4.06	4.42
$P(SMe)_3$			
<i>-ggt</i>	0.02	0.00	0.00
<i>ggt</i>	0.00	0.32	0.51
<i>ggg</i>	0.59	1.09	0.99
<i>gtt</i>	2.89	2.38	1.53

^a В.В.Зверев, неопубликованные данные.

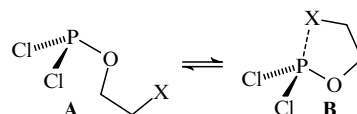
конформация в согласии с ранее полученными экспериментальными данными.¹⁶⁸

Принципиальная возможность существования искаженных конформаций ФОС в случае пологой кривой потенциальной энергии для внутреннего вращения вокруг связи P—O была показана с помощью полуэмпирических квантово-химических расчетов еще в 1970-е гг. в работах Горенштейна с соавт.¹⁶⁹

Проведенные одним из авторов настоящего обзора неэмпирические расчеты молекул метилфосфината $Me_2P(O)OMe$, диметилфосфита $HP(O)(OMe)_2$, а также диметилфосфонатов $MeP(O)(OMe)_2$, $(MeO)_2P(O)CH_2OH$ и $(MeO)_2P(O)CH(OH)$. $.CMe_2CH_2NMe_2$ (HF/6-31G**, B3LYP/6-31G* и DFT/PBE/TZ2P) показали, что независимо от числа связей P—O (одна или две) в этих соединениях и от выбранного базиса в использованных методах расчета наиболее выгодными поворотными изомерами оказываются *гош*- (одна ось внутреннего вращения) или *гош,гош*-формы (две оси внутреннего вращения). Именно этим конформациям соответствуют минимумы энергии на потенциальных кривых, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными.

В то же время для кислот фосфора H_2POH , $H_2P(O)OH$ и $H_2P(S)OH$ неэмпирические расчеты HF/6-31G** (см.¹⁷⁰) и расчеты с учетом корреляции электронов (см. табл. 1 и 2) приводят к трем различным ситуациям. Для соединения H_2POH обнаруживаются заслоненная *цис*- и *транс*-конформации, для $H_2P(O)SH$ — незаслоненная *гош*- и *транс*-формы, тогда как для $H_2P(S)OH$ разность энергий *цис*- и *гош*-конформаций пренебрежимо мала и поверхность потенциальной энергии в области *цис*–*гош*-конформаций напоминает плато. В отличие от нейтральной молекулы H_2POH для катион-радикала этого соединения предпочтительна *гош*-форма. Показано, что учет влияния растворителя методом SCRF HF/6-31G** приводит к удлинению связи P=O и к незначительному изменению величин всех геометрических параметров, а вычисленные величины энергий реорганизации молекулы и сольватной оболочки при ионизации незначительно превосходят экспериментальные значения.¹⁷⁰

Проведенный в работах^{171–173} анализ нормальных колебаний в ИК-спектрах и спектрах КР дихлорфосфитов $R(CH_2)_2O—PCl_2$ ($R = Et, OMe, Cl, SCN$) и расчеты методом молекулярной механики позволили установить, что в алкоксильных радикалах предпочтительны *анти*- (*транс*-) и *гош*-конформеры относительно связей P—O и C—O. Разница энергий между ними невелика: для связи P—O она составляет 0.9 ккал·моль⁻¹, для связей C—O — 0.8 ккал·моль⁻¹. В жидком состоянии предпочтительны *гош*-формы, однако для $R = Cl$ при низких температурах происходит их «вымораживание» и наиболее стабильным становится *транс*-конформер. В жидком состоянии для всех соединений характерно конформационное равновесие *гош*-формы (A) с «изогнутой» формой (B), в которой авторы работ^{171–173} предполагают наличие «дополнительного» внутримолекулярного взаимодействия между атомами фосфора и кислорода (серы, хлора).



6. Молекулы с двумя и тремя осями внутреннего вращения

Полуэмпирические (МПДП и ППДП/2(s,p,d)) расчеты диалкилфосфитов $(RO)_2P(O)H$ ($R = Me, Et, Pr, Bu, C_5H_{11}, C_6H_{13}$) обосновывают энергетическую выгодность шахматных *гош*- и *транс*-форм независимо от использованного метода.¹⁷⁴ Интересно, что во всех приближениях была получена очень малая разность энергий основного конформера и второго, ближайшего к нему по энергии (0.06 эВ). Аналогичный вывод об устойчивости шахматных конформаций *гош,гош* (*gg*) и *транс,гош* (*tg*) был ранее сделан в экспериментальном исследовании молекул диметилфосфита и его дейтерированного аналога.¹⁷⁵ На такие конформации указывают колебательные спектры этих соединений, полученные при различных температурах и в разных агрегатных состояниях, а также в растворителях различной полярности при варьировании концентрации, и расчеты силовых постоянных.

Близкие результаты были получены при проведении полуэмпирических расчетов молекул триалкилфосфатов^{176,177} (равновесная смесь C_3 - и C_1 -ротамеров). Наличие конформационного равновесия проявляется также в ФЭС; в цитируемом исследовании были заново отнесены полосы в спектрах и уточнены значения потенциалов ионизации. В продолжение этих исследований с помощью математической обработки были определены пять первых ПИ и обнаружено влияние конформационной неоднородности образца на фотоэлектронные спектры триметил- и триэтилфосфатов.¹⁷⁸ В спектрах более сложных фосфатов вклады различных конформеров становятся неразличимыми из-за перекрывания полос, отвечающих близким по энергии p - и σ -орбиталям.

Конформационное равновесие ротамеров триметилфосфата C_3 -, C_1 - и C_s -симметрии, отвечающих трем минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), было найдено в работе¹⁷⁹ с помощью неэмпирических расчетов (базисы 6-31G* и 6-31G**). Энергия конформера симметрии C_1 больше энергии C_3 -формы на 0.56 ккал·моль⁻¹, а энергия C_s -формы больше энергии C_3 -конформера на 1.43 ккал·моль⁻¹. В исследовании триэтилфосфата¹⁸⁰ полуэмпирическим методом AM1 и методом ИК-спектроскопии обнаружены два конформера симметрии C_1 .

В работах^{181,182} выполнен теоретический конформационный анализ широкого ряда ФОС с P^{IV} , содержащих одну, две и три оси вращения P—O: $H_2P(O)OH$, $HP(O)(OH)_2$, $(HO)_3PO$, $MeP(O)(OH)_2$, $HP(O)(OMe)_2$, $Me_2P(O)OMe$, $Me_3P(O)$,

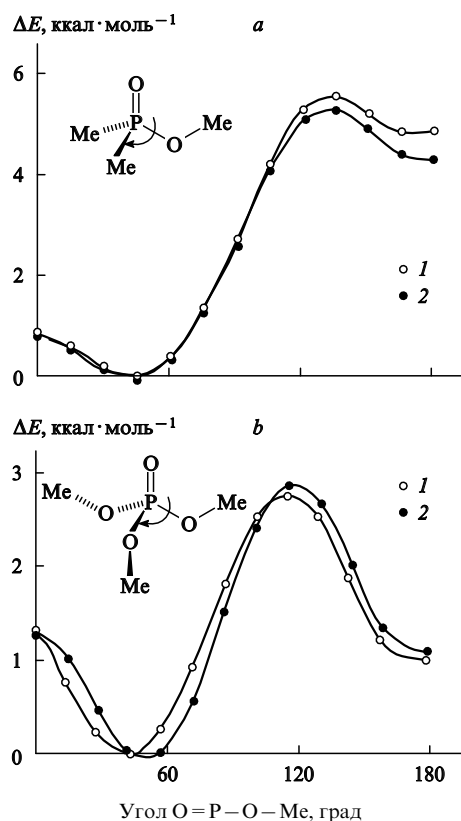


Рис. 9. Профили вращения (HF/6-31G** (1) и MM3, параметризованный по данным HF/6-31G** (2)) фрагмента O=P—O—Me для метилдиметилфосфината (a) и триметилфосфата (b).¹⁸¹

MeP(O)(OMe)₂ и (MeO)₃PO. Авторы работы¹⁸¹ использовали метод молекулярной механики (ММ3) с параметрами, подобранными по результатам неэмпирического расчета конформаций ряда фосфатов (HF/6-31G**). На рис. 9 приведены графики зависимостей относительных энергий диметилфосфината и триметилфосфата от угла вращения вокруг связи P—O. Предпочтительными конформациями для рассмотренных эфиров кислот оказались *гош*- и *транс*-формы, а для диметилфосфиновой кислоты — *цис*-форма.

Возможности реализации заслоненных конформаций в кислотах P^{IV} уже обсуждались в настоящем обзоре. Следует отметить, что *цис*-форма диметилфосфиновой кислоты и аналогичных соединений обнаруживается только в расчетах по методу Хартри—Фока, тогда как при учете корреляционной энергии в методах MP2, MP4 и DFT низшими по энергии оказываются незаслоненные *гош*-структуры, а *цис*-форме соответствует седловая точка на поверхности потенциальной энергии (см. табл. 2). Параметризация молекулярной механики ММ3 на основе неэмпирического расчета на уровне RHF/6-31G* включает в себя все погрешности последнего метода. Речь здесь идет не только об относительных энергиях

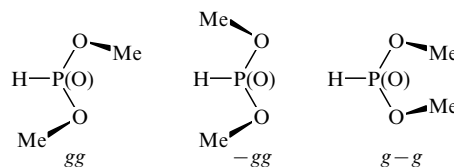
конформаций, а о значительном деформировании всей рассчитанной потенциальной поверхности.

