

УДК 539.193:547.1'118

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТРОЕНИЯ,
ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА И ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ
О-ИЗОПРОПИЛМЕТИЛФТОРФОСФОНАТА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ****А.В. Лебедев**

Закрытое акционерное общество "СПЕЦПРИБОР", Тула, Россия
E-mail: 7lebedev@gmail.com

Статья поступила 17 сентября 2015 г.

С доработки — 13 января 2016 г.

Выявлено шесть конформеров О-изопропилметилфторфосфоната (ИМФФ). Вычислены их геометрические параметры, дипольные моменты и поляризуемости. Проведена оценка применимости методов, выбранных для фосфорильных соединений, не отличающихся конформационным разнообразием, для расчета строения и названных свойств конформеров ИМФФ. Рассмотрены особенности строения и стереохимии ИМФФ.

DOI: 10.15372/JSC20160601

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

ВВЕДЕНИЕ

Точные данные по конформационному составу, геометрическим параметрам, дипольному моменту и поляризуемости О-изопропилметилфторфосфоната (ИМФФ) в газовой фазе представляют несомненный интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Однако таких данных для одного из самых токсичных из известных соединений еще явно недостаточно.

Экспериментально получена весьма ограниченная структурная информация. Методом микроволновой спектроскопии в холодном молекулярном пучке [1] выявлен один наиболее стабильный конформер ИМФФ вместо ожидаемых двух. При этом геометрические параметры конформеров ИМФФ установлены не были. Для дипольного момента получили лишь качественные оценки его компонент. Поляризуемость ИМФФ не определяли.

Большинство данных было получено с помощью квантово-химических расчетов. В основном применяли методы невысокого уровня теории. Использовали полуэмпирический метод AM1 [2, 3] и метод Хартри—Фока (HF) с базисами 3-21G* [2] и 6-311G(d,p) [1]. Применяли и более надежные методы, однако в сочетании с небольшими базисами. Метод теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка в приближении "замороженного" остова (MP2) использовали с базисами: 6-31G(d,p) [4], 6-31++G(d,p) [5], 6-311G(d,p) [1], 6-311++G(d,p) [4] и 6-311++G(2d,2p) [6, 7]. Те же базисы, за исключением базиса 6-311++G(d,p), применяли в расчетах методом функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP [1, 4—8].

Проведенные расчеты конформационного состава ИМФФ дали результаты, плохо согласующиеся друг с другом. Методами HF, MP2 и DFT(B3LYP) с базисом 6-311G(d,p) выявлено пять устойчивых конформеров [1]. Вместе с тем методами AM1 [3] и B3LYP/6-311++G(2d, 2p) [8] найдено четыре конформера. В работах [4—7] рассматривали только три низших по энергии конформера. При этом авторам [5] не удалось выявить второй по устойчивости кон-

формер методом V3LYP/6-31++G(d,p). Однако ранее [4] той же группой исследователей он был найден методами V3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p) и MP2/6-31++G(d,p), а недавно другими авторами — методом V3LYP/6-311++G(2 $d,2p$) [6, 7]. Метод AM1 также не позволил обнаружить второй конформер ИМФФ [3]. Кроме того, в сравнении с вычислениями [5] был получен обратный порядок относительной стабильности двух конформеров, следующих за наиболее устойчивым. Геометрические параметры [1—7] и дипольные моменты [3—6, 8] конформеров ИМФФ также вычисляли указанными выше недостаточно точными методами. Поляризуемости конформеров не рассчитывали.

Недавно нами проведены вычисления конформационного состава О-метилметилфторфосфоната (ММФФ), геометрических параметров, дипольных моментов и поляризуемостей его конформеров [9]. Показана применимость методов, выбранных для простых фосфорильных соединений, не отличающихся конформационным разнообразием [10], для расчета ММФФ, который существует в виде двух конформеров. Цель настоящей работы — расчет конформационного состава ИМФФ, геометрических параметров, дипольного момента и поляризуемостей его конформеров. В задачу исследования также входило рассмотрение особенностей строения и стереохимии ИМФФ, а также оценка применимости выбранных в [10] методов для соединения, конформационно более гибкого, чем ММФФ.

МЕТОДЫ И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Расчеты геометрических параметров, энергии, дипольных моментов и поляризуемостей конформеров проводили с помощью программного комплекса Firefly [11]. Следуя [10], применяли метод теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка с учетом корреляции электронов остова (MP2full) с встроенными базисами Попла 6-31G(2 df,p), 6-311+G(2 df,p) и 6-311+G(3 $df,2p$), включая базис 6-311++G(3 $df,3pd$) из библиотеки [12]. Кроме того, использовали базисы Даннинга aug-cc-pVXZ ($X = D, T$) [12]. Применяли также метод DFT(V3LYP) с базисами 6-31G(2 df,p) и aug-cc-pVDZ. В ряде расчетов использовали метод MP2, DFT(V3LYP, X3LYP, PBE0) и DFT-D (V3LYP-D, X3LYP-D, PBE0-D и B97-D) с различными двух- и трехэкспонентными базисами Попла. Расчеты с дисперсионной поправкой проводили по схеме [13] (DFT-D2). Оптимизацию геометрии проводили до величин градиентов менее 1×10^{-6} ат. ед. (менее 1×10^{-5} ат. ед. и 1×10^{-6} ат. ед. соответственно при расчете потенциальной кривой внутреннего вращения методами MP2full и V3LYP, менее 1×10^{-5} ат. ед. при поиске переходных состояний). Характер стационарных точек определяли на основе численного расчета гессианов и анализа частот нормальных колебаний. Для всех минимумов на ППЭ гармонические колебания с мнимыми частотами отсутствовали. Вычисления энергии проводили также методом теории возмущений Меллера—Плессе четвертого порядка без использования приближения "замороженного" остова с учетом одно-, двух-, трех- и четырехкратных возбуждений (MP4fullSDTQ). Для расчетов по теории Бейдера "атомы в молекулах" (Atoms in Molecules, AIM) применяли пакет программ AIMAll [14]. Волновые функции для вычислений по теории AIM получали методом MP2full с базисами 6-311+G(2 df,p) и 6-311++G(3 $df,3pd$). Принятая нумерация атомов в конформерах ИМФФ представлена на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конформационный состав. Расчеты выбранными нами ранее методами [9] выявили различное число конформеров. Вычисления методом MP2full в сочетании с гибкими и достаточно широкими базисами 6-311++G(3 $df,3pd$), 6-311+G(3 $df,2p$) и 6-311+G(2 df,p) выявили шесть конформеров ИМФФ (см. рис. 1, табл. 1). С помощью более экономичных методов MP2full и V3LYP с меньшим базисом 6-31G(2 df,p) удалось выявить только пять конформеров (как и в расчетах методом MP2/6-311G(d,p) [1]). Новым, ранее не найденным конформером оказался конформер 5. Он был выявлен также методами MP2/6-311++G(2 $d,2p$) (см. табл. 1), MP2/6-31+G(d), MP2full/6-31+G(d,p), MP2full/6-311+G(d) и MP2full/6-311+G(d,p). Методами MP2/6-311G(d,p), MP2/6-311++G(d,p), MP2full/6-31G(2 df,p), MP2/6-31G(d), MP2full/aug-cc-pVDZ

