

УДК 541.038.2:543.422.25:541.63

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ N-ДИИЗОПРОПОКСИ(ТИО)ФОСФОРИЛ(ТИО)АЦЕТАМИДОВ

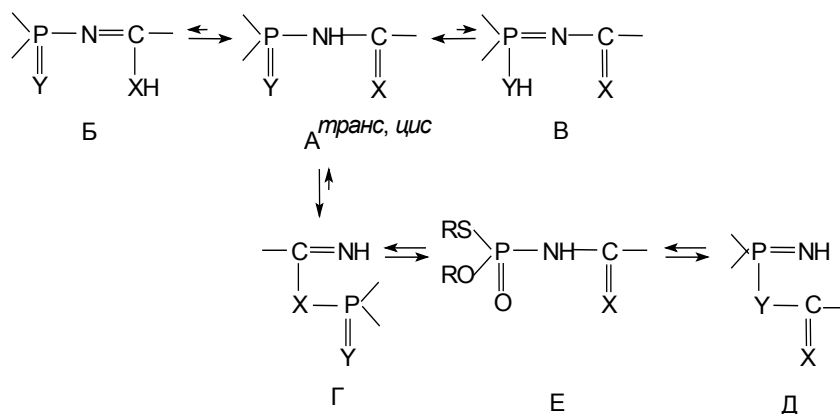
Ф.Х. Каратаева

Аннотация

Проведены полуэмпирические квантово-химические расчеты методом РМ3 пространственного и электронного строения таутомерных форм N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)ацетамидов. Выявлены энергетически наиболее предпочтительные формы и обсуждены причины их стабилизации.

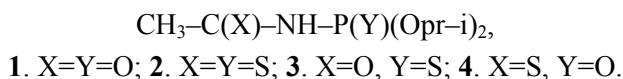
Введение

Динамические свойства N-(тио)фосфорил(тио)ацетамидов в растворах довольно подробно изучены методом динамического ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P [1–4]. Общая схема внутримолекулярных превращений включает две амидные формы А с *транс*- и *цис*-расположением групп NH и C=X относительно связи C–N, две прототропные формы Б и В (миграция амидного протона к гетероатомам групп C=X и P=Y), фосфорилотропную форму Г (миграция (тио)фосфорильной группы к атому X), ацилотропную форму Д (миграция ацильной группы к атому Y) и форму со смешанным окружением ядра фосфора Е:



Однако при идентификации соответствующих форм часто возникают трудности, связанные как с близостью значений химических сдвигов этих форм в спектрах ЯМР, так и с малым содержанием некоторых из них. Кроме того, существование подобных соединений одновременно в различных формах в растворах было изучено экспериментально, но не подтверждено теоретически. Первая попытка расчетного моделирования пространственной и электронной

структур стереоизомерных и таутомерных форм, а также энергетики происходящих процессов в родственных N-(тио)фосфорил(тио)бензамидах оказалась успешной с точки зрения соответствия результатам эксперимента ЯМР [5]. В продолжение этих исследований проведено теоретическое моделирование строения и внутримолекулярной подвижности N-(тио)фосфорил(тио)ацетамидов (1)–(4) с последующим сравнением полученных данных с результатами экспериментов ЯМР:



1. Обсуждение результатов

Расчет конформационных энергий (теплоты образования) соединений в вакууме проводился в рамках полумпирического подхода по программе MOPAC 7 с использованием метода PM3 [Semiempirical package MOPAC 7.0 QCPE № 445 (Public Domain)]. Определение геометрических параметров молекулы (путем последовательного задания внутренних координат атомов) проводилось с помощью пакета прикладных программ системы молекулярного моделирования HYPERCHEM 4.

1.1. Геометрические характеристики. Нахождение геометрии образующихся форм имеет важное значение с точки зрения последующего прогноза стерической предпочтительности внутримолекулярных переходов из основных *транс*- и *цис*-амидных форм в формы Б, В, Г и другие.

Уплощение структуры определялось следующими углами.

Угол CNP, который для пирамидальной конфигурации неплоского атома азота обычно $\sim 109^\circ$, а для плоской $\sim 125\text{--}130^\circ$ [6], в формах $A^{\text{транс}}$ ацетамидов оказался выше ($127\text{--}135^\circ$), чем в формах $A^{\text{транс}}$ бензамидов ($123\text{--}131^\circ$) [5]. В соединении (2) он самый большой, а в аналогичном бензамиде, наоборот, самый малый. В формах $A^{\text{цис}}$ величина угла CNP однородна ($\sim 131^\circ$).

