

УДК 541.547.1

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ
ЗАМЕЩЕННОГО ТРИМЕТИЛСИЛИЛФОСФАЭТЕНА
С ДИЭТИЛФОСФИТОМ И ХЛОРИДАМИ
ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА**

Д.В. Чачков, Я.А. Верещагина, А.З. Алимова, Э.А. Ишмаева,
В.И. Галкин, Т.Ф. Шамсутдинов

Аннотация

Изучена реакционная способность экзотического соединения двухкоординированного фосфора (1-триметилсилил-2-триметилсилокси-2-трет-бутилфосфаэтена), стабильного при нормальных условиях в реакциях с диэтилфосфитом, хлорфосфитом и хлорфосфоранами методом B3LYP/6-31G(d). Найдены термодинамические параметры этих реакций.

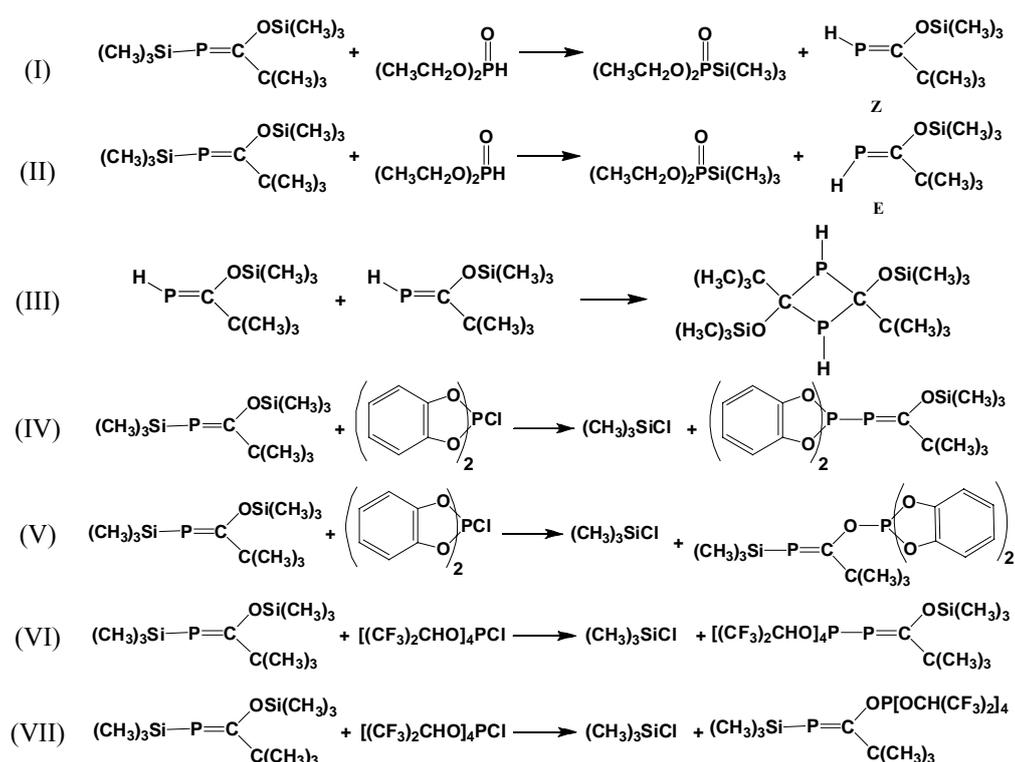
Ключевые слова: триметилсилилфосфаэтен, диэтилфосфит, хлорфосфит, хлорфосфораны, термодинамика, реакционная способность.

Соединения с атомом трехвалентного фосфора низкой координации в сочетании с кратными связями, имеющими неформальное сходство с π -системами, могут служить многофункциональными реагентами, на основе которых можно получать широкий круг соединений трех-, четырех- и пятикоординированного фосфора. Несмотря на то что к настоящему времени накоплен достаточно большой материал по синтезу и строению соединений фосфора низкой координации [1–4], вопросы, связанные с их реакционной способностью, остаются открытыми. Это не позволяет целенаправленно синтезировать структуры с заданными свойствами и прогнозировать их реакционную способность.

Ранее некоторыми из авторов настоящего исследования [5,6] было проведено экспериментальное и теоретическое исследование реакций диалкилфосфитов с *трет*-бутилфосфаэтином.

В его продолжение квантово-химическими методами проведено изучение реакционной способности соединения двухкоординированного фосфора: 1-триметилсилил-2-триметилсилокси-2-трет-бутилфосфаэтена в реакциях с диэтилфосфитом, бис(фенилендиокса)хлорфосфитом, бис(фенилендиокса)хлорфосфораном, тетракис(гексафторизопропокси)хлорфосфораном и фенилендиоксатрихлорфосфораном.

На первом этапе гибридным методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d) были исследованы следующие реакции:



Все изученные реакции, кроме реакции образования димера фосфатена (III), экзотермичны и характеризуются небольшими отрицательными значениями энергии Гиббса, что говорит о возможности самопроизвольного их протекания. Результат согласуется с экспериментальными данными.

Термодинамические данные реакций (I)–(VII) суммированы в табл. 1.

Табл. 1

Термодинамические характеристики реакций (I)–(VII) при 298 К

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
(I)	-34.8	-38.7
(II)	-32.7	-35.7
(III)	21.8	92.4
(IV)	-109.6	-105.7
(V)	-26.0	-20.5
(VI)	-66.9	-48.9
(VII)	-34.1	-17.4

Для реакции (III) (образование димера фосфаалкена) значение энергии Гиббса положительное, то есть реакция самопроизвольно не протекает. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что достаточно выдерживания на свету реакционной смеси (иницирование реакции фотонами света), чтобы она осуществилась.