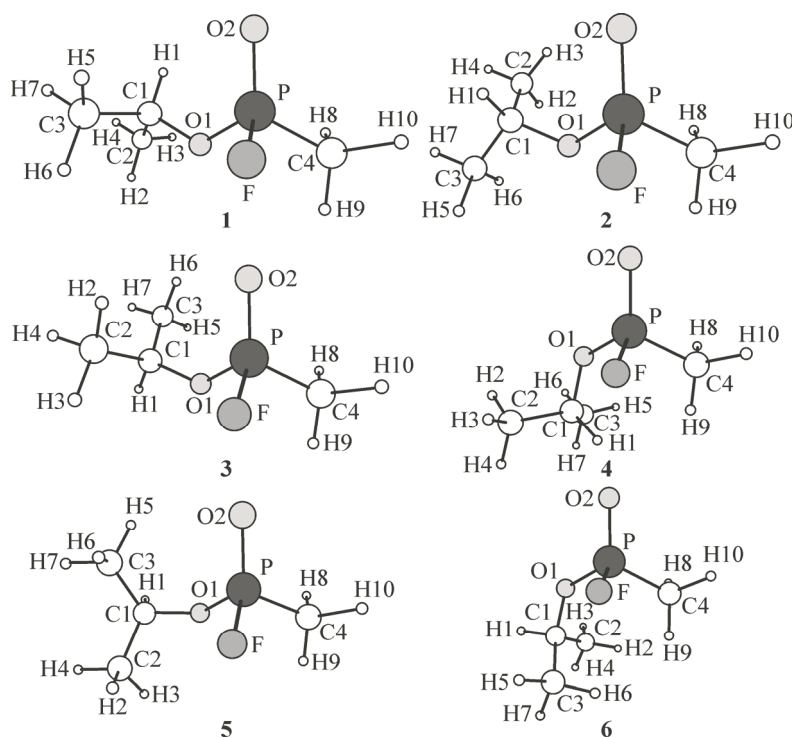


Рис. 1. Конформеры 1—6 ИМФФ с принятой нумерацией атомов

и MP2full/6-311+G(*df,p*) конформер **5** не найден. Все вычисления методом DFT (B3LYP, X3LYP, PBE0) и DFT-D (B3LYP-D, X3LYP-D, PBE0-D и B97-D) не привели к нахождению этого конформера (помимо указанных в табл. 1 применяли и более широкие базисы 6-311+G(3*df*, 2*p*) и 6-311++G(3*df*, 3*pd*)).

Видно, что конформер **5** надежно обнаруживается методом, хорошо описывающим электронную корреляцию (MP2 или MP2full), в сочетании с достаточно широкими базисами, включающими набор диффузных функций на тяжелых атомах (6-311+G(2*df,p*), 6-311+G(3*df*, 2*p*) и 6-311++G(3*df*, 3*pd*)). Такие сочетания метод/базис позволяют корректно воспроизводить внутримолекулярные невалентные взаимодействия. Для конформеров ИМФФ можно говорить о взаимодействии фрагментов $\text{CH}_3(\text{F})\text{P}=\text{O}$ и $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ при вращении вокруг связи PO1, а также о взаимодействии изопропильной группы с остальной частью молекулы при вращении вокруг связи C1O1. Проблемы нахождения конформера **5** при использовании недостаточно широких базисов, вероятно, также связаны с небольшой глубиной локального минимума на ППЭ (рис. 2). Возможно, по этой причине расчеты методом MP2/6-311++G(2*d*, 2*p*) в работе [6] не позволили выявить конформер **5**. Хотя согласно результатам сканирования ППЭ по торсионному углу φ_{O1C1H1} авторы [6] указывали на существование "некоторой дополнительной структуры". Вероятно, они имели в виду плечо на ППЭ при $\sim 150^\circ$. Это значение близко к найденному нами ($148,3^\circ$) для конформера **5**.

Важно отметить, что вычисления методом DFT с популярным функционалом B3LYP в сочетании с рядом распространенных базисов с диффузными функциями на тяжелых атомах не позволили выявить конформер **2**. Это имело место для базиса 6-31++G(*d,p*) в расчетах [5] и в наших расчетах. Не удалось выявить конформер **2** при использовании базиса 6-311++G(2*d*, 2*p*) (в отличие от данных [6], что, вероятно, обусловлено применением неплотной сетки интегрирования). К такому же результату привели вычисления с более широкими базисами 6-311+G(3*df*, 2*p*) и 6-311++G(3*df*, 3*pd*). Оптимизация геометрии для всех указанных базисов привела к конформеру **1**. Предпринятое для базисов 6-311++G(2*d*, 2*p*) и 6-311++G(3*df*, 3*pd*) сканирование ППЭ в окрестности предполагаемого конформера **2** не выявило минимум. Нами