Для молекул метилфосфината, диметилфосфоната и триметилфосфата, а также фосфорноватистой, фосфористой и фосфорной кислот неэмпирическими методами MP2/6-31+G* и MP2/6-31G* был найден¹⁸² глобальный минимум на энергетической кривой в области торсионных углов R—O—P=O 35–58°, соответствующий *гош*-конформации (в ряде случаев несколько искаженной в сторону *цис*-конформации). Аналогичный результат получен для соединений P^{IV} и в других приближениях (см. табл. 2, 6). Фосфористая и фосфорная кислоты имеют также второй минимум в области 180° (*транс*-форма). Барьер вращения относительно связи P—O оценен в 5 ккал·моль^{–1}. Метод молекулярной механики в варианте, учитывающем взаимодействия НЭП для диалкилфосфитов (RO)₂P(O)H, показал, что эти молекулы могут иметь не менее двух устойчивых конформаций с близкими энергиями;¹⁸⁴ одна из них — указанная выше *гош*-конформация, искаженная в сторону *цис*-формы.

Конформационный анализ диметилфосфита в водном растворе методом DFT¹⁸⁵ показал, что реорганизация растворителя играет важную роль в конформационном равновесии между *гош*, *гош*- и *гош*, *транс*-конформациями, предпочтительными для этого соединения. Растворитель в расчетах учитывался в рамках поляризационной континуальной модели (IPCM). Конформационный анализ этого же соединения в форме чистой жидкости HP(O)(OMe)₂ (диэлектрическая проницаемость ε = 34.3) и в четыреххлористом углероде неэмпирическим методом самосогласованного реактивного поля (SCRF) с фиксированной полостью, в которую помещается исследуемая частица, на уровне HF/6-31G** также показал, что реорганизация растворителя играет важную роль в равновесии между упомянутыми конформациями (табл. 6). Молярные доли конформеров диметилфосфита в полярных растворителях, вычисленные методом SCRF, совпадают с эмпирическими значениями и объясняют кинетические данные, касающиеся гомолитических реакций этого соединения.¹⁸³

В работах^{77, 183} проведено сопоставление результатов теоретического исследования конформаций HP(O)(OMe)₂ методами Хартри—Фока и функционала плотности (см. табл. 6).

Согласно расчетам конформаций HP(O)(OMe)₂, MeP(O)(OMe)₂ и C₆₀C(CO₂Me)[P(O)(OMe)₂] методом PM3, наиболее стабильна — *gg*-ориентация метоксильных групп относительно связи P=O (направленной перпендикулярно плоскости рисунка).



Менее стабильны конформеры — *gt* и *tt*, которые проигрывают по энергии — *gg*-конформации 2 и 4 ккал·моль^{–1} соот-

Таблица 6. Относительные энергии (ккал·моль^{–1}) и углы внутреннего вращения OPOC(1) (φ₁) и OPOC(2) (φ₂) (град) различных конформеров молекулы диметилфосфита HP(O)(OMe)₂ в газовой фазе и в растворе с диэлектрической проницаемостью ε = 34.3.^{77, 183}

Конформер	HF/6-31G*			HF/6-31G* ε			MP2/6-31G*			B3LYP/6-31G*			PBE/TZ2P		
	ΔE	φ ₁	φ ₂	ΔE	φ ₁	φ ₂	ΔE	φ ₁	φ ₂	ΔE	φ ₁	φ ₂	ΔE	φ ₁	φ ₂
<i>gg</i>	0.00	30	51	0.09	30	60	0.00	31	58	0.00	30	55	0.00	31	49
– <i>gt</i>	1.91	–32	179	0.00	–44	178	1.76	–40	177	1.71	–36	–179	1.89	–38	177
<i>gt</i>	2.39	27	173	0.77	45	173	2.68	35	172	2.48	30	176	2.39	42	168

ответственно. Однако, по данным расчетов *ab initio* на уровне HF/6-31G*, MP2/6-31G* и метода функционала плотности с двумя различными обменно-корреляционными функционалами, для HP(O)(OMe)₂ наиболее стабильна не *gg*-, а *gg*-конформация, тогда как менее стабильные *gt*- и *gt*-конформеры проигрывают ей по энергии ~2 ккал·моль⁻¹. Аналогичные результаты получены для MeP(O)(OMe)₂. Анализ ППЭ молекул (MeO)₂P(O)H и MeP(O)(OMe)₂ показал,⁷⁷ что *gg* и *gg*-структурам соответствуют стационарные точки, но только одна из них является локальным минимумом (*gg* при расчете методом PM3 и *gg* согласно *ab initio* и DFT), тогда как второй конформации отвечает седловая точка (*gg* при расчете методом PM3 и *gg* согласно *ab initio*).

Полуэмпирические расчеты (AM1, PM3) *O,O*-ди(изопропил)изоксазолинфосфоната в сочетании с методом дипольных моментов показали предпочтительность незаслоненных *гош*- и *транс*-форм.¹⁸⁶ Эти недавно полученные результаты хорошо соответствуют экспериментальным и расчетным данным, приведенным в обзоре⁵.

Изучение фотоэлектронных спектров и электронной структуры (MeO)₃P, (MeO)₂PNC(O), MeOP(NCO)₂ и P(NCO)₃ с привлечением расчетов *ab initio* в базисе STO-3G¹⁸⁷ показало увеличение первого ПИ, соответствующего орбитали $\pi(P)$, и второго ПИ, соответствующего орбитали $\pi(O)$, которая в ряду от триметилфосфита к триизоцианатофосфину постепенно трансформируется в $\pi(NCO)$. Отмечаемая авторами неаддитивность изменения первого ПИ в этом ряду соединений обусловлена тем, что изоцианатная группа первоначально при переходе от триметилфосфита к диметил-изоцианатофосфониту заменяет *гош*-метоксильную группу, а при дальнейшем переходе к метилдиизоцианатофосфиниту и триизоцианатофосфину — *транс*-метоксильную. Результаты проведенных в этой же работе неэмпирических расчетов серии молекул (MeO)₃P и (MeS)_{*n*}PMe_{3-*n*} (см. табл. 5) соответствуют ранее полученным экспериментальным данным (эффект Керра, дипольные моменты, колебательная спектроскопия, газовая электронография).

Для селенофосфата (MeO)₃P=Se методами DFT (6-311 + +G**) и колебательной спектроскопии (температурная зависимость спектров) установлено равновесие конформаций¹⁸⁸ с симметрией C₃ и C₁. В двухзарядном анионе диметилдифосфата, по данным расчетов DFT в базисе 6-31G*,¹⁸⁹ при вращении вокруг связей P—O преобладают шахматные конформации, причем вследствие аномального эффекта синклиальная (*sc*) форма оказывается стабильнее антиперипланарной (*ap*).

Методами колебательной спектроскопии (ИК и КР) и расчетов *ab initio* (HF/6-31G*) были обнаружены¹⁹⁰ незаслоненные *гош*- и *транс*-конформации модифицированных олигонуклеотидных цепей (MeOCH₂—P(O₂)OMe—)_{*n*}; отмечалось хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими данными. Изучались также орбитальные взаимодействия в стабильных и метастабильных конформациях диметилфосфат-аниона (MeO)₂P(O)O⁻; предпочтительность шахматных *гош*, *гош*- и *транс*, *гош*-конформаций в этом случае была объяснена стереоэлектронными эффектами.¹⁹¹ Ключевые геометрические параметры производных фосфорной кислоты получены в работах^{192, 193} неэмпирическими методами [HF/6-31G**, B3LYP/6-31G(d), EDF1/6-31 + G(d), B3LYP/6-31 + G(d,p)]. Для ряда соединений (EtO)₂P(O)CH₂C(O)X (X = Me, Ph, OEt, NEt₂, SEt) результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными спектроскопическими данными (ИК и ЯМР ¹³C).

Исследование колебательных спектров и конформаций дитиокислот фосфора с привлечением молекулярной механики¹⁹⁴ позволило установить, что в *O,O*-диметилдитиофосфате в результате вращения вокруг связей P—O в конформационном равновесии преобладают *транс*- и *гош*-

формы. В случае *O,O*-диэтилдитиофосфата обнаружена только *гош*-ориентация связей C—O (в этоксильных заместителях) относительно группы P=S. В кристаллах первого соединения присутствуют два шахматных конформера, а второе в твердой фазе конформационно однородно.