Двугранный угол $C^\alpha\text{CNP}$ иллюстрирует нахождение атома углерода группы CH_3 в плоскости основной цепи молекулы. В формах $A^{\text{транс}}$ эти углы равны -168.6° (1), -163.3° (2), 156.25° (3) и 158° (4), в формах $A^{\text{цис}}$ $\sim 9\text{--}13.7^\circ$ и увеличиваются до 44° в соединении (1). В прототропных формах Б и В данный угол $\sim 180^\circ$, за исключением соединений (2), (3), где в формах Б (3) и В (2) близок к нулю.

В фосфорилотропных формах Г протон NH почти во всех случаях лежит в плоскости основной цепи молекулы – *угол HNCX* $\sim 180^\circ$ в соединениях (1), (2) и $\sim 5^\circ$ в соединениях (3), (4). Гетероатомы X и Y оба одновременно не лежат в плоскости основной цепи молекулы. В противном случае могли бы возникнуть стерические затруднения при атоме фосфора, препятствующие прохождению фосфорилотропной перегруппировки.

Для амидных форм $A^{\text{транс}}$ и $A^{\text{цис}}$ определяли следующие углы.

Двугранный угол HNC=X определяет принадлежность амида к *транс*- или *цис*-амидной форме. В тиоацетамидах (2), (4) связи H–N и C=X практически лежат в одной плоскости. В ацетамидах (1), (3) планарность связей H–N и C=O

нарушается (углы $(HNC=X)^{trans}$ 159.52° и 165.55° соответственно). В формах A^{cis} в (1)–(4) углы $(H-N-C=X)^{cis}$, как и ожидалось, малы (1.8–8.5°).

Двугранный угол $HNP=Y$ характеризует взаимное расположение связей $H-N$ и $P=Y$. В ацетамидах (1)–(3) в форме A^{trans} он мал (10.26–19.9°) и увеличивается до 130.2° в соединении (4). В форме A^{cis} углы $HNP=Y$ близки в соединениях (2), (4).

Сравнительный анализ соответствующих углов в ацетамидах и бензамидах [5] позволил высказать следующее предположение: увеличение угла CNP в *транс*-ротамерах ацетамидов (1)–(4) с последующим выходом метильной группы из плоскости CNP приводит к уменьшению угла $C^\alpha CNP$ по сравнению с таковым в бензамидах (~176°), что в свою очередь должно привести к усилению конкурирующего влияния стерических и электронных эффектов, определяющих возможность осуществления внутримолекулярных процессов, и, в частности, к большему их разнообразию в ацетамидах.

1.2. Теплоты образования $-\Delta H$. Возможность одновременного существования нескольких таутомерных форм, а также стабильность каждой из них в терминах разностей теплот образования оценивались путем сравнения величин $-\Delta H$ *транс*-формы, экспериментально определенной как преимущественная, и остальных форм. Оказалось, что почти во всех случаях наряду с формой A^{trans} можно ожидать появления формы A^{cis} ($-\Delta H(A^{trans} - A^{cis}) = 0.85-4.86$ ккал/моль, рис. 1), причем форма A^{trans} более стабильна в соединениях (1), (3), (4). Малая разница в значениях $-\Delta H(A^{trans} - A^{cis})$, Б, В) согласуется с экспериментальным фактом одновременного существования и быстрого взаимопревращения форм $B \rightleftharpoons A^{cis} \rightleftharpoons A^{trans} \rightleftharpoons B$ в этих соединениях [1, 2].

Расчет также показал (рис. 1), что *транс*-форма обладает наименьшей теплотой образования только в соединении (3) (как и в аналогичном бензамиде [5]). В соединениях с группой $P=S$ (1), (4) наиболее предпочтительна форма В, а в соединении (2) – форма Б (рис. 1). В отличие от бензамидов [5], разность энергий двух прототропных форм велика (8.73 (1), 11.36 (2), 8.57 ккал/моль (4)), за исключением соединения (3) (2.16 ккал/моль).