Некоторые расчетные параметры конформеров ИМФФ

Параметр	Метод/базис ^a									
	I ^b	II ^b	III ^b	IV	V	VI ^c	VII ^c	VIII	IX	X
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Конформер 1										
r_{PO2}	10	19	13	1	1	4	12	2	-2	1,462
r_{PF}	24	42	29	5	-5	21	12	0	-3	1,571
r_{PC4}	14	32	14	24	6	22	13	5	-2	1,770
r_{PO1}	20	27	21	8	3	11	12	3	-3	1,577
r_{C1O1}	5	20	8	9	-3	20	14	2	0	1,453
α_{PO1C1}	0,1	2,0	0,7	1,9	-0,8	1,7	-0,7	0,1	0,2	119,8
Φ_{FPO1C1}	-3,6	-2,6	-0,3	-7,7	-5,9	-3,5	-1,4	-0,4	0,2	98,3
$\Phi_{O2PO1C1}$	-4,0	-2,2	-0,1	-7,7	-5,9	-3,0	-1,4	-0,4	0,1	-25,0
$\Phi_{C4PO1C1}$	-4,2	-2,8	-0,7	-7,6	-6,0	-3,5	-1,8	-0,5	0,3	-156,3
$\Phi_{PO1C1H1}$	-3,2	-15,9	-4,0	-18,8	-5,7	-19,3	-1,8	-0,5	0,2	45,0
$\Phi_{PO1C1C2}$	-3,5	-16,4	-4,3	-19,2	-5,6	-19,9	-2,0	-0,6	0,2	163,3
μ	-113	258	46	-7	-156	187	337	33	16	2,963
Конформер 2										
r_{PO2}	10		13	2	2	4	8	2	-3	1,462
r_{PF}	24		29	2	-7	20	12	0	-3	1,572
r_{PC4}	15		15	25	7	23	14	6	-1	1,769
r_{PO1}	20		21	9	4	11	12	3	-3	1,576
r_{C1O1}	5		8	9	-2	19	14	2	0	1,455
α_{PO1C1}	-0,3	Не найден	0,5	2,5	-0,9	1,7	-1,0	-0,2	0,0	119,1
Φ_{FPO1C1}	-3,1		-2,2	1,0	-1,9	0,6	-1,5	-1,1	-0,4	87,3
$\Phi_{O2PO1C1}$	-3,5		-1,9	0,8	-2,0	1,0	-1,5	-1,0	-0,4	-35,5
$\Phi_{C4PO1C1}$	-3,6		-2,6	0,8	-2,0	0,4	-2,0	-1,1	-0,3	-166,9
$\Phi_{PO1C1H1}$	0,5		5,4	-3,5	-3,7	8,2	2,4	3,1	0,5	-26,8
$\Phi_{PO1C1C2}$	0,6		5,4	-3,5	-3,1	7,6	2,5	3,0	0,5	92,3
μ	-142		35	60	-195	163	283	32	14	2,977
ΔE	0,08		0,15	1,63	1,13	1,09	0,88	0,78	1,12	1,11
Конформер 3										
r_{PO2}	11	20	14	2	2	5	8	3	-2	1,462
r_{PF}	24	42	29	2	-7	20	12	0	-3	1,572
r_{PC4}	15	33	15	25	7	23	14	6	-2	1,770
r_{PO1}	20	28	21	9	4	11	12	2	-3	1,574
r_{C1O1}	5	20	8	7	-4	19	13	1	0	1,455
α_{PO1C1}	0,0	2,1	0,7	1,9	-1,3	1,9	-0,7	0,2	0,2	123,5
Φ_{FPO1C1}	-1,4	0,3	-0,4	2,2	-0,8	1,3	-0,7	-0,4	0,1	91,6
$\Phi_{O2PO1C1}$	-1,8	0,7	-0,1	2,2	-0,9	1,7	-0,7	-0,3	0,1	-31,9
$\Phi_{C4PO1C1}$	-2,1	-0,1	-0,9	2,1	-0,9	1,0	-1,2	-0,4	0,2	-163,0
$\Phi_{PO1C1H1}$	-1,9	-1,7	-0,7	-0,8	0,8	-1,2	0,1	1,0	0,7	-167,2
$\Phi_{PO1C1C2}$	-2,5	-2,5	-1,1	-1,3	0,8	-2,1	-0,1	0,9	0,6	-50,0
μ	-99	227	38	-99	-244	158	258	33	6	2,852
ΔE	5,01	7,07	5,43	5,44	1,90	7,53	5,06	4,91	4,35	3,93
Конформер 4										
r_{PO2}	10	20	14	2	2	6	10	3	-2	1,455
r_{PF}	23	41	29	3	-6	20	13	0	-3	1,575
r_{PC4}	14	32	16	24	6	22	14	6	-2	1,777
r_{PO1}	21	27	21	9	4	12	13	2	-3	1,575