Интересные результаты получены при экспериментальном и теоретическом конформационном анализе силлильных, гермилльных и станильных производных *O,O*-диалкилдитиофосфорных кислот.¹⁹⁵ Методом ФЭС и расчетами (*ab initio*, MNDO и PM3) для (RO)₂P(S)S—EMe₃ (R = Me, Et, Prⁱ; E = Si, Ge, Sn) установлена предпочтительность *гош*- и *транс*-конформаций фрагментов E—S—P=S. Этот вывод хорошо согласуется с выполненными ранее экспериментальными конформационными исследованиями ациклических производных дитиокислот фосфора и *O,O*-диалкил-S-триэтилстанилдитиофосфатов (дипольные моменты, эффект Керра, колебательные спектры).^{196–198}

Таким образом, полуэмпирические методы и большинство неэмпирических расчетов свидетельствуют в пользу трехкратного барьера вращения относительно связи P—O в ФОС, что согласуется с экспериментальными данными о реализации в них шахматных синклиальных и антиперипланарных конформаций. Заметим, что этот принципиальный вывод практически не зависит от координационного состояния атома фосфора и числа осей внутреннего вращения молекулы, а также от заместителей при атоме Р. Особенности конформационного поведения различных молекул проявляются в основном в наличии или в отсутствии конформационного равновесия шахматных форм. В ряде молекул стабилизированы синклиальные формы (+*sc* или *sc*), в других молекулах — антиперипланарные (*ap*). При наличии более одной оси внутреннего вращения, как правило, наблюдается конформационное равновесие двух или нескольких энергетически выгодных и наименее стерически затрудненных незаслоненных конформеров.

Внутримолекулярные электронные взаимодействия в ФОС наиболее подробно изучены теоретическими методами на примере ряда цианидов трех- и четырехкоординированного фосфора. Авторы работы¹²¹ исследовали относительные вклады взаимодействий цианогруппы с НЭП атома фосфора и с фосфорильной группой в стабилизацию предпочтительных конформеров цианидов фосфора. В отличие от π, π -сопряжения НЭП атома фосфора с бензольным кольцом, в системе P—C≡N это взаимодействие не имеет пространственных ограничений. На рис. 10 представлена корреляционная диаграмма энергий граничных МО для предпочтительных конформаций молекул MeO—P(CN)₂ (*t*), Ph—P(CN)₂ (*c*), Ph₂P(O)CN (*gc*) и (MeO)₂P(O)CN (*g-g*), а также молекулы синильной кислоты. В предпочтительной *транс*-конформации MeO—P(CN)₂ высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО), в основном имеющая $\pi(P)$ -характер, дополнительно стабилизирована гиперконъюгационным взаимодействием $\pi(P)$ — $\sigma^*(O-C)$, которое отсутствует в заслоненной структуре Ph—P(CN)₂. Об этом свидетельствует также и уменьшение эффективного заряда на атоме фосфора от 1.05 в метоксидицианофосфине до 0.79 в фенилдицианофосфине. Анализ энергий и состава граничных МО свидетельствует об отсутствии в MeO—P(CN)₂ и Ph—P(CN)₂ взаимодействия орбиталей $\pi(P)$ и $\pi(C\equiv N)$, а в Ph₂P(O)CN и (MeO)₂P(O)CN — орбиталей $\pi_n(O)$ и $\pi(C\equiv N)$. Кроме того, для всех рассмотренных выше предпочтительных конформаций характерна незначительная заселенность d_{π} -АО атома фосфора, что свидетельствует об отсутствии их взаимодействия с подходящими по симметрии орбиталями заместителей. Таким образом, можно сделать вывод, что в цианидах фосфора вклад в стабилизацию предпочтительных конформеров от взаимодействий цианогруппы с НЭП атома фосфора, а также с его d-орбиталями или с фосфорильной

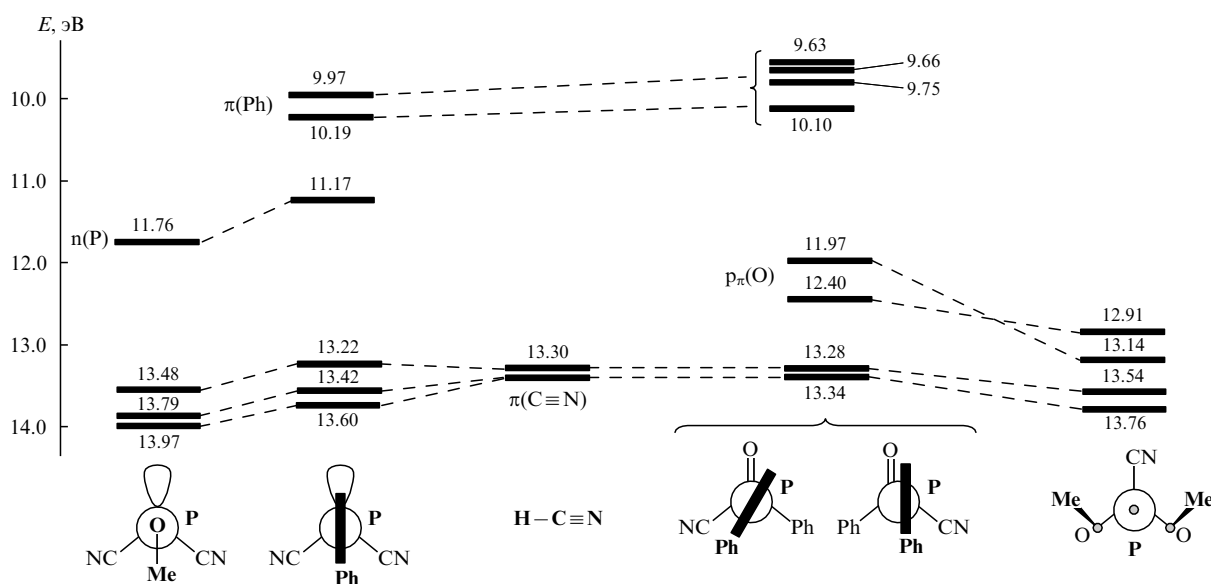


Рис. 10. Корреляционная диаграмма значений энергий ВЗМО предпочтительных конформаций цианидов фосфора и HCN.¹²¹

группой отсутствует. По-видимому, во фрагменте P—CN нитрильная группа ведет себя преимущественно как σ -акцептор, не проявляя своих π -акцепторных свойств.

Взаимосвязь между конформациями ФОС и их реакционной способностью была детально исследована методом ФЭС. Так, в ИОФХ им. А.Е.Арбузова совместно методами ФЭС и квантовой химии исследованы потенциалы ионизации

Таблица 7. Потенциалы ионизации и относительные энергии стабильных конформеров ряда ФОС.^{90, 97, 168, 187}

Соединение	Базис	Конформер	ΔE (см. ^а)	ПИ ₁ , эВ	r (см. ^б)
PhPH ₂	3-21G*	A ^с	1.25	8.88	0.999
		B ^с	0.00	9.66	0.987
F ₂ P(O)CH=CH ₂	6-31G*	c	0.00	11.58	0.977
		t	1.95	11.46	0.902
Cl ₂ P(O)CH=CH ₂	4-31G	c	0.00	11.24	0.996
		t	4.80	11.12	0.986
Me ₂ POMe	6-31G**	g	0.00	8.78	0.994
		t	1.57	8.97	0.991
Cl ₂ POMe	6-31G**	t	0.00	10.26	0.997
		g	3.81	10.14	0.992
Me ₂ PSMe	CNDO/2	g	0.00	8.60	0.997
	6-31G**	c	0.00	8.60	0.992
	6-31G**	t	0.93	8.81	0.966
Cl ₂ PSMe	6-31G**	t	0.00	9.75	0.984
		g	1.75	9.32	0.981
Cl ₂ PCH=CH ₂	4-31G	c	0.00	9.84	0.994
		g	2.03	10.03	0.943
P(OMe) ₃	3G	ggt	0.00	9.18	0.993
	6-31G**	ggt	0.00	9.18	0.973
HP(O)(OMe) ₂	6-31G*	gg	0.00	11.10	0.998
		-gt	1.93	11.15	0.995
		gt	1.94	11.08	0.995
MeP(O)(OMe) ₂	6-31G*	gg	0.00	10.53	0.994
		-gt	2.64	10.55	0.986

^а В ккал·моль⁻¹.

^б r — коэффициент корреляции регрессионного соотношения $PI = ae + b$, где e — энергии верхних занятых орбиталей.

^с А, В — сопряженная и биссекторная конформации фенилфосфина.

около 170 разнообразных органических соединений одно-, двух- и трехкоординированного фосфора, что составляет около половины всех данных, имеющихся в литературе.¹⁰⁶ В ходе этих работ были обнаружены взаимосвязи потенциалов ионизации с пространственной структурой молекул, в частности с величинами валентных и торсионных углов.

Потенциалы ионизации предпочтительных и менее стабильных конформаций некоторых ФОС представлены в табл. 7. Установлены конформационные зависимости потенциалов ионизации, проведена оптимизация регрессионного соотношения между вертикальными потенциалами ионизации и энергиями молекулярных орбиталей, вычисленными при варьировании геометрических параметров.^{106, 168}

$$PI_m = ae_m + b,$$

где e_m — энергии верхних занятых орбиталей.^{90, 97, 168, 187} Для исследованных молекул выбор конформации на основе оптимизации полной энергии молекулы и регрессионного соотношения дает близкие результаты, но последний подход менее чувствителен к выбору метода расчета.