Согласно данным спектроскопии ЯМР [1, 2], фосфорилотропная форма Г наиболее характерна для соединений (2), (4), содержащих группу $C=S$, но разности энергий $-\Delta H(A^{trans} - Г)$ сильно различаются (2.16 и 9.0 ккал/моль соответственно).

1.3. Электронные и стерические эффекты. С целью оценки значимости электронных и стерических вкладов в энергию стабилизации $-\Delta H$ различных таутомерных форм соединений (2)–(4) проанализированы значения полной энергии этих форм $E_{полн}$ (eV), а также ее составляющих: электронной $-E_{эл}$ и ядерной $E_{яд}$ энергий (табл. 1). Из-за отсутствия экспериментальных данных для соединения (1) эти эффекты обсуждаться не будут.

Расчет показал (рис. 1), что форма A^{cis} соединения (2) стабильнее *транс*-на 1.78 ккал/моль, что не противоречит данным спектров ЯМР 1H , ^{13}C и ^{31}P , согласно которым соотношение *транс*- и *цис*-ротамеров в (2) зависит от ϵ рас-

Табл. 1

Результаты вычисления методом РМЗ электронной энергии $E_{эл}$, энергии ядерного отталкивания $E_{яд}$ и полной энергии $E_{полн}$ (ev) для таутомерных форм N-диизопропокси-(тио)фосфорил(тио)ацетамидов (2)–(4)

№	2 (S,S)			3 (O,S)			4 (S,O)		
	$E_{эл}$	$E_{яд}$	$E_{полн}$	$E_{эл}$	$E_{яд}$	$E_{полн}$	$E_{эл}$	$E_{яд}$	$E_{полн}$
A ^{транс}	-16252.14	13508.2	-2744	-16464.52	13626.3	-2838.22	-16496.46	13658.52	2837.94
A ^{цис}	-16269.1	13525.1	-2744	-16477.7	13639.5	-2838.2	-16455.4	13617.3	2838.1
Б	-16133.1	13388.7	-2744	-16412.44	13573.95	-2838.49	-16384.97	13546.7	2838.27
В	-16190.73	13446.5	-2744.4	-16374.72	13536.5	-2838.2	-16453.84	13615.19	2838.65
Г	-15971.42	13227.38	-2744	-16496.56	13658.76	-2837.8	-16393.3	13555.47	2837.83

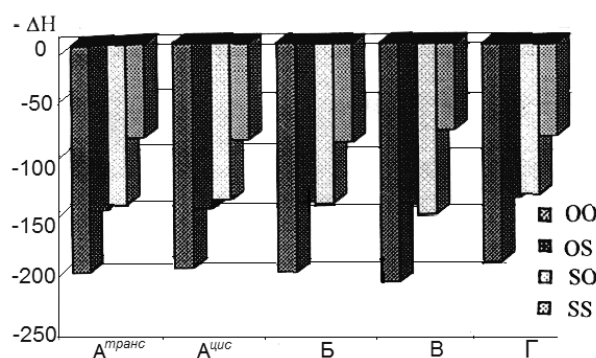


Рис. 1 Изменение энергии $-\Delta H$ (ккал/моль) в таутомерных формах N-диизопропокси-(тио)фосфорил(тио)бензамидов (1)–(4)

творителя [1]. Так, в спектрах ЯМР ^1H в растворе CD_2Cl_2 ($\epsilon \sim 8.9$ [7]) в интервале 313–193 К формируется два дублета протона NH при δ_{H} 8.6 м.д. (A^{цис}) и 9.7 м.д. (A^{транс}), а также два сигнала группы CH_3 при δ_{H} 2.5 м.д. (A^{цис}) и 2.7 м.д. (A^{транс}) с соотношением интегральных интенсивностей 81.8 : 18.2%.