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
r_{C1O1}	7	21	9	9	-3	20	14	2	0	1,446
α_{PO1C1}	0,7	3,3	1,4	3,1	-0,6	2,7	-0,4	0,5	0,4	122,0
Φ_{FPO1C1}	4,6	4,0	1,1	6,3	3,7	4,3	1,6	0,2	0,9	-43,4
$\Phi_{O2PO1C1}$	4,5	4,6	1,5	6,4	3,6	4,9	1,7	0,5	0,9	-167,2
$\Phi_{C4PO1C1}$	4,2	3,9	0,7	6,3	3,4	4,4	1,2	0,3	0,9	62,6
$\Phi_{PO1C1H1}$	-7,1	-8,3	-3,3	-15,1	-10,7	-7,6	-4,0	-2,4	-3,3	-6,7
$\Phi_{PO1C1C2}$	-6,8	-8,0	-3,0	-14,7	-10,0	-7,5	-3,8	-1,3	-1,2	111,9
μ	-280	153	24	-401	-392	47	-9	58	17	5,271
ΔE	12,20	14,66	12,79	11,92	11,06	13,81	12,23	12,02	11,98	11,36
Конформер 5										
r_{PO2}							9	3	-2	1,460
r_{PF}							13	-1	-3	1,577
r_{PC4}							13	5	-2	1,771
r_{PO1}							13	2	-4	1,573
r_{C1O1}							14	2	0	1,451
α_{PO1C1}	He	He	He	He	He	He	-0,9	0,2	0,1	126,4
Φ_{FPO1C1}	найден	найден	найден	найден	найден	найден	-0,7	0,3	-0,6	63,4
$\Phi_{O2PO1C1}$							-0,6	0,3	-0,7	-60,3
$\Phi_{C4PO1C1}$							-1,2	0,2	-0,6	169,5
$\Phi_{PO1C1H1}$							-1,2	-3,3	-3,1	149,5
$\Phi_{PO1C1C2}$							-1,6	-3,6	-2,8	-94,0
μ							-44	33	31	3,291
ΔE							12,19	12,24	11,78	11,39
Конформер 6										
r_{PO2}	9	20	13	2	2	5	9	3	-2	1,456
r_{PF}	24	42	28	3	-6	20	13	0	-3	1,572
r_{PC4}	15	33	16	24	7	22	14	6	-2	1,778
r_{PO1}	21	27	22	9	5	13	14	3	-3	1,570
r_{C1O1}	7	22	10	8	-5	21	14	1	0	1,444
α_{PO1C1}	0,1	2,4	0,7	2,5	-0,8	2,0	-0,8	0,4	0,3	131,5
Φ_{FPO1C1}	-0,7	1,5	-0,6	5,3	1,6	2,8	-0,2	-0,8	-0,4	-57,7
$\Phi_{O2PO1C1}$	2,1	2,3	-0,2	5,4	1,6	3,5	-0,1	-0,5	-0,3	179,3
$\Phi_{C4PO1C1}$	-1,1	1,6	-0,8	5,4	1,5	3,0	-0,6	-0,6	-0,3	49,2
$\Phi_{PO1C1H1}$	0,7	-0,6	-0,9	-2,3	-0,1	-0,5	0,3	0,2	0,2	157,5
$\Phi_{PO1C1C2}$	0,4	-1,2	-1,1	-2,9	-0,3	-1,2	0,0	0,0	0,2	-86,9
μ	-127	252	124	-383	-358	105	43	77	43	5,636
ΔE	29,85	30,41	29,21	26,27	25,09	30,30	28,25	26,83	26,14	25,50

^a I — MP2/6-311G(*d,p*); II — B3LYP/6-31++G(*d,p*); III — MP2/6-311++G(*d,p*); IV — B3LYP/6-31G(2*df,p*); V — MP2full/6-31G(2*df,p*); VI — B3LYP/6-311++G(2*d,2p*); VII — MP2/6-311++G(2*d,2p*); VIII — MP2full/6-311+G(2*df,p*); IX — MP2full/6-311+G(3*df,2p*); X — MP2full/6-311++G(3*df,3pd*).

Для метода MP2full/6-311++G(3*df,3pd*) приведены абсолютные величины длин r связей (Å), валентных углов α (град.), торсионных углов ϕ (град.) и дипольных моментов μ (Д), а также относительные (относительно конформера I) энергии ΔE конформеров (кДж/моль). Для остальных методов приведены абсолютные отклонения величин r (10^{-3} Å), α (град.), ϕ (град.) и μ (10^{-3} Д) от рассчитанных методом MP2full/6-311++G(3*df,3pd*).

^b В статьях [1, 4, 5] представлены выбранные параметры для наиболее устойчивых конформеров, рассчитанные методами I—III. В связи с этим в таблице представлен более полный набор интересующих расчетных данных, полученный в настоящей работе для всех конформеров. Данные наших расчетов согласуются с приведенными в статьях [1, 4, 5].

^c Для конформеров 1—3 приведены данные [6], для конформеров 4—6 — результаты расчетов, выполненных в настоящей работе.

было предположено, что полученные результаты обусловлены хорошо известным некорректным описанием функционалом V3LYP внутримолекулярных невалентных взаимодействий. Действительно, с помощью функционалов, которые обычно адекватно передают такие взаимодействия, нам удалось выявить конформер **2**. Это функционалы X3LYP и PBE0, а также функционалы V3LYP-D, B97-D, X3LYP-D и PBE0-D. Для функционала X3LYP потребовались относительно широкие базисы (6-311++G(2d,2p), 6-311+G(3df,2p) и 6-311++G(3df,3pd)). Остается неясным, почему использование функционала V3LYP с базисами без диффузных функций 6-31G(d,p) [4], 6-311G(d,p) [1], 6-31G(2df,p) (см. табл. 1), а также 6-311G(3df,2p) позволило обнаружить конформер **2**.

Из величин относительных энергий ΔE конформеров, полученных различными методами (см. табл. 1), видно, что в равновесной смеси преобладают конформеры **1**, **2** и **3**. Вклад конформеров **4**, **5** и в особенности **6** незначителен. Расчет методом наиболее высокого уровня теории (MP4fullSDTQ/6-311++G(3df,3pd)//MP2full/6-311++G(3df,3pd)) с учетом энергии нулевых колебаний привел к относительным энергиям ΔE_0 , равным 0,89, 4,21, 10,77, 11,28 и 25,44 кДж/моль для конформеров **2**, **3**, **4**, **5** и **6** соответственно. Принимая приближенное равенство величин ΔE_0 относительной энергии Гиббса, получим при 25 °C следующее содержание конформеров **1**, **2**, **3**, **4**, **5** и **6**: 52,5, 36,6, 9,6, 0,7, 0,6 и 2×10^{-5} % мольн. соответственно.

Геометрические параметры. Результаты вычислений геометрических параметров сравнивали с результатами расчетов методом MP2full/6-311++G(3df,3pd). Это метод высокого уровня теории, который позволяет рассчитывать геометрические параметры простых фосфорильных соединений с точностью не хуже экспериментальной [10]. Расчетные параметры, представляющие наибольший интерес, приведены в табл. 1.

