

Е. А. РОМАНЕНКО, В. В. ПЕНЬКОВСКИЙ, Ю. П. ЕГОРОВ,
академик АН УССР А. В. КИРСАНОВ

π-ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАПИРИМИДИНОВ

Спектроскопическое исследование строения замещенных фосфапиримидинов (1,2,6-фосфадиазинов) (¹⁻³), а также квантовохимический расчет методом Гофмана (⁴) указывает на существование в фосфадиазиновом кольце делокализованной π-электронной системы. Однако характер участия 3*d*-орбиталей четырехкоординированного атома фосфора в этой системе не выяснен. В настоящей работе проведен квантовохимический

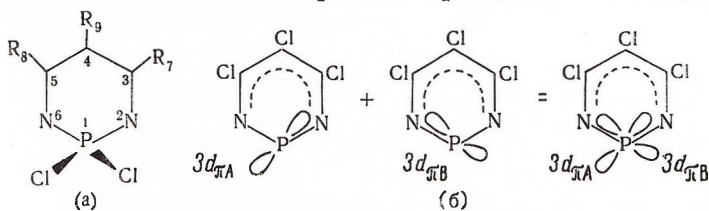


Рис. 1. а — I — R=R'=Cl; II — R=H, R'=Cl; III — R=R'=H; IV — R=CH₃, R'=Cl. б — модель Дьюара молекулы I, формально незамещенной у атома фосфора

расчет π-электронного строения замещенных фосфапиримидинов при нескольких моделях включения 3*d*-орбиталей фосфора в π-систему.

Расчеты выполнены методом самосогласованного поля в приближении Паризера — Парра — Попла (ППП) с учетом всех однократно возбужденных конфигураций, как описано ранее (⁵). Для атома фосфора $\gamma_{III} = 6,28$ эв (⁶), $J_{\pi} = 5,10$ эв. Строение гетероцикла принималось плоским (²⁻¹), геометрические параметры те же, что в (²).

Для молекулы 1,1,3,4,5-пентахлорфосфапиримидина (I) мы рассмотрели три модели включения 3*d*-орбиталей четырехкоординированного атома фосфора в π-систему фосфадиазинового кольца: модель Фукуи (⁷), в которой атом фосфора поставляет одну *d*_π-орбиталь и один π-электрон; «антихюккелевскую» модель (⁸) с противоположными знаками резонансных интегралов *d*_π*p*_π-связей β_{PN} и модель Дьюара (⁹), где атом фосфора имеет две ортогональные *d*_π-орбитали с нарушенным сопряжением на атоме фосфора. Последняя модель реализована в приближении PPP наложением двух симметричных структур (рис. 1), в которых один β_{PN}=0. Каждая модель была рассчитана для слабого и сильного взаимодействий (β_{PN}=−0,85 и −3,06 эв).

При расчете по модели (⁷) в приближении сильного взаимодействия завышена энергия первого перехода, а в приближении слабого — занижена энергия второго перехода. Расчет модели (⁸) дает очень низкие энергии первого π—π*-перехода (1,32 и 2,41 эв). Следовательно, обе эти модели неудовлетворительно описывают электронный спектр поглощения (I). Согласно модели (⁹), фосфапиримидин (I) должен быть устойчивым соединением; его теоретический спектр согласуется с экспериментальным (¹), причем наилучшее согласие наблюдаемых и вычисленных значений энергий и сил осцилляторов синглетных π—π*-переходов в (I) наблюдается

Экспериментальные и вычисленные энергии и силы осцилляторов
синглетных $\pi - \pi^*$ -переходов и перераспределение π -электронной
плотности в первом возбужденном состоянии молекулы I—V

	I	II	III	IVa	IVб	V
Изменение электронной плотности на атомах						
№ атома						
1	0,142	0,160	0,127	0,162	0,152	0,164
2	-0,072	-0,112	-0,112	-0,098	-0,107	-0,109
3	0,202	0,223	0,224	0,214	0,208	0,210
4	-0,323	-0,391	-0,349	-0,373	-0,378	-0,345
7	0,008	0,011		0,011	0,010	0,013
9	-0,087			-0,019		-0,033
Энергии переходов, эв						
Расчет	3,550	3,873	3,751	3,826	3,769	3,773
Эксперимент	5,758	6,018	6,249	5,776	5,945	5,361
	3,47	3,74	—	3,58	3,58	3,68
	5,93	—	—	—	—	5,22
Силы осцилляторов						
Расчет	0,124	0,118	0,106	0,120	0,123	0,128
Эксперимент	0,071 *	0,036	0,078	0,082	0,047	0,213
	0,087	0,108	—	0,102	0,102	0,067
	—**	—	—	—	—	~0,2

* $\lg \varepsilon = 3,87$; ** $\lg \varepsilon = 4,04$.

уменьшается π -порядок связи $C_{(5)}-Cl$ (диаграмма). Следовательно, качественные выводы о характере миграции π -электронной плотности в возбужденном состоянии, полученные ранее простым методом м.о. (¹) для одной молекулы, верны для всего ряда замещенных фосфапримидинов. Возможно, что полученные нами результаты качественно отражают перераспределение электронной плотности в переходном состоянии молекул замещенных фосфапримидинов при химических реакциях; тогда они объясняют более легкое замещение у атома $C_{(4)}$ по сравнению с $C_{(3)}$ или $C_{(5)}$ (¹⁵).

Институт органической химии
Академии наук УССР
Киев

Поступило
16 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Романенко, И. Егоров, Р. Р. Корнута, Spectroscop. Letters, 6, № 10 (1973). ² Idem, ibid, 6, 363 (1973). ³ Е. А. Романенко, Ю. П. Егоров, П. П. Корнута, Теоретич. и эксп. хим., 9, 635 (1973). ⁴ В. В. Пеньковский, Ю. П. Егоров, Д. П. Хоменко, там же, 9, 445 (1973). ⁵ В. В. Пеньковский, Докл. АН УССР, Б, № 3 (1973). ⁶ K. A. Levison, P. G. Perkins, Theoret. chim. acta, 14, 206 (1969). ⁷ K. Fukui, K. Morokuma, Ch. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1214 (1960). ⁸ S. F. Mason, Nature, 205, 495 (1965); D. P. Craig, N. L. Paddock, J. Chem. Soc., 1962, 418. ⁹ M. G. S. Dewar, E. A. Luskien, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc., 1960, 2423. ¹⁰ В. И. Шевченко, П. П. Корнута и др., ЖОХ, 36, 730 (1966). ¹¹ R. Vilceanu, A. Balint, Z. Simon, Nature, 217, 61 (1968). ¹² G. P. Faucher, G. Devanneaux et al., J. Mol. Struct., 10, 439 (1971). ¹³ D. E. Armstrong, G. H. Longmuir, P. G. Perkins, J. C. S. Chem. Commun., 8, 464 (1972). ¹⁴ F. R. Ahmed, D. R. Pollard, Acta crystallogr., 25 A, Suppl., 115 (1969). ¹⁵ П. П. Корнута, А. И. Каленская, В. И. Шевченко, ЖОХ, 41, 2390 (1971).