В работе¹⁶⁸ опубликована методика теоретического моделирования фотоэлектронного спектра двухконформационных систем. Энергии молекулярных орбиталей, масштабированные по экспериментальной величине потенциала ионизации предпочтительного конформера, или регрессионные соотношения могут быть также использованы для оценки потенциалов ионизации неустойчивых конформаций. Последние не регистрируются методом ФЭС, но в отдельных случаях могут определять реакционную способность молекулы.

6. Внутреннее вращение вокруг связей P—N и P—P

Экспериментальные и некоторые расчетные данные по конформациям и барьерам внутреннего вращения вокруг связей P—N, полученные до 1982 г., представлены в обзоре⁵. Работ, в которых обсуждаются результаты полуэмпирических и неэмпирических расчетов ФОС со связью P—N, сравнительно немного.^{199–207} По-видимому, отчасти это вызвано сложностью рассматриваемых систем, ибо внутреннее вращение относительно данной связи часто сопровождается изменением конфигурации атома азота. Например, отмечалось,²⁰⁸ что тополимеризация в аминфосфинах представляет собой

сложный процесс, заключающийся в одновременном вращении вокруг связи P—N и возможной инверсии конфигурации атома N.

Заместители у атома N(sp³) увеличивают высоту барьера внутреннего вращения из-за дестабилизирующего стерического отталкивания в его пирамидальном окружении. Заместители у атома P, наоборот, снижают барьер, поскольку они индуцируют пирамидальную конфигурацию атома азота. Расчеты *ab initio*²⁰⁸ показали, что изменение угла поворота во фрагменте НЭП—N—P—НЭП от 90° до 180° приводит к переходу конфигурации азота от плоско-тригональной к пирамидальной с валентными углами, близкими к тетраэдрическим. Вращение амидной группы вокруг связи P—N заторможенное; высота барьера оценена²⁰² примерно в 6.5 ккал·моль^{−1}. Сложность равновесного набора конфигураций приводит к неоднозначной интерпретации фотоэлектронных спектров амидофосфатов.²⁰¹

Неэмпирические расчеты, проведенные в последние годы, позволили существенно дополнить наши представления о внутреннем вращении вокруг связи P—N. Для амидов кислот элементов V группы E(NMe₂)₃ (E = As, Sb, P) было проведено сравнительное исследование строения и предпочтительных конформаций электронографическими и квантово-химическими методами.²⁰⁹ Полученные структурные параметры предполагается далее использовать в построении электронных баз данных и в расчете физико-химических свойств молекул, а также для построения теории реакционной способности этого класса соединений.

Использование неэмпирических квантово-химических (HF/6-31G*) и спектроскопических данных при интерпретации результатов электронографического исследования позволило получить геометрические параметры и силовые поля двух устойчивых ротамеров молекулы Me₂N—PCl₂: *гош* (симметрия C₁) и *транс* (симметрия C_s).²¹⁰ Для существенно более энергетически выгодного *гош*-конформера в этой работе впервые удалось надежно интерпретировать колебательные спектры недеирированного и полностью деирированного изотопомеров Me₂N—PCl₂. С учетом нелинейного кинематического эффекта в первом приближении теории возмущений был выполнен анализ данных ГЭ и оценены равновесные геометрические параметры их молекул, в результате чего сделан вывод о неплоской равновесной конфигурации Me₂N-группы.

Исследование влияния электронных и пространственных факторов на структуру моно-, ди-, триамино- и диалкиламинофосфинов с помощью расчетов *ab initio* привело авторов работы²¹¹ к выводу о предпочтительности ортогональной конформации фрагмента НЭП—P—N—НЭП ($\varphi = \pm 90^\circ$). В качестве минорной формы может присутствовать и *анти*-конформация ($\varphi = 180^\circ$), а в трис(диметиламино)фосфине может реализоваться *син*-форма. Таким образом, структура аминофосфинов, исследованных в цитируемой работе, определяется комплексом взаимодействий НЭП атомов фосфора и азота, гибридизацией атома азота и стерическими требованиями заместителей.

Следует отметить, что строение молекулы трис(диметиламино)фосфина на протяжении трех десятилетий было предметом дискуссии и неоднократно исследовалось методом ГЭ с привлечением полуэмпирических и неэмпирических расчетов.^{200, 203, 204} Согласно неэмпирическим методам расчета предпочтительными являются две стабильные конформации молекулы P(NMe₂)₃ симметрии C₃ и C_s, причем последняя на 7 ккал·моль^{−1} стабильнее, чем C₃-конформация. По электронографическим данным в C_s-форме две группы NMe₂ ориентированы таким образом, что НЭП их атомов азота (N(2) и N(3) на рис. 11) приблизительно перпендикулярны по отношению к НЭП атома P, а неподеленная пара третьего NMe₂-фрагмента ориентирована по отношению к ней анти-

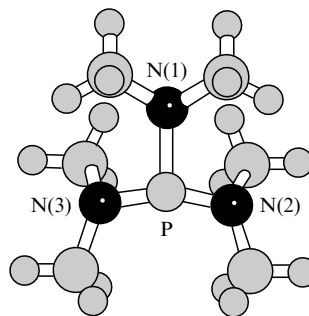


Рис. 11. Перспективная модель C_s-конформации молекулы P(NMe₂)₃ по данным газовой электронографии и расчетов *ab initio*.²⁰³

параллельно. Ближайшее окружение атома N в третьем фрагменте при этом существенно пирамидальное (сумма валентных углов 337°), тогда как два других атома азота имеют уплощенную конфигурацию (сумма углов 353°). Авторы работы²⁰³ предположили, что равновесная структура C_s-симметрии стабилизирована за счет аномального эффекта, т.е. перекрывания НЭП у атомов N(2) и N(3) с разрыхляющей σ*-орбиталью связи P—N(1) (рис. 11). Возможно, в цитируемой работе подведен итог многолетней дискуссии и предложена адекватная модель для этой сложной конформационной системы.

Сведения о внутреннем вращении вокруг связи P—P крайне ограничены. На основании неэмпирического расчета молекулы 1,1-дифтордифосфина H₂P—PF₂ (см.²¹²) был сделан вывод о существовании в этом соединении незаслоненных *транс*- и *гош*-конформаций, разделенных барьером в 0.9 ккал·моль^{−1}. Ранее методом ФЭС с варьированием температуры от 20 до −252°C в молекуле Me₂P—PMe₂ также были зафиксированы *транс*- и *гош*-формы.²¹³

III. Заключение

Современная квантовая химия, опираясь на результаты физико-химических методов исследования, дает надежное теоретическое обоснование многих общехимических закономерностей в терминах орбиталей и электронных конфигураций.²¹⁴ Более того, такие современные разделы теории, как изучение метастабильных промежуточных частиц, состава и геометрии молекулярных ассоциатов, формы потенциальной поверхности и т.д., дают импульс для развития экспериментальных исследований и приводят к новым концепциям.[¶] Однако поиск стабильных конформеров молекул, анализ их относительной устойчивости и изучение формы барьеров внутреннего вращения до сих пор представляют собой достаточно сложные и во многом нерешенные физико-химические задачи.

В последние годы проводились повторные, более глубокие исследования молекулярного строения ФОС с применением комплекса экспериментальных методов (газовая электронография, колебательная или фотоэлектронная спектроскопия, дипольные моменты и др.) и квантово-химических расчетов. Результаты расчетов с использованием расширенных базисов и учетом корреляционных эффектов в некотором отношении подобны прецизионному экспери-

¶ Так, в недавней теоретической работе²¹⁵ утверждалось, что шахматную конформацию молекулы этана, многократно исследованную различными методами, вопреки устоявшемуся мнению определяет сверхсопряжение связей C—H, а не стерическое отталкивание атомов водорода.

менту; они также требуют обобщения и объяснения на уровне приближенных моделей и теорий. Главная цель всякого систематического конформационного исследования — это обобщения, которые обладают предсказательной силой и позволяют в последующей работе исключить этапы, ведущие к заведомо однозначным и предсказуемым результатам. Большое значение имеет поиск закономерностей и особенностей в массиве полученных данных и определение их места в общей химической теории.

К настоящему времени можно констатировать, что экспериментальные и теоретические результаты, полученные в конформационном анализе относительно простых ФОС (например, содержащих только одну ось внутреннего вращения), достаточно адекватно описывают наборы конформеров при внутреннем вращении вокруг связей Р—С, Р—О и Р—S. Представленный нами материал показывает, что в молекулах ФОС, как и в классических органических соединениях, предпочтительно реализуются незаслоненные *гош*- и *транс*-конформации. Отдельные примеры заслоненных конформаций обусловлены особенностями строения конкретных молекул и требуют специального теоретического анализа.