Длины связей, вычисленные методом MP2full с достаточно гибкими и не столь широкими базисами 6-31G(2df,p), 6-311+G(2df,p) и 6-311+G(3df,2p), близки к полученным с базисом 6-311++G(3df,3pd). Отклонения не превысили 0,007 Å. Это согласуется с расчетными данными для простых фосфорильных соединений [10] и ММФФ [9]. Экономичный метод V3LYP/6-31G(2df,p) также в согласии с результатами [9, 10] дал хорошее описание длин связей (отклонения не более 0,009 Å), за исключением связи PC4 (завышение на 0,024—0,025 Å). Заметное завышение длин связей PF, PC4, PO1 и C1O1 (на 0,012—0,014 Å) и в меньшей степени связи PO2 (на 0,008—0,012 Å) дал метод MP2/6-311++G(2d,2p). Метод V3LYP/6-311++G(2d,2p) хорошо передает длины связей PO2 и PO1 (завышение на 0,004—0,006 и 0,011—0,013 Å соответственно). При этом длины связей PF, PC4 и C1O1 значительно (на 0,019—0,023 Å) выше полученных методом MP2full/6-311++G(3df,3pd). С уменьшением базиса расхождение увеличивается. В наибольшей степени оно проявилось в расчетах методом V3LYP/6-31++G(d,p). Завышение длин связей PF и PC4 достигает 0,042 и 0,033 Å соответственно, что типично для метода V3LYP в сочетании с неширокими базисами [9, 10, 15].

Близкие закономерности наблюдаются и в расчетах валентных углов при атоме фосфора и угла PO1C1. Наименьшие отклонения (не более 0,5°) получены в вычислениях методом MP2full с базисами 6-311+G(2df,p) и 6-311+G(3df,2p), что согласуется с данными для простых фосфорильных соединений [10]. Близкие результаты (за исключением завышенного на 1,9—3,1° угла PO1C1) дал метод V3LYP/6-31G(2df,p). Настоящие вычисления, данные [6], а также расчеты ММФФ [9] показывают, что существенное завышение угла PO1C1 при хорошем описании других углов характерно для метода V3LYP. Для ИМФФ это завышение составило 2,0—3,3° (V3LYP/6-31++G(d,p)) и 1,7—2,7° (V3LYP/6-311++G(2d,2p)). Углы PO1C1, рассчитанные методом V3LYP, во всех случаях превышают вычисленные методом MP2. Возможно, это отражает слабый учет методом V3LYP невалентных взаимодействий фрагментов молекулы ИМФФ, связанных атомом O1. Отметим, что отклонения величин валентных углов, рассчитанных методом MP2, существенно меньше, чем для метода V3LYP. Наибольшие отклонения, полученные для углов PO1C1 и C4PO1, не превысили 1,4 и 1,1° соответственно (MP2full/6-31G(2df,p)).

Существенно, что расчетные величины длин связей и валентных углов, связанных с окружением атома фосфора, близки для различных конформеров ИМФФ. Согласно данным [4, 6, 9],

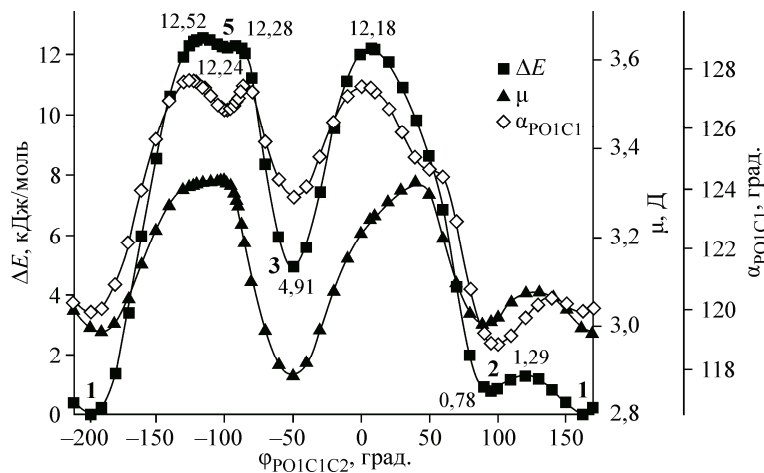
они близки и для различных гомологов О-алкилалкилфторфосфонатов (ММФФ, ИМФФ, О-пинаколилметилфторфосфоната). Указанные особенности впервые отмечены в работе [4].

Для величин торсионных углов наименьшие отклонения получены в расчетах методом MP2full с гибкими и достаточно широкими базами 6-311+G(2df,p) и 6-311+G(3df,2p). Они составили 0,9 и $-1,1^\circ$ соответственно для углов, связанных с вращением по связи PO1, что согласуется с результатами, полученными для ММФФ [9]. Аналогичные отклонения для углов, связанных с вращением вокруг связи C1O1, более существенны ($-3,3$ и $-3,6^\circ$ соответственно). В отличие от ситуации с ММФФ, с уменьшением базиса отклонения становятся значительней, достигая $-6,0$ ($\varphi_{C4PO1C1}$) и $-10,7^\circ$ ($\varphi_{PO1C1N1}$) (MP2full/6-31G(2df,p)). По-видимому, необходимость в широких и гибких базисах для описания торсионных углов ИМФФ отражает необходимость в корректном описании внутримолекулярных невалентных взаимодействий. Вклад этих взаимодействий увеличивается по сравнению с ММФФ благодаря участию в них двух метильных групп C2H₃ и C3H₃ вместо двух атомов водорода. Расчеты методом V3LYP дали самые большие расхождения торсионных углов (см. табл. 1), вероятно, из-за неадекватного описания невалентных взаимодействий. Так, для конформера **1** даже при использовании довольно широкого базиса 6-311++G(2d,2p) отклонения для углов $\varphi_{PO1C1N1}$ и $\varphi_{PO1C1C2}$ достигли $-19,3$ и $-19,9^\circ$.

Стереохимические особенности. Проведенные расчеты на высоком уровне теории (см. табл. 1) подтвердили выводы [1, 4] о том, что конформационный состав ИМФФ определяется формами, образованными вращением вокруг связи C1O1, а не вокруг связи PO1. Последняя частично имеет характер двойной связи [5], что подтвердили высокие значения эллиптичности связи PO1 в ее критической точке (КТ), рассчитанные нами по теории AIM. Эти величины для конформеров ИМФФ заключены в пределах 0,06—0,11. Увеличенная кратность связи по сравнению с одинарной приводит к существенному росту барьеров вращения вокруг связи PO1 [10]. Результаты вычислений [4, 5] и данные расчетов в сочетании с анализом микроволновых спектров [16] показали, что формы, образованные вращением вокруг связи C1O1, преобладают и для других гомологов О-алкилметилфторфосфонатов.