Табл. 2

Дипольные моменты μ (Дебай) для таутомерных форм соединений (1)–(4)

№	1 (O,O)	2 (S,S)	3 (O,S)	4 (S,O)
A ^{транс}	2.76	1.9	3.0	2.9
A ^{цис}	3.5	2.9	2.5	3.8
Б	5.25	4.6	3.4	4.2
В	1.9	8.0	3.0	5.0
Г	2.7	1.75	3.7	2.7

При растворении в более полярном растворителе CD_3CN ($\epsilon \sim 37$) это соотношение меняется на обратное, т. е. доля более полярного цис-ротамера ($\mu^{\text{цис}}$ 2.9 Д, $\mu^{\text{транс}}$ 1.9 Д, табл. 2) закономерно увеличивается. При этом в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{31}P в интервале 353–233 К «вымораживается» по два характеристичных сигнала групп $\text{C}=\text{S}$ (δ 206.8 м.д. – A^{цис} и 210.9 м.д. – A^{транс}) и $\text{P}=\text{S}$ (58.3 м.д. – A^{цис}, 55.3 м.д. – A^{транс}) соответственно. Отсюда следует, что несмотря на то, что расчет проводится в газовой фазе, полученные значения дипольных моментов

цис- и *транс*-форм могут оказаться полезными при сравнении экспериментальных данных в растворителях различной полярности.

Дестабилизация формы $A^{транс}$ соединения (2), согласно расчету, определяется, не стерическими эффектами ($E_{яд}^{цис} > E_{яд}^{транс}$, табл. 1), а электронными ($E_{эл}^{транс} > E_{эл}^{цис}$), приводящими к небольшому увеличению значения полной энергии *транс*-ротамера по сравнению с *цис*-. На рис. 2 изображены построенные структуры двух амидных и двух прототропных форм Б, В соединения (2). Сравнительный анализ геометрических характеристик форм $A^{транс}$ и $A^{цис}$ показывает, что увеличение $E_{яд}^{цис}$ обусловлено сближением групп CH_3 у атома углерода и $i-OC_3H_7$. Увеличение $E_{эл}^{транс}$ обязано сближению протона NH и группы $P=S$ в форме $A^{транс}$, чему способствует увеличение угла $C-N-P$ до 135° по сравнению с аналогичным углом для формы $A^{цис}$ (131.8°). При этом двугранные углы между связями $C=S$ и $P=S$ в этих формах близки (-167.7° и -164.80°), но метильные группы располагаются по разные стороны от плоскости скелета молекулы (угол $P-N-C-CH_3^{цис}$ 163.3° , угол $P-N-C-CH_3^{транс}$ -9.2°).

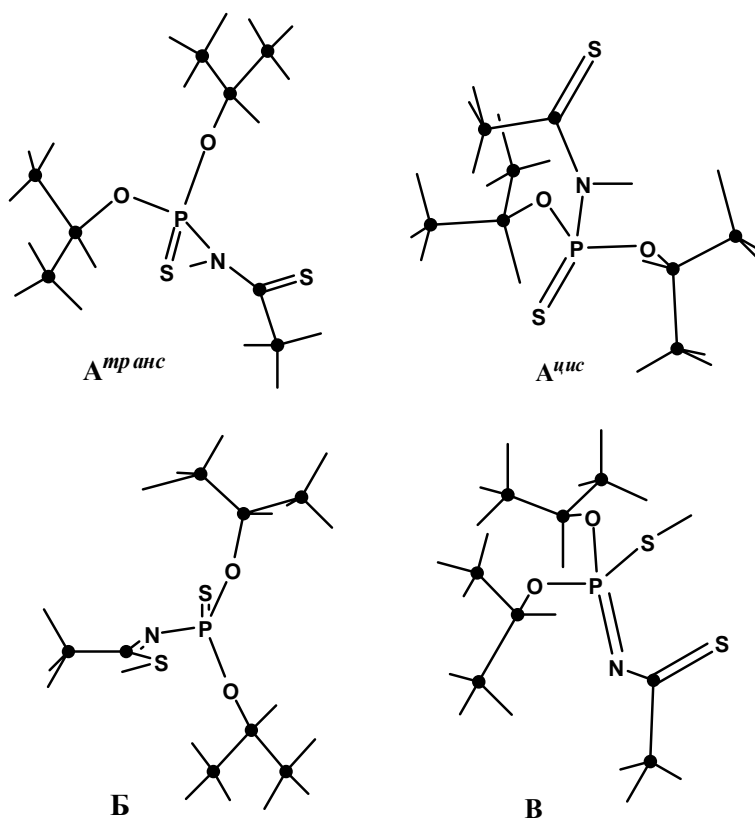


Рис. 2. Построенные структуры для соединения (2)