Строение более сложных соединений с несколькими осями внутреннего вращения, особенно если они находятся у разных атомов, не всегда удается однозначно установить даже с помощью комплекса физических и расчетных методов. Недостаточно исследованными остаются также пространственное и электронное строение полифункциональных ФОС (где внутримолекулярные взаимодействия могут приводить к необычным конформациям) и ФОС с атомами Р низкой координации, для которых получено сравнительно мало экспериментальных и теоретических данных. Особенно слабо развиты квантово-химические исследования ФОС в растворах. Кроме рассмотренных нами работ по теоретическому конформационному анализу фосфорзамещенных акрилонитрилов¹⁰² и исследованию ряда простейших соединений фосфора и их катион-радикалов неэмпирическим методом самосогласованного реактивного поля,¹⁷⁰ имеется лишь несколько публикаций о конформационном составе и реакционной способности диметилфосфита в газовой фазе и в растворителях различной полярности,¹⁸³ а также о конформационном составе и спиновых свойствах нитрокислородных радикалов с фосфиноксидным заместителем.^{216, 217}

При использовании расчетных данных следует помнить, что полуэмпирические методы квантовой химии, в целом корректно воспроизводящие структуры и конформации органических молекул, могут давать значительные погрешности в оценке геометрических параметров и относительной стабильности ФОС. С некоторыми оговорками это распространяется и на результаты неэмпирических расчетов. Как было показано в разделе II.5, расчет молекулы $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ методом Хартри—Фока в довольно широком базисе 6-31G** предсказывает заслоненную *цис*-конформацию, однако этот результат воспроизводится в однодетерминантном приближении не со всеми базисами, а различные способы учета электронной корреляции во всех случаях дают скошенную конформацию. С другой стороны, *цис*-конформациям симметрии C_s для связей Р—О и Р—S обычно соответствуют переходные структуры на ППЭ (седловые точки с одной мнимой частотой), т.е. вершины барьеров внутреннего вращения. Тем не менее для H_2POH , H_2PSH и некоторых других молекул на нескольких уровнях теории предсказываются конформации с заслонением НЭП атома фосфора.

Относительная стабильность *гош*- и *транс*-конформаций соединений состава $\text{X}_2\text{PSH}=\text{CH}_2$ или X_2POMe , по-видимому, определяется конкуренцией донорно-акцепторных взаимодействий типа $n(\text{P})-\pi^*(\text{PX}_2)$ и $\pi(\text{C}=\text{C})-\pi^*(\text{PX}_2)$ (см. рис. 4). В молекулах с акцепторными группами PX_2 донорно-акцепторное взаимодействие типа $\pi(\text{C}=\text{C})-\pi^*(\text{PX}_2)$ ста-

лизирует *транс*-конформацию. Соединения H_2POH , $\text{H}_2\text{PSH}=\text{CH}_2$ и H_2PPh относятся к промежуточному типу, в котором конкурирующие взаимодействия близки по величине и энергии конформеров мало различаются. Расчеты методом Хартри—Фока с базисами 3-21G*, 6-311G**, 6-311(2d,2p) показывают, что в этих соединениях более стабильна *транс*-конформация, тогда как в базисах 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G** предпочтительной оказывается *цис*-форма. Дальнейшее расширение базиса вплоть до 6-311++(3d,3p) приводит к нулевой разности энергий конформеров. При учете электронной корреляции методы различного уровня указывают на предпочтительность *цис*-формы, однако расширение базиса уменьшает разность энергий между *цис*- и *транс*-конформерами.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что для исследования относительной стабильности близких по энергии конформеров, а также для корректного рассмотрения заслоненных конформаций требуется применение возможно более точных квантово-химических методов с учетом электронной корреляции на уровне MP2, V3LYP или PBE (см. табл. 1, 2, 6). Однако в соединениях с малыми барьерами вращения проявляются и принципиальные ограничения модели дискретных конформеров. Примеры таких ограничений были рассмотрены в разделе II.4 при анализе конформаций молекулы PhPH_2 .

Предсказательные возможности квантовой химии и ее роль в современном конформационном анализе продолжают оставаться предметом дискуссий.²¹⁸ По мнению автора работы²¹⁹, квантовая теория во многих случаях дает не столько предсказания, сколько моделирование и интерпретацию (хотя и на очень высоком уровне) имеющихся экспериментальных данных (например, спектральных характеристик или геометрических параметров молекул). В то же время отмечается повышение надежности квантово-химических предсказаний.²¹⁸ Так, в обзорной статье²²⁰, посвященной применению различных вариантов программного комплекса Gaussian для описания ион-молекулярных процессов, приведены примеры коррекции экспериментальных данных по результатам квантово-химических расчетов, позволивших найти и устранить ошибки в измерениях. Непосредственную связь квантово-химической теории и конформационных исследований ФОС наглядно показывает эволюция взглядов на строение молекулы Cl_2POMe , обсуждаемая в работе²²¹. С 1974 по 1994 гг. первоначальные представления о *цис*-конформации этой молекулы под влиянием расчетных данных были пересмотрены сначала в пользу *гош*-формы, а позднее — в пользу *транс*-конформера, стерически затрудненного, но стабилизированного действием электронных факторов.

Конформационный анализ элементоорганических соединений в целом находится еще в стадии становления. Общую систему конформаций ЭОС, которая позволила бы находить закономерности внутреннего вращения вокруг любых химических связей в произвольном окружении, пока можно представить лишь на качественном уровне. Для многих ЭОС вообще отсутствуют конформационные данные, часто в силу объективных причин (нестабильности соединений, невозможности их перевода в раствор и т.д.). Однако экспериментальные и теоретические исследования постоянно открывают новые перспективы развития конформационного анализа как необходимого этапа на пути к синтезу соединений с заданными физическими, химическими и биологическими свойствами, а также к объяснению реакционной способности ЭОС и механизмов реакций с их участием.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Программы «Ведущие научные школы РФ» (грант НШ-750.2003.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-07-90092).