Из потенциальной кривой внутреннего вращения вокруг связи C1O1 (см. рис. 2) видно, что наиболее устойчивые конформеры **1**, **2** и **3**, а также конформер **5** разделены небольшими энергетическими барьерами (не более 12,5 кДж/моль). Низкий барьер между конформерами **1** и **2** (1,29 кДж/моль) соответствует заслонению связи PO1 связью C1N1 ($\varphi_{PO1C1N1} = 1,9^\circ$; $\varphi_{PO1C1C2} = 120,1^\circ$). Его можно объяснить относительно слабым стерическим отталкиванием между фосфорильной группой и атомом N1, обладающим малым размером. При заслонении связи PO1 связью C1C2 ($\varphi_{PO1C1C2} = 7,3^\circ$) возникает барьер, разделяющий конформеры **2** и **3**. Этот значительно больший барьер (11,40 кДж/моль) отвечает стерическому отталкиванию между фосфорильной группой и метильной группой C2H₃, существенно превышающей по размерам атом водорода. Барьер между конформерами **1** и **5** соответствует заслонению связи PO1 связью C1C3 ($\varphi_{PO1C1C3} = 8,8^\circ$; $\varphi_{PO1C1C2} = -115,9^\circ$). Этот несколько более высокий барьер (12,52 кДж/моль)

Рис. 2. Потенциальная кривая внутреннего вращения вокруг связи C1O1 и зависимости дипольного момента μ и валентного угла α_{PO1C1} от торсионного угла $\varphi_{PO1C1C2}$. Геометрические параметры полностью оптимизированы, кроме угла $\varphi_{PO1C1C2}$ (метод MP2full/6-311+G(2df,p))



отвечает стерическому взаимодействию фосфорильной группы с метильной группой C_3H_3 . Не-высокий барьер между конформерами **3** и **5** (7,37 кДж/моль) трудно объяснить заслонением связей. В соответствующем переходном состоянии торсионные углы далеки от 0° (ближайший $\varphi_{PO_2C_1C_3} = 35,1^\circ$).

Очевидный фактор стабилизации конформеров ИМФФ (как и конформеров ММФФ [9]) — диполь-дипольные взаимодействия. Видно (см. рис. 2), что имеется существенное сходство между потенциальной кривой внутреннего вращения и зависимостью дипольного момента молекулы от торсионного угла. Положения минимумов и максимумов для конформеров **1**, **2** и **3** на обеих кривых близки. При этом конформеры **1**, **2** и **3** обладают минимальными, а переходные состояния максимальными дипольными моментами. Это указывает на значимость вклада диполь-дипольных взаимодействий в устойчивость конформеров ИМФФ. Так, притяжение противоположно направленных диполей связей PO_2 и C_1O_1 (углы $\varphi_{O_2PO_2C_1}$ около -30°) стабилизирует конформеры **1**, **2** и **3**. Их дипольные моменты принимают минимальные значения (2,9—3 Д; см. табл. 1), так как преобладающий момент связи PO_2 частично компенсируется моментом связи C_1O_1 . В конформере **5** притяжение противоположно направленных диполей связей PO_2 и C_1O_1 заметно ослаблено ($\varphi_{O_2PO_2C_1} \sim -60^\circ$; дипольный момент 3,3 Д), что приводит к снижению его устойчивости. Наибольшее снижение устойчивости происходит благодаря отталкиванию сонаправленных диполей связей PO_2 и C_1O_1 (углы $\varphi_{O_2PO_2C_1}$ близки к 180°) в конформерах **4** и **6**. Их дипольные моменты достигают максимальных величин (более 5 Д).

Можно также предположить, что определенную роль в стабилизации наиболее устойчивых конформеров **1**, **2** и **3** играет аномерный эффект. Следствием его действия, как и для наиболее устойчивого конформера ММФФ [9], должна быть перпендикулярность связей C_1O_1 и PF . Действительно, расчет методом MP2full/6-311++G(3df,3pd) (см. табл. 1) дает для конформеров **1**, **2** и **3** значения $\varphi_{FO_2C_1}$, равные 98,3, 87,3 и 91,6° соответственно. При этом для конформеров **4**, **5** и **6** величины $\varphi_{FO_2C_1}$ составляют $-43,4$, 63,4 и $-57,7^\circ$ соответственно, что должно отвечать значительному ослаблению аномерного эффекта. Однако характерное для аномерного эффекта укорочение связи PO_1 и удлинение связи PF для конформеров **1**, **2** и **3** по сравнению с конформерами **4**, **5** и **6** расчеты не выявили (см. табл. 1). Вычисленные по теории AIM заряды на атомах O_1 , P и F (табл. 2) и величины индексов $\delta(\Omega, \Omega')$ делокализации электронов для бассейнов указанных атомов (не показаны) также не согласуются с действием аномерного эффекта. Эти величины оказались практически неизменными для всех конформеров и, соответственно, не подтвердили наличие ожидаемого для аномерного эффекта оттока электронной плотности от атома O_1 к атомам P и F .

Рассмотрим полученные в рамках теории AIM относительные энергии и заряды атомов и групп атомов, прежде всего тех, положение которых изменяется при конформационных переходах. Обратим внимание на относительные энергии $\Delta E(i-C_3H_7)$ изопротильной группы для конформеров **2**, **3** и **5** (см. табл. 2). Видно, что эти величины близки к относительным энергиям конформеров (см. табл. 1), т.е. относительную устойчивость конформеров **1**, **2**, **3** и **5**, отличающихся только положением группы $i-C_3H_7$ в результате вращения вокруг связи C_1O_1 , можно оценить по величинам относительной энергии этой группы. При этом значения относительных зарядов изопротильной группы невелики. Соответственно в конформерах ИМФФ взаимодействия изопротильной группы с остальной частью молекулы не сопровождаются существенным переносом заряда.