Реакция (II) протекает с несколько меньшим тепловым эффектом и имеет несколько меньшее отрицательное значение ΔG по сравнению с реакцией (I),

образующийся по реакции (II) *E*-изомер на 2.1 кДж/моль выше по энергии *Z*-изомера. При этом в соответствии с экспериментальными данными образуется смесь *E*- и *Z*-изомеров в соотношении 1 : 3, то есть *Z*-изомер значительно преобладает.

Прочность связи =P–Si при гомолитическом разрыве в исходном соединении – 1-триметилсилил-2-триметилсилокси-2-*tert*-бутилфосфаэтене – составляет 220.3 кДж/моль, а связи –O–Si – 256.6 кДж/моль. Поэтому на первой стадии происходят реакции (IV) и (VI) по связи =P–Si, а на второй стадии – реакции (V) и (VII) по связи –O–Si.

Таким образом, проведенное теоретическое исследование реакционной способности соединения двухкоординированного фосфора, а именно 1-триметилсилил-2-триметилсилокси-2-*tert*-бутилфосфаэтена в реакции с диэтилфосфитом, бис(фенилендиокса)хлорфосфитом, бис(фенилендиокса)хлор-фосфораном, тетра-кис(гексафторизопропокси)хлорфосфораном и фенилендиоксатрихлорфосфораном, объясняет сделанные ранее на основе экспериментальных данных выводы [7, 8]. Получено полное соответствие экспериментальных и теоретических результатов.

Установление элементарных стадий изученных реакций и нахождение переходных состояний будет продолжено, и результаты будут опубликованы в специальном сообщении.

Расчеты были выполнены программой Gaussian 09 с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP/6-31G(d) с полной оптимизацией всех геометрических параметров молекул. Соответствие найденных структур минимумам энергии доказывалось всеми положительными собственными значениями матрицы Гессе. Все квантово-химические расчеты были проведены в Казанском филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://wt.knc.ru>).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00098).

Summary

D.V. Chachkov, Ya.A. Vereschagina, A.Z. Alimova, E.A. Ishmaeva, V.I. Galkin, T.F. Shamutdinov. Theoretical Study of the Reaction of Substituted Trimethylsilylphosphaethene with Diethylphosphite and Chlorides of Trivalent Phosphorus.

Reactivity of an exotic compound of two-coordinated phosphorus which is stable under normal conditions (1-trimethylsilyl-2-trimethylsiloxy-2-*tert*-butylphosphaethene) in the reactions with diethylphosphite, chlorophosphite and chlorophosphoranes has been studied by the DFT B3LYP/6-31G(d) method. Thermodynamic parameters of these reactions have been found.

Key words: trimethylsilylphosphaethene, diethylphosphite, chlorophosphite, chlorophosphoranes, thermodynamics, reactivity.

Литература

1. *Appel R., Barth V., Knoch F.* Niedercoordinierte Phosphorverbindungen. 17. Diphospha-butadiene // Chem. Ber. – 1983. – Bd. 116, H. 3. – S. 938–950.
2. *Ишмаева Э.А., Пацановский И.И.* Фосфаалкины – соединения однокоординированного фосфора // Усп. химии. – 1985. – Т. 54, Вып. 3. – С. 418–428.

3. *Марковский Л.Н., Романенко Б.Д., Рубан А.В.* Химия ациклических соединений двухкоординированного фосфора. – Киев: Наукова думка, 1988. – 296 с.
4. *Пацановский И.И., Ишмаева Э.А.* Соединения фосфора низкой координации. Полярность, поляризуемость и особенности строения // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63, Вып. 11. – С. 2552–2568.
5. *Пацановский И.И., Галкин В.И., Попова Е.В., Ишмаева Э.А., Аминова Р.М., Мюллер К., Шмутцлер Р.* Необычное направление реакции присоединения диэтилфосфита к трет-бутилфосфаэтину: образование первичного фосфина // Журн. общ. химии. – 1996. – Т. 66, Вып. 3. – С. 522.
6. *Ишмаева Э.А., Попова Е.В., Миронов В.Ф., Аминова Р.М., Верецагина Я.А., Галкин В.И., Мюллер К., Шмутцлер Р.* Теоретическое и экспериментальное исследование реакций диалкилфосфитов с трет-бутилфосфаэтином // Журн. орган. химии. – 2004. – Т. 40, Вып. 8. – С. 1124–1127.
7. *Попова Е.В., Миронов В.Ф., Ишмаева Э.А., Пацановский И.И.* Селективное гидрирование диэтилфосфитом 1-триметилсиллил-2-триметилсилокси-2-трет-бутил-1-фосфаэтена // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, Вып. 8. – С. 1402–1403.
8. *Попова Е.В.* Реакции соединений фосфора низкой координации с фосфорсодержащими реагентами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 1997. – 20 с.

Поступила в редакцию
05.12.11

Чачков Денис Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Казанского филиала Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

E-mail: chachkov@jssc.ru

Верецагина Яна Александровна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: yavereshchagina@yahoo.com

Алимова Алсу Зуфаровна – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Ишмаева Элеонора Ахмедовна – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: elenishmaeva@gmail.com

Галкин Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, директор Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: Vladimir.Galkin@ksu.ru

Шамсутдинов Тимур Фаритович – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры систем автоматизированного проектирования Казанского государственного архитектурно-строительного университета.