Литература

1. Э.Илиел, Н.Аллингжер, С.Энжиал, Г.Моррисон. *Конформационный анализ*. Мир, Москва, 1969
2. А.Н.Верещагин, С.Г.Вульфсон. В кн. *Конформационный анализ элементоорганических соединений*. (Под ред. А.Н.Пудовика). Наука, Москва, 1983. С. 6
3. Р.П.Аршинова. *Успехи химии*, **46**, 1544 (1977)
4. Э.А.Ишмаева. *Успехи химии*, **47**, 1678 (1978)
5. Э.А.Ишмаева. В кн. *Конформационный анализ элементоорганических соединений*. (Под ред. А.Н.Пудовика). Наука, Москва, 1983. С. 86
6. О.А.Ерастов, Г.Н.Никонов. В кн. *Конформационный анализ элементоорганических соединений*. (Под ред. А.Н.Пудовика). Наука, Москва, 1983. С. 124
7. Р.П.Аршинова. *Успехи химии*, **53**, 595 (1984)
8. О.А.Раевский, Т.И.Игнатъева. *Успехи химии*, **52**, 1993 (1983)
9. Н.Ф.Степанов. *Химия в России*, (2), 12 (1999)
10. D.M.Ferguson, I.R.Gould, W.A.Glauser, S.Schröder, P.A.Kollman. *J. Comput. Chem.*, **13**, 525 (1992)
11. Л.В.Ермолаева, В.В.Зверев. *Журн. структ. химии*, **24** (5), 37 (1983)
12. Е.Н.Цветков, А.А.Коркин. *Теорет. и эксперим. химия*, **21**, 159 (1985)
13. В.В.Зверев. *Журн. орг. химии*, **22**, 465 (1986)
14. R.Appel, F.Knoll, I.Ruppert. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 731 (1981)
15. G.Becker, W.Becker, O.Mundt. *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.*, **14**, 267 (1983)
16. Э.А.Ишмаева, И.И.Пацановский. *Успехи химии*, **54**, 418 (1985)
17. M.Regitz, P.Binger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1484 (1988)
18. Л.Н.Марковский, В.Д.Романенко, А.В.Рубан. *Химия ациклических соединений двухкоординированного фосфора*. Наукова Думка, Киев, 1988
19. А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. *Журн. структ. химии*, **29** (2), 122 (1988)
20. E.Niecke, D.Gudat. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 217 (1991)
21. M.Regitz. *Chem. Rev.*, **90**, 191 (1990)
22. И.И.Пацановский, Э.А.Ишмаева. *Журн. общ. химии*, **63**, 2552 (1993)
23. J.F.Nixon. *Coord. Chem. Rev.*, **145**, 201 (1995)
24. A.Mack, M.Regitz. *Chem. Ber.*, **130**, 823 (1997)
25. J.-C.Guillemin, T.Janati, J.-M.Denis. *J. Org. Chem.*, **66**, 7864 (2001)
26. Р.П.Аршинова. *Успехи химии*, **57**, 1990 (1988)
27. И.Х.Шакиров. *Журн. общ. химии*, **63**, 2758 (1993)
28. Э.Я.Левина, В.В.Зверев, А.М.Кибардин. *Журн. общ. химии*, **71**, 479 (2001)
29. E.Ya.Levina, V.V.Zverev, A.M.Kibardin. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **147**, 1005 (1999)
30. Р.М.Аминова, А.В.Аганов, Г.К.Закирова. *Теорет. и эксперим. химия*, **26**, 149 (1990)
31. А.В.Аганов, Р.М.Аминова, Г.К.Закирова. *Журн. общ. химии*, **63**, 2007 (1993)
32. J.R.Durig, T.J.Hizer. *J. Raman Spectrosc.*, **18**, 415 (1987)
33. P.Ugliengo, J.Ahmed, D.Viterbo, M.Ceruti. *Gazz. Chim. Ital.*, **119**, 493 (1989)
34. М.А.Саруханов, С.А.Сливко. В кн. *XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. (Рефераты докладов и сообщений)*. Т. 1. Москва, 1989. С. 218
35. С.А.Сливко, М.А.Саруханов. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2676 (1991)
36. С.А.Сливко, М.А.Саруханов, Ю.Я.Харитонов. *Журн. структ. химии*, **33** (5), 28 (1992)
37. M.Kranz, S.E.Denmark. *J. Org. Chem.*, **60**, 5867 (1995)
38. J.R.Durig, J.B.Robby. *J. Mol. Struct.*, **413–414**, 371 (1997)
39. J.R.Durig, B.Galabov, R.D.Johnson, P.Groner. *J. Mol. Struct.*, **477**, 241 (1999)
40. P.M.Todebush, G.Liang, P.J.Bowen. *Chirality*, **14**, 220 (2002)
41. A.Fu, D.Du, Z.Zhou. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **594**, 9 (2002)
42. S.L.Hinchley, H.E.Robertson, D.W.H.Rankin, W.-W.Du Mont. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3787 (2002)
43. P.Coppens, B.J.van der Veken, J.R.Durig. *J. Mol. Struct.*, **142**, 367 (1986)
44. H.-W.Kim, D.Zeroka. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **571**, 59 (2001)
45. Э.А.Ишмаева, В.Е.Катаев, З.Г.Бажанова, Я.А.Верещагина, А.В.Катаев. *Журн. общ. химии*, **69**, 1159 (1999)
46. Ya.A.Vereshchagina, V.E.Kataev, E.A.Ishmaeva, G.R.Fattakhova, A.V.Kataev, A.N.Pudovik. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **177**, 1709 (2002)
47. И.И.Пацановский, В.Е.Катаев, Э.А.Ишмаева, А.В.Катаев. *Журн. общ. химии*, **67**, 1657 (1997)
48. В.А.Наумов, Л.В.Вилков. *Молекулярные структуры фосфорорганических соединений*. Наука, Москва, 1986
49. В.Е.Катаев, Э.А.Ишмаева, И.И.Пацановский, А.В.Катаев, В.Вечорек, Э.Г.Яркова, К.Зыго, К.М.Петрусевич. *Журн. общ. химии*, **68**, 1798 (1998)
50. D.Jones, M.Dal Colle, G.Distefano, R.R.Filho, P.R.Olivato. *J. Organomet. Chem.*, **625**, 121 (2001)
51. P.Groner, J.S.Church, Y.S.Li, J.R.Durig. *J. Chem. Phys.*, **82**, 3894 (1985)
52. J.R.Durig, T.J.Hizer. *J. Raman Spectrosc.*, **17**, 97 (1986)
53. J.R.Durig, J.S.Church, C.M.Whang, R.D.Johnson, B.J.Streusand. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2769 (1987)
54. P.Groner, R.D.Johnson, J.R.Durig. *J. Chem. Phys.*, **88**, 3456 (1988)
55. J.D.Odom, T.J.Hizer, A.E.Stanley, T.L.Tonker, J.R.Durig. *Spectrochim. Acta, Part A*, **44**, 631 (1988)
56. J.R.Durig, M.-S.Cheng, Y.S.Li, P.Groner, A.E.Stanley. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3492 (1989)
57. E.C.Wang, Y.S.Li, R.A.Beaudet. *J. Mol. Struct.*, **223**, 15 (1990)
58. B.J.van der Veken, R.S.Sanders, J.R.Durig. *J. Mol. Struct.*, **216**, 113 (1990)
59. B.J.van der Veken, P.Coppens, R.S.Sanders, F.F.Daeyaert, J.R.Durig. *J. Mol. Struct.*, **272**, 305 (1992)
60. B.J.van der Veken, P.Coppens, R.D.Johnson, J.R.Durig. *J. Chem. Phys.*, **83**, 1517 (1985)
61. А.В.Ярков, О.А.Раевский, Т.Е.Крон. *Журн. общ. химии*, **57**, 2452 (1987)
62. А.Б.Ремизов, С.А.Кащуба. *Журн. структ. химии*, **30** (6), 38 (1989)
63. J.R.Durig, R.D.Johnson, H.Nanaie, T.J.Hizer. *J. Chem. Phys.*, **88**, 7317 (1988)
64. Н.А.Карданов, А.М.Тимофеев, Н.Н.Годовиков, А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, М.И.Кабачник. *Журн. общ. химии*, **58**, 2038 (1988)
65. В.К.Брель, А.Н.Чехлов, О.Г.Прудникова, Б.И.Ионин, И.В.Мартынов. *Журн. общ. химии*, **58**, 2660 (1988)
66. А.Н.Чехлов, А.Ю.Аксиненко, В.Б.Соколов, И.В.Мартынов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2622 (1988)
67. А.Ю.Аксиненко, А.Н.Чехлов, О.В.Коренченко, В.Б.Соколов, И.В.Мартынов. *Журн. общ. химии*, **60**, 61 (1990)
68. D.G.Anderson, S.Cradock, G.A.Forsyth, D.W.H.Rankin, J.F.Sullivan, T.J.Hizer, J.R.Durig. *J. Mol. Struct.*, **244**, 51 (1991)
69. А.Н.Чехлов, А.Н.Яркевич, Е.Н.Цветков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1526 (1991)
70. С.В.Трепалин, О.А.Раевский. *Журн. общ. химии*, **60**, 1308 (1990)
71. А.Н.Чехлов, Ю.Г.Кулишов, С.Е.Ткаченко, Е.Н.Цветков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1554 (1990)
72. И.А.Нуретдинов, В.П.Губская, Н.И.Шишкина, Г.М.Фазлеева, Л.Ш.Бережная, И.П.Карасева, Ф.Г.Сибгатуллина, В.В.Зверев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 317 (2002)
73. В.В.Зверев, И.А.Нуретдинов. *Журн. физ. химии*, **76**, 1228 (2002)
74. V.P.Gubskaya, L.Sh.Berezhnaya, I.A.Nuretdinov, G.M.Fazleeva, V.V.Zverev, N.M.Azancheev. *Proc. Electrochem. Soc.*, **12**, 211 (2002)
75. V.V.Zverev, I.A.Nuretdinov. *Proc. Electrochem. Soc.*, **12**, 788 (2002)
76. И.П.Романова, Э.И.Мусина, А.А.Нафикова, В.В.Зверев, Д.Х.Яхваров, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1660 (2003)
77. В.В.Зверев, В.П.Губская, И.А.Нуретдинов. *Журн. общ. химии*, **73**, 1305 (2003)