Можно предположить, что значительный вклад в стабильность конформеров **1**, **2**, **3** и **5** вносит стерическое отталкивание атомов изопротильной группы от ближайших атомов остальной части молекулы ИМФФ. Очевидно, что для наиболее устойчивого конформера **1** возможность такого отталкивания минимальна в связи с максимальной удаленностью атомов изопротильной группы. Фактически в отталкивание вовлечен только атом H_1 . Положительный заряд на атоме H_1 и энергия этого атома заметно повышены. По сравнению с конформером **3**, для которого стерически затруднены взаимодействия с участием атома H_1 , его заряд и энергия выше на 0,023 ат. ед. и 30,5 кДж/моль соответственно. Это могло бы свидетельствовать о нали-

Т а б л и ц а 2

Относительные электронные энергии $\Delta E(\Omega)$ и заряды $\Delta q(\Omega)$ атомов и групп конформеров 2—6 ИМФФ (относительно конформера 1)*

Атом (группа)	$\Delta E(\Omega)$					$\Delta q(\Omega)$				
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
C1	2,2	33,6	28,5	46,8	82,9	0,000	0,009	0,018	0,013	0,030
H1	-18,7	-30,5	-46,9	-27,9	-23,2	-0,018	-0,023	-0,036	-0,021	-0,014
C2	-17,0	-32,3	-7,2	-13,6	-13,4	-0,012	-0,025	-0,004	-0,009	-0,010
H2	-3,4	19,5	7,9	4,8	-23,3	-0,005	0,026	0,007	0,012	-0,011
H3	26,2	3,4	10,3	-0,9	10,4	0,028	0,005	0,012	-0,001	0,009
H4	-0,4	2,7	-1,0	-0,2	3,7	-0,002	0,002	-0,002	-0,001	0,003
C3	19,1	-2,2	15,7	-6,0	4,3	0,014	-0,002	0,010	-0,003	0,004
H5	-5,9	-12,5	-14,4	14,9	6,3	-0,010	-0,018	-0,018	0,014	0,008
H6	-1,7	29,4	8,0	1,5	-23,4	-0,001	0,038	0,009	0,010	-0,010
H7	-2,1	-5,5	-1,3	-4,4	0,8	-0,001	-0,005	-0,001	-0,003	0,003
O1	-2,2	-3,4	-16,6	-21,2	-29,9	0,002	-0,005	0,004	-0,009	-0,010
O2	-4,2	-19,8	-5,6	-19,6	-13,4	-0,001	-0,004	0,010	0,001	0,008
P	-1,9	25,8	17,4	27,5	58,9	0,001	0,004	-0,001	0,002	0,003
C4	0,3	-2,5	30,7	3,0	28,0	-0,001	0,000	0,011	0,002	0,013
H8	1,7	-0,3	1,6	2,6	-2,7	0,001	0,000	0,000	0,002	-0,002
H9	0,4	-1,2	-24,8	-5,5	-34,1	0,001	-0,001	-0,021	-0,004	-0,024
H10	1,4	-0,6	3,0	-0,7	4,5	0,001	-0,001	0,002	-0,001	0,004
F	8,0	1,1	6,5	10,4	-10,4	0,002	0,000	-0,002	-0,003	-0,003
<i>i</i> -C ₃ H ₇	-1,8	5,5	-0,2	14,9	25,2	-0,006	0,006	-0,006	0,011	0,011
O2P(O1)(F)C4H ₃	3,5	-1,0	12,1	-3,5	1,0	0,006	-0,007	0,005	-0,010	-0,012

* Метод MP2full/6-311++G(3df,3pd); $\Delta E(\Omega)$ в кДж/моль, $\Delta q(\Omega)$ в ат. ед.

ции внутримолекулярной водородной связи C1H1...O2, возможность существования которой отмечали для ММФФ [17], ММФФ и О-этилметилфторфосфоната [18], ряда других О-алкилметилфторфосфонатов, включая ИМФФ [3]. Однако анализ по теории AIM показал, что для конформера 1 ИМФФ (как и для наиболее устойчивого конформера ММФФ) связевая КТ между атомами H1 и O2 отсутствует. Отметим отсутствие и других связевых КТ, отвечающих невалентным взаимодействиям. Кроме того, геометрические параметры связи H1...O2 не соответствуют водородной связи: длина (2,58 Å) лишь немногим меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (2,62 Å [19]), направленность связи малая (угол C1H1O2 всего 102°), длина связи C1H1 не изменяется.

Поворот изопропильной группы при переходе от конформера 1 к конформеру 2 приводит к заметной стабилизации атомов H1 и C2 и близкой по величине дестабилизации атомов H3 и C3. В итоге конформеры 1 и 2 остаются близкими по энергии. Существенно, что для конформера 2 также не найдены связевые КТ, соответствующие невалентным взаимодействиям.

Переход от конформера 1 к конформеру 3 сопровождается значительным усилением отталкивательного взаимодействия атомов изопропильной группы с ее ближайшим окружением. Существенная дестабилизация атомов C1, H2 и H6 не компенсируется стабилизацией атомов H1, C2 и H5. В результате конформер 3 заметно менее стабилен, чем конформеры 1 и 2 (несмотря на минимальный дипольный момент). Отметим, что топологический анализ обнаружил в конформере 3 КТ связи H6...O2. Значения электронной плотности ρ в этой КТ низки (0,01 ат. ед.), величины лапласиана $\nabla^2\rho$ электронной плотности и плотности h_e электронной

энергии положительны, что указывает на очень слабую водородную связь. При этом эллиптичность ϵ связи Н6...О2 аномально высока, а расстояние L_{RCP} от КТ связи до соответствующей КТ цикла С1С3Н6О2РО1 мало. Величины ϵ составили 0,9115 и 0,4776, а величины L_{RCP} 0,332 и 0,421 Å для методов MP2full/6-311+G(2df,p) и MP2full/6-311++G(3df,3pd) соответственно. Это указывает на нестабильность КТ.

Значительно большее усиление рассматриваемого отталкивательного взаимодействия имеет место для конформера **5**. При этом сильно превалирует дестабилизация атома С1 и в существенно меньшей степени атома Н5. Кроме того, в расчетах по теории AIM (метод MP2full/6-311++G(3df,3pd)) в конформере **5** выявлена нестабильная связевая КТ, отвечающая очень слабому невалентному взаимодействию С2Н2...F.