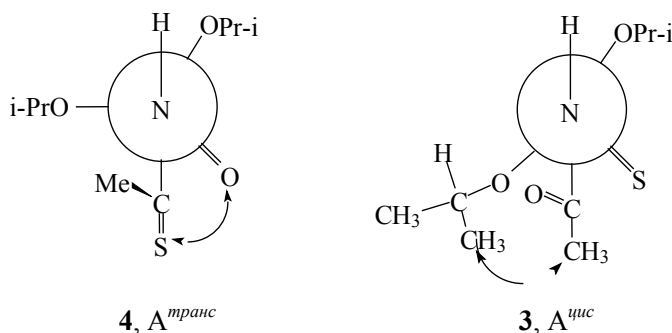
Из двух прототропных форм форма Б значительно стабильнее В (рис. 1), причем ее стабилизация обусловлена электронными эффектами ($E_{эл}(Б) > E_{эл}(В)$, табл. 1). Сравнительный анализ угловых характеристик этих форм (рис. 2) показывает, что мигрировавший протон в форме Б за счет большего угла $C-N-P$ (134°) по сравнению с аналогичным углом 130.1° в форме В находится в плос-

кости фрагмента H-S-C-N (-179.7°) (рис. 2), что с учетом укорочения связи C-N в подобных соединениях [8] указывает на π -делокализацию двойных связей во фрагменте S=C=N в форме Б, приводящей к значительному увеличению $E_{эл}$.

Отклонение от планарности (двугранный угол H-S-C-N равен 168.89°) и укорочение связи N=P по сравнению с одинарной (1.77 \AA [8]) в форме В приводят к усилению стерических эффектов за счет сближения протона SH и группы CH₃ при атоме углерода с метильными группами изопропилов (рис. 2, табл. 1).

Следует отметить, что стерическая и энергетическая предпочтительность внутримолекулярных переходов из основных форм A^{цис, транс} соединения (2) в остальные согласуется с фактически реализующимися таутомерными формами Б, Г в спектрах ЯМР [1]. Так, в растворе CD₃CN с учетом значительного преимущества *цис*-ротамера следовало ожидать появления формы Б. Переход A^{цис} – Б энергетически более предпочтителен ($-\Delta H(A^{цис} - Б) = 2.7$ ккал/моль), чем переход A^{цис} – В ($-\Delta H(A^{цис} - В) = -8.27$ ккал/моль). Действительно, в спектре ЯМР ¹H в интервале 298–233 К имеются сигналы формы Б при δ_H 2.1–2.8 м.д. [1], и что важно, в спектрах ЯМР ¹³C появляются сигналы атома углерода C=N этой формы при δ_C 142.9–146.0 м.д.

В соединениях (3) и (4) форма A^{транс} более стабильна по сравнению с формой A^{цис} на -0.8 и -4.9 ккал/моль соответственно. Однако анализ величин $E_{пол}$ и $E_{яд}$ в *транс*- и *цис*-ротамерах этих соединений показал, что причины стабилизации *транс*-ротамеров здесь различны. Так, в соединении (3) имеют место соотношения $E_{пол}^{транс} < E_{пол}^{цис}$ и $E_{яд}^{транс} < E_{яд}^{цис}$ (табл. 1), которые в соединении (4) меняются на обратные. Рассмотрение проекций Ньюмена для *транс*- и *цис*-ротамеров соединения (3) с учетом вычисленных двугранных углов H-N-P=S -10.3° (A^{транс}) и 158.9° (A^{цис}) и углов между связями C=O и P=S, равных 167° (A^{транс}) и 143.2° (A^{цис}), показало, что дестабилизация *цис*-ротамера обусловлена сближением групп CH₃ у атома углерода и группы i-OC₃H₇, приводящим к увеличению энергии ядерного отталкивания (табл. 1).



Стабилизация *транс*-ротамера соединения (4), казалось бы, должна быть обязана электронным взаимодействиям за счет сближения гетероатомов S и O (*анти*-клинальная ориентация связей C=S и P=O). Однако в форме A^{цис} этого же соединения ситуация аналогичная, причем указанный угол здесь еще меньше (-54.8° (A^{транс}) и 30° (A^{цис})), и $E_{эл}^{транс}$ меньше $E_{эл}^{цис}$ на -46.06 eV. Тогда увеличение $E_{яд}^{транс}$ и $E_{полн}^{транс}$ по сравнению с $E_{яд}^{цис}$ и $E_{полн}^{цис}$ (табл. 1) связано с

усилением стерического напряжения в форме A^{trans} , а именно, уменьшение угла $C-N-P$ (127.04°) по сравнению с таковым в форме A^{cis} (130.6°) и выход атома углерода группы CH_3 (угол $C-C-N-P$ 158.03°) из плоскости основного скелета молекулы, по-видимому, приводят к сближению метильных групп у атома углерода и изопропоксильной группы.