78. J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1997)
79. D.N.Laikov. *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 151 (1997)
80. В.А.Наумов, В.Ю.Нестеров, И.А.Александрова. *Журн. структ. химии*, **25** (4), 137 (1984)
81. В.Ю.Нестеров, В.А.Наумов. *Журн. структ. химии*, **27** (4), 48 (1986)
82. В.В.Ткачев, Л.О.Атовмян, Б.В.Тимохин, О.А.Брагина, Г.В.Ратовский, Л.М.Сергиенко. *Журн. структ. химии*, **27** (3), 121 (1986)
83. E.Gálvez-Ruano, J.Bellonato, M.Fernández-Ibanez, C.I.Sainz-Díaz, M.S.Arias-Perez. *J. Mol. Struct.*, **142**, 397 (1986)
84. А.В.Чернова, Г.М.Дорошкіна, С.А.Кацуба, Р.Р.Шагидуллин, Н.А.Хайлова, В.К.Хайруллин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 568 (1988)
85. T.J.Bartczak, W.M.Wolf. *Z. Kristallogr.*, **191**, 217 (1990)
86. В.Ю.Нестеров, В.А.Наумов. *Журн. общ. химии*, **63**, 2585 (1993)
87. В.А.Наумов, В.Ю.Нестеров. *Журн. структ. химии*, **36**, 674 (1995)
88. В.В.Зверев, Я.Я.Виллем, Р.Г.Исламов, Ю.П.Китаев. *Журн. общ. химии*, **49**, 1737 (1979)
89. В.В.Зверев, Р.Г.Исламов. *Журн. общ. химии*, **58**, 1752 (1988)
90. В.В.Зверев. *Металлоорг. химия*, **3**, 1012 (1990)
91. A.Hernández-Laguna, C.I.Sainz-Díaz, Y.G.Smeyers, J.L.G.de Paz, E.Gálvez-Ruano. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1109 (1994)
92. C.I.Sainz-Díaz, E.Gálvez-Ruano, A.Hernández-Laguna, J.Bellonato. *J. Org. Chem.*, **60**, 74 (1995)
93. В.А.Наумов, С.А.Шайдуллин. *Журн. структ. химии*, **17**, 304 (1976)
94. P.Drean, J.M.Colmont, A.Lesarri, J.C.Lopez. *J. Mol. Spectrosc.*, **176**, 180 (1996)
95. В.В.Зверев, Р.Г.Исламов, И.А.Александрова. *Журн. структ. химии*, **31** (6), 65 (1990)
96. C.Schade, P.von Rague Schleyer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1399 (1987)
97. Л.В.Ермолаева, Р.П.Аршинова. *Металлоорг. химия*, **3**, 1156 (1990)
98. В.М.Бжезовский, Е.Г.Капустин, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **73**, 773 (2003)
99. Н.М.Badawi, W.Förner. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **538**, 73 (2001)
100. В.В.Зверев, Р.Г.Исламов, Н.Г.Хусаинова. *Журн. общ. химии*, **61**, 2174 (1991)
101. В.К.Брель, В.Я.Комаров, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **53**, 66 (1983)
102. И.Л.Одинец, Я.А.Верещагина, О.И.Артюшин, Р.М.Калянова, Т.А.Мастрюкова, Э.А.Ишмаева, Г.Р.Фаттахова, Д.В.Чачков, Э.Г.Яркова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 611 (2003)
103. J.V.Foresman, T.A.Keith, K.B.Wiberg, J.Snoonian, M.J.Frisch. *J. Phys. Chem.*, **100**, 16098 (1996)
104. D.A.Dougherty, K.Mislow, M.N.Whangbo. *Tetrahedron Lett.*, 2321 (1979)
105. В.А.Наумов, М.А.Тафипольский, С.Самдал. *Журн. общ. химии*, **73**, 948 (2003)
106. В.И.Нефедов, В.И.Вовна. *Электронная структура органических и элементоорганических соединений*. Наука, Москва, 1989
107. В.А.Наумов, М.А.Тафипольский, А.В.Наумов, Д.Ю.Шорохов, С.Самдал. *Журн. общ. химии*, **71**, 1299 (2001)
108. В.А.Наумов, М.А.Тафипольский, А.В.Наумов, С.Самдал. *Журн. общ. химии*, **72**, 2002 (2002)
109. Е.Н.Цветков. *Журн. общ. химии*, **45**, 490 (1975)
110. И.П.Ромм, Е.Н.Гурьянова. *Журн. общ. химии*, **46**, 445 (1976)
111. А.И.Боканов, Б.И.Степанов. *Журн. общ. химии*, **49**, 1181 (1979)
112. Л.М.Эпштейн, А.Н.Жданова, Л.А.Казицына. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981 (1977)
113. S.T.Howard, J.P.Foreman, P.G.Edwards. *Inorg. Chem.*, **35**, 5805 (1996)
114. Д.Д.Чувашев, Г.В.Ратовский, В.Г.Закжевский. *Журн. общ. химии*, **57**, 907 (1987)
115. О.А.Раевский, И.О.Умарова, Е.Н.Цветков. *Теорет. и эксперим. химия*, **18**, 700 (1982)
116. А.Н.Панкратов, В.А.Шеенсон, С.П.Муштакова, Л.А.Грибов. *Журн. структ. химии*, **27** (2), 28 (1986)
117. Д.Д.Чувашев, Г.В.Ратовский, А.М.Панов. *Журн. общ. химии*, **57**, 1960 (1987)
118. E.S.Kozlov, E.G.Kapustin. *J. Mol. Struct.*, **598**, 277 (2001)
119. Y.-H.Cheng, Y.Fang, X.Zhao, L.Liu, Q.-X.Guo. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1715 (2002)
120. И.И.Папановский, Э.А.Ишмаева, Г.В.Романов, В.Н.Волкова, Е.Н.Стрелкова, А.Н.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **255**, 383 (1980)
121. Э.А.Ишмаева, В.Е.Катаев, Я.А.Верещагина, Г.Р.Фаттахова, З.Г.Бажанова, А.В.Катаев. *Журн. общ. химии*, **73**, 939 (2003)
122. Е.Н.Цветков, М.И.Кабачник. *Успехи химии*, **40**, 177 (1971)
123. В.П.Новиков, В.И.Коломеев, Ю.Н.Сыщиков, Л.В.Вилков, А.В.Ярков, Е.Н.Цветков, О.А.Раевский. *Журн. структ. химии*, **25** (5), 27 (1984)
124. А.М.Панов, Г.В.Ратовский, Г.Н.Доленко, В.И.Дмитриев. *Журн. общ. химии*, **55**, 2243 (1985)
125. А.П.Баранов, В.Г.Дашевский, Т.Я.Медведь, М.И.Кабачник. *Теорет. и эксперим. химия*, **15**, 514 (1979)
126. В.Г.Дашевский, А.П.Баранов, Т.Я.Медведь, М.И.Кабачник. *Теорет. и эксперим. химия*, **15**, 255 (1979)
127. Г.И.Бондаренко, Л.Д.Попов, В.В.Литвинов. *Спектральные свойства фосфорорганических соединений*. Деп. в НИИТЭХИМ № 205-хп93, Черкассы, 1993
128. А.В.Фокин, М.А.Ландау. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1749 (1982)
129. В.А.Наумов, О.Н.Катаева, О.Г.Синяшин. *Журн. структ. химии*, **25** (3), 79 (1984)
130. Е.А.Филиппова, С.А.Кацуба, Р.Р.Шагидуллин, О.Г.Синяшин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **46**, 761 (1987)
131. B.J.van der Veken, M.A.Herman. *J. Mol. Struct.*, **96**, 233 (1983)
132. G.N.Pieters, B.J.van der Veken, M.A.Herman. *J. Mol. Struct.*, **102**, 27 (1983)
133. G.N.Pieters, B.J.van der Veken, M.A.Herman. *J. Mol. Struct.*, **102**, 221 (1983)
134. О.А.Раевский, И.О.Умарова. *Теорет. и эксперим. химия*, **19**, 732 (1983)
135. B.J.van der Veken, R.L.Odeurs, M.A.Herman, J.R.Durig. *Spectrochim. Acta, Part A*, **40**, 563 (1984)
136. М.Ю.Антипин, А.Н.Чернега, Т.В.Ким, Е.И.Киселева, Ю.Г.Гололобов, Ю.Т.Стручков. *Журн. структ. химии*, **25** (3), 141 (1984)
137. L.N.Koole, E.J.Lanters, H.M.Buck. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5451 (1984)
138. Е.А.Филиппова, И.И.Вандюкова, Р.Р.Шагидуллин. *Журн. структ. химии*, **26** (1), 55 (1985)
139. С.А.Шайдуллин, О.А.Литвинов, В.А.Наумов, Т.Я.Степанова, Г.В.Романов. *Журн. структ. химии*, **26** (2), 175 (1985)
140. B.J.van der Veken, T.S.Little, M.E.Harris, J.R.Durig. *Spectrochim. Acta, Part A*, **42**, 123 (1986)
141. Ю.Я.Боровиков. *Укр. хим. журн.*, **52**, 974 (1986)
142. И.В.Мартынов, В.К.Брель, В.И.Уваров, А.В.Ярков, В.П.Новиков, Л.А.Чепакова, О.А.Раевский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 857 (1987)
143. И.В.Мартынов, А.Н.Чехлов, А.Н.Иванов, Т.А.Епишина, В.Д.Махаев, В.Б.Соколов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2595 (1987)
144. K.Tagat, N.Hirabayashi, H.Okabayashi. *J. Mol. Struct.*, **178**, 89 (1988)
145. R.M.Moravie, F.Froment, J.Corset. *Spectrochim. Acta, Part A*, **45**, 1015 (1989)
146. C.W.Gillies, L.Rickus, J.Z.Gillies, H.Justnes, R.D.Suenram, E.J.Lovas, T.Diguisepp. *J. Mol. Struct.*, **223**, 273 (1990)
147. А.Х.Плямоватый, И.И.Вандюкова, Р.Р.Шагидуллин, А.О.Визель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1577 (1990)
148. M.J.Potrzebowski, J.H.Reinbenspies, Zh.Zhong. *Heteroat. Chem.*, **2**, 455 (1991)
149. Л.Х.Ашрафуллина, С.А.Кацуба, Н.И.Монахова, А.М.Полозов, Р.Р.Шагидуллин, И.Х.Шакиров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 285 (1995)
150. С.А.Кацуба, В.Н.Шегеда, Т.Х.Газизов. *Журн. общ. химии*, **65**, 1757 (1995)