Нетрудно видеть, что для конформеров **4** и **6** вклад в относительную стабильность, помимо изопротильной группы, вносит также и метильная группа С₄Н₃. Соответственно стабильность конформеров **4** и **6** можно оценить по величинам относительной электронной энергии суммы вкладов изопротильной и метильной групп $\Delta E(i\text{-C}_3\text{H}_7+\text{C}_4\text{H}_3)$. Эти величины составили 10,3 и 20,9 кДж/моль для конформеров **4** и **6**. Они довольно близки к относительным энергиям конформеров **4** и **6** (11,36 и 25,50 кДж/моль соответственно; см. табл. 1). Отметим также, что в конформере **6** (в отличие от конформера **4**) выявлены три нестабильные связевые КТ. Они отвечают очень слабым невалентным взаимодействиям С3...F, Н2...Н9 и Н6...Н9.

Заметим, что интересной интегральной характеристикой отталкивательных взаимодействий при вращении вокруг связи С1О1 может служить зависимость валентного угла $\alpha_{\text{РО1С1}}$ от торсионного угла $\varphi_{\text{РО1С1С2}}$ (см. рис. 2). Она проявляет очень близкое сходство с потенциальной кривой внутреннего вращения — положения максимумов и минимумов практически совпадают. Наиболее устойчивым конформерам **1** и **2** отвечают наименьшие значения $\alpha_{\text{РО1С1}}$: 119,9 и 118,9° соответственно (наименьшее отталкивание). В менее устойчивом конформере **3** величина $\alpha_{\text{РО1С1}}$ заметно выше (123,7°). Для еще менее устойчивого конформера **5** величина $\alpha_{\text{РО1С1}}$ достигает 126,6°. Заметим, что, в отличие от аналогичной зависимости для дипольного момента, конформеру **5** отвечает локальный минимум (см. рис. 2). Кроме того, отчетливо проявляются максимумы, соответствующие переходным состояниям, соединяющим конформеры **1** и **5**, а также **3** и **5**.

Дипольные моменты и поляризуемости. Для конформеров ИМФФ целесообразно принять значения дипольных моментов, рассчитанных методом MP2full/6-311++G(3df,3pd) (см. табл. 1). Этот метод дал наименьшую погрешность расчета дипольных моментов простых фосфорильных соединений [10]. Отметим, что близкие величины дипольных моментов получены менее ресурсоемкими методами MP2full/6-311+G(3df,2p) и MP2full/6-311+G(2df,p). Как и для ММФФ [9], методы MP2 и DFT(B3LYP) с базисами с ограниченным набором поляризационных функций и без набора диффузных функций на тяжелых атомах (6-311G(d,p) и 6-31G(2df,p)), как правило, существенно занижают дипольные моменты (см. табл. 1). Напротив, включение диффузных функций в неширокие базисы (6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) и 6-311++G(2d,2p)) приводит к заметному завышению дипольных моментов. Заметим, что проведенные нами расчеты на высоком уровне теории подтвердили выводы [9] о близости величин дипольных моментов наиболее устойчивых конформеров О-алкилметилфторфосфонатов (2,9—3,1 Д).

Расчет поляризуемостей выполняли методом B3LYP/aug-cc-pVDZ//MP2full/6-311+G(3df,2p), рекомендованным в работе [10]. Он дал следующие значения для конформеров **1**, **2**, **3**, **4**, **5** и **6**: 11,675, 11,683, 11,554, 11,675, 11,597 и 11,567 Å³ соответственно.

Таким образом, в настоящей работе методами высокого уровня теории выявлено шесть конформеров ИМФФ (конформер **5** впервые), найдены их геометрические параметры, дипольные моменты и поляризуемости. Подтверждено, что конформационный состав ИМФФ определяется формами, образованными вращением вокруг связи С1О1. Показано, что стабилизация конформеров определяется взаимодействием диполей связей РО2 и С1О1, а также стерическим отталкиванием атомов изопротильной и метильной групп от атомов ближайшего окружения. Из методов, выбранных ранее [10] для простых фосфорильных соединений, для расчета

ИМФФ применим метод MP2full в сочетании с гибкими трехэкспонентными базисами. Популярный метод DFT (B3LYP) из-за некорректного описания внутримолекулярных невалентных взаимодействий менее точен и менее надежен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hight Walker A.R., Suenram R.D., Samuels A. et al.* // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – **207**, N 1. – P. 77.
2. *Мамаев В.М., Зернова Е.В., Присяжнюк А.В. и др.* // Докл. АН. – 1996. – **349**, № 1. – С. 64.
3. *Струков О.Г., Уткина С.В., Петрунин В.А. и др.* // Докл. АН. – 2001. – **380**, № 6. – С. 784.
4. *Kaczmarek A., Gorb L., Sadlej A.J et al.* // Struct. Chem. – 2004. – **15**, N 5. – P. 517.
5. *Majumdar D., Roszak S., Leszczynski J.* // Mol. Phys. – 2007. – **105**, N 19-22. – P. 2551.
6. *Alam T.M., Pearce C.J., Jenkins J.E.* // Comput. Theor. Chem. – 2012. – **995**. – P. 24.
7. *Alam T.M., Pearce C.J.* // J. Mol. Model. – 2015. – **21**, N 7. – Article: 182. – P. 1.
8. *Lee M.-T., Vishnyakov A., Gor G.Y. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2011. – **115**, N 46. – P. 13617.
9. *Лебедев А.В.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 3. – С. 429.
10. *Лебедев А.В.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 1. – С. 16.
11. *Granovsky A.A.* <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. *Basis Set Exchange: v1.2.2.* <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
13. *Grimme S.* // J. Comput. Chem. – 2006. – **27**, N 15. – P. 1787.
14. *Keith T.A.* AIMAll, version 15.09.27. <http://aim.tkgristmill.com>
15. *Hahn D.K., Raghuveer K.S., Ortiz J.V.* // J. Phys. Chem. A. – 2010. – **114**, N 31. – P. 8142.
16. *Suenram R.D., DaBell R.S., Plusquellic D.F. et al.* // J. Mol. Spectrosc. – 2005. – **231**, N 1. – P. 28.
17. *Ewig C.S., Van Wazer J.R.* // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 1985. – **122**, N 3-4. – P. 179.
18. *Hahn D.K., Raghuveer K.S., Ortiz J.V.* // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**, N 30. – P. 8532.
19. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. – 2009. – **113**, N 19. – P. 5806.