Соотношение *транс-цис*-ротамеров соединения (3) в растворах хорошо согласуется с дипольными моментами этих форм: в спектрах ЯМР в растворе CD_3CN наблюдаются сигналы только полярной формы A^{trans} (μ^{trans} 3Д, μ^{cis} 2.5Д, табл. 2); в слабо полярном растворителе CD_2Cl_2 реализуется и менее полярная форма A^{cis} [1]. В спектрах ЯМР трех ядер соединения (4) во всех растворителях имеются сигналы обеих амидных форм [2].

Рассчитанные структуры прототропных форм Б и В соединения (3) (рис. 3) на первый взгляд аналогичны таковым в соединении (2) (рис. 2). Однако стабилизация формы Б в (3), в отличие от (2), обусловлена не электронными, а стерическими эффектами ($E_{эл}(B) > E_{эл}(B)$, $E_{яд}(B) < E_{яд}(B)$, табл. 1). Сравнительный анализ угловых характеристик форм Б и В (рис. 3) показывает, что мигрировавший протон в форме Б (3) (рис. 3) находится в плоскости фрагмента $H-O-C-N$ (179°), поэтому вклад электронных эффектов в полную энергию, как и в случае соединения (2), обусловлен π -делокализацией двойных связей во фрагменте OCN . Сильнейшее отклонение от планарности (*двугранный угол* $HSPN$ -72.28°) в форме В приводит фактически к «складыванию» молекулы во фрагменте $H-S-P=N-C=O$, а с учетом укорочения связи $N=P$ и меньшего угла CNP (124.8°) по сравнению с аналогичным углом (130°) в форме В соединения (2) и к усилению электронных эффектов. Можно предположить также образование шестичленного цикла за счет сближения групп $H-S \dots O=C$.

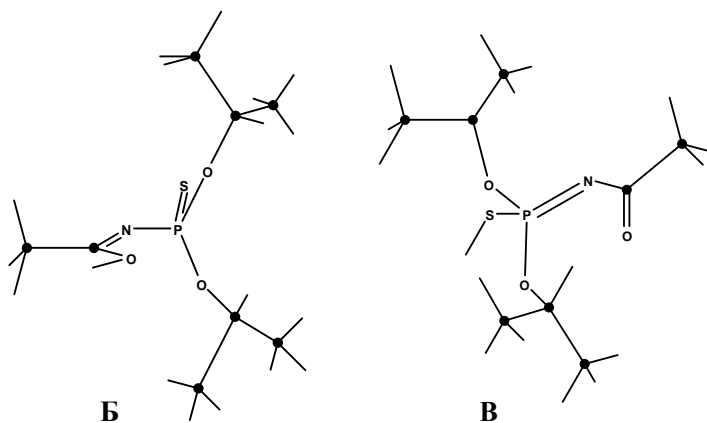


Рис. 3. Рассчитанные структуры для прототропных форм соединения (3)

В спектрах ЯМР ^{13}C и ^{31}P соединения (3) в растворе CD_3CN имеются соответствующие сигналы форм В ($\delta_{C=O}$ 172.9 м.д., δ_P 62.8 м.д.) и Г ($\delta_{C=N}$ 175 м.д., δ_P 71.3 м.д.), причем доля первой больше (28%), чем второй (8%) [1]. Кроме того, в спектрах ЯМР имеются слабоинтенсивные сигналы форм Е (δ_P 25.9 м.д.) и Ж ($\delta_{P=O}$ -2.1 м.д., перегруппировка $P=S \rightarrow P=O$ [9]), которые, согласно расче-

ту (рис. 1), также предпочтительны с точки зрения внутримолекулярных переходов из формы $A^{цис}$.

Анализ величин $E_{яд}$, $E_{эл}$ и $E_{полн}$ (табл. 1) показал, что причины стабилизации прототропных форм Б и В соединения (4) аналогичны с таковыми в соединении (2). Однако в спектрах ЯМР