151. В.А.Альфонсов, И.А.Литвинов, О.Н.Катаева, Д.А.Пудовик, С.А.Кащоба. *Журн. общ. химии*, **65**, 1129 (1995)
152. О.Н.Катаева, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1079 (2001)
153. R.P.Arshinova. *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.*, **5**, 131 (1978)
154. G.Robinet, J.-F.Labarre, C.Leibovici. *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 449 (1974)
155. R.Arshinova, J.Faucher, M.Graffeuil, J.-F.Labarre, C.Leibovici. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **90**, 207 (1976)
156. В.В.Зверев. В кн. *IX Всесоюзное совещание по квантовой химии. (Тезисы докладов)*. Иваново, 1985. С. 171
157. J.S.Kwiatkowski, J.Leszczynski. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **258**, 287 (1992)
158. В.В.Зверев, З.Г.Бажанова, Н.В.Виллем, Я.Я.Виллем. *Журн. общ. химии*, **53**, 1968 (1983)
159. Е.А.Филиппова, С.А.Кащоба, В.Н.Шегеда, Р.Р.Шагидуллин, А.Г.Трусенев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1531 (1989)
160. A.Rauk, I.F.Shishkov, L.V.Vilkov, K.F.Koehler, R.G.Kostyanovsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7180 (1995)
161. В.М.Мамаев, Е.В.Зернова, А.В.Присяжнюк, Е.М.Мышакин, Д.В.Бердышев. *Докл. АН*, **349**, 64 (1996)
162. J.R.van Wazer, C.S.Ewig. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4354 (1986)
163. L.S.Khaikin, E.A.Zhilinskaya, O.E.Grikina, M.V.Proskurnina, L.V.Vilkov. *J. Mol. Struct.*, **356**, 239 (2001)
164. Л.С.Хайкин, Е.А.Жилинская, О.Е.Грикина, Л.В.Вилков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1104 (1996)
165. Э.А.Ишмаева, И.И.Пацановский, В.Стец, Б.Узнанский, А.Н.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **240**, 1361 (1978)
166. J.R.Durig, F.F.Dacyaer. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **261**, 133 (1992)
167. M.C.Böhm, M.Eckert-Maksic, R.Gleiter, J.Grobe, D.Le Van. *Chem. Ber.*, **114**, 2300 (1981)
168. В.В.Зверев, З.Г.Бажанова. *Журн. общ. химии*, **60**, 1461 (1990)
169. D.G.Gorenstein, D.Kar, B.A.Luxon, R.K.Momii. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1668 (1976)
170. В.В.Янилкин, В.В.Зверев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 682 (1999)
171. S.A.Katsyuba, R.M.Kamalov, O.N.Scherba, G.S.Stepanov, V.A.Alfonsov. *J. Mol. Struct.*, **435**, 281 (1997)
172. S.A.Katsyuba, R.Schmutzler, L.V.Avvakumova, A.E.Vandyukov, V.A.Alfonsov, C.Melnicky. *J. Mol. Struct.*, **475**, 13 (1999)
173. S.A.Katsyuba, A.V.Chernova, V.A.Alfonsov. *J. Mol. Struct.*, **508**, 223 (1999)
174. Б.В.Охота, Л.Н.Алексейко, В.И.Вовна. *Журн. общ. химии*, **64**, 590 (1994)
175. Н.И.Монахова, С.А.Кащоба, Л.Х.Ашрафуллина, Р.Р.Шагидуллин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **51**, 944 (1989)
176. Б.В.Охота, Л.Н.Алексейко, В.И.Вовна. *Журн. общ. химии*, **61**, 1566 (1991)
177. Б.В.Охота, В.И.Вовна, Л.Н.Алексейко, Ю.В.Приходько, Д.В.Юдин. *Журн. общ. химии*, **62**, 570 (1992)
178. Б.В.Охота, Л.Н.Алексейко, А.В.Кашин. *Журн. общ. химии*, **62**, 2699 (1992)
179. L.George, K.S.Viswanathan, S.Singh. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2459 (1997)
180. V.Vidya, K.Sankaran, K.Sundarajan, K.S.Viswanathan. *J. Mol. Struct.*, **476**, 97 (1999)
181. E.L.Stewart, N.Nevins, N.L.Allinger, J.P.Bowen. *J. Org. Chem.*, **64**, 5350 (1999)
182. F.Grein. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **536**, 87 (2001)
183. Ya.A.Levin, V.V.Zverev, E.I.Vorkunova. In *The 2nd V.A.Fock All-Russian School on Quantum and Computational Chemistry. (Abstracts Book)*. Novgorod, 2000. P. 39
184. А.Х.Плямоватый, И.И.Вандюкова, Р.Р.Шагидуллин. *Журн. общ. химии*, **64**, 232 (1994)
185. F.Alber, G.Folkers, P.Carloni. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **489**, 237 (1999)
186. Л.В.Ермолаева, В.Е.Катаев, С.И.Стробыкин, А.П.Тимошева, В.И.Коваленко, И.П.Романова, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 551 (2002)
187. В.В.Зверев, З.Г.Бажанова, Л.А.Бурнаева, И.В.Коновалова. *Журн. общ. химии*, **61**, 1601 (1991)
188. G.Maistrantonio, C.O.Della Vedora. *J. Mol. Struct.*, **645**, 1 (2003)
189. I.Tvaroska, I.Andre, J.P.Carver. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **469**, 103 (1999)
190. M.Strajbl, V.Baumruk, J.Florian, L.Bednarova, I.Rosenberg, J.Stepanek. *J. Mol. Struct.*, **415**, 161 (1997)
191. D.B.Du Pre, I.Vorobyov, M.C.Yappert. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **544**, 91 (2001)
192. P.R.Olivato, R.R.Filho, J.Zukerman-Schpector, C.M.Dal, C.Distefano. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 97 (2001)
193. S.Sigurdsson, R.Stromberg. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **177**, 2711 (2002)
194. Е.А.Филиппова, С.А.Кащоба, Р.Р.Шагидуллин, В.Н.Шегеда. *Журн. прикл. спектроскопии*, **49**, 454 (1988)
195. В.В.Зверев, И.С.Низамов, Э.С.Батыева, В.А.Альфонсов. *Журн. общ. химии*, **68**, 937 (1998)
196. Э.А.Ишмаева, В.В.Овчинников, Р.А.Черкасов, А.Б.Ремизов. *Журн. общ. химии*, **44**, 2625 (1974)
197. Э.А.Ишмаева, Р.А.Черкасов, Л.П.Ивантаева, И.В.Быкова. *Журн. общ. химии*, **45**, 470 (1975)
198. Р.Р.Шагидуллин, И.И.Пацановский, И.Х.Шакиров, Э.А.Ишмаева, Г.А.Кутырев, А.А.Кутырев, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **51**, 19 (1981)
199. T.A.Modro, W.G.Liau, M.R.Peterson, I.G.Csizmadia. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1432 (1979)
200. S.D.Worley, J.H.Hargis, L.Chang, W.B.Jennings. *Inorg. Chem.*, **20**, 2339 (1981)
201. S.D.Worley, J.H.Hargis, L.Chang, G.A.Mattson, W.B.Jennings. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **25**, 135 (1982)
202. В.Е.Клименко, Г.Пайнель, В.В.Пеньковский. *Теорет. и эксперим. химия*, **21**, 221 (1985)
203. А.В.Беляков, П.Е.Баскакова, А.Хааланд, О.Сванг, Л.В.Вилков, А.В.Голубинский, Е.Т.Богорадовский. *Журн. общ. химии*, **68**, 269 (1998)
204. Р.А.Локтионова, И.Е.Болдескул, В.П.Лысенко. *Теорет. и эксперим. химия*, **19**, 30 (1983)
205. В.Е.Клименко, Г.Пайнель, В.В.Пеньковский. *Теорет. и эксперим. химия*, **19**, 86 (1983)
206. В.Е.Клименко, Г.Пайнель, В.В.Пеньковский. *Теорет. и эксперим. химия*, **19**, 612 (1983)
207. В.В.Пеньковский, И.Е.Болдескул. *Теорет. и эксперим. химия*, **20**, 198 (1984)
208. A.H.Cowley, M.W.Taylor, M.-H.Whangbo, S.Wolfe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 838 (1976)
209. П.Е.Баскакова. Дис. канд. хим. наук. СГТИ, Санкт-Петербург, 2000
210. Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина, С.С.Крамаренко, Е.А.Жилинская, Б.И.Жилинский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1475 (2001)
211. В.И.Соколов, А.Холанд. В кн. *Всероссийская конференция по теоретической химии. (Тезисы докладов)*. Казань, 1997. С. 88
212. F.R.Ornellas. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **153**, 85 (1987)
213. A.Schweig, N.Thon, H.Vermeer. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **15**, 65 (1979)
214. E.R.Scerri. *J. Chem. Educ.*, **75**, 1384 (1998).
215. V.Pophristic, L.Goodman. *Nature (London)*, **411**, 565 (2001)
216. В.В.Зверев, Я.А.Левин. *Журн. физ. химии*, **76**, 144 (2000)
217. V.V.Zverev, Ya.A.Levin. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **147**, 1293 (1999)
218. Р.А.Эварестов. В кн. *Вторая научная сессия УНЦХ, посвященная 275-летию основания С.-Петербургского университета и 250-летию химической науки в России. (Тезисы докладов)*. Санкт-Петербург, 1998. С. 16
219. E.R.Scerri. *J. Educ. Chem.*, **30**, 112 (1993)
220. S.Iwata. *Kagaku to Kogyo*, **48**, 815 (1995); *РЖХим*, 11Б12 (1996)
221. J.R.Durig, J.B.Robbe, T.S.Little. *J. Mol. Struct.*, **328**, 37 (1994)

THEORETICAL CONFORMATIONAL ANALYSIS OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS**Ya.A.Vereshchagina, E.A.Ishmaeva, V.V.Zverev***Kazan State Technological University**68, Ul. K.Marksa, 420015 Kazan, Russian Federation, Fax +7(8432)38–2637**Kazan State University**18, Ul. Kremlevskaya, 420008 Kazan, Russian Federation, Fax +7(8432)38–7063**A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry**Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences**8, Ul. Acad. Arbuzova, 420088 Kazan, Russian Federation, Fax +7(8432)75–2253*

Published data on the theoretical conformation analysis of acyclic compounds of three- and four-coordinate phosphorus by quantum-chemistry techniques are generalised and described systematically. The theoretical results obtained are compared with experimental data for a broad range of compounds of this class; the main regularities and minor conformational features of their structures are considered. Bibliography — 221 references.

Received 7th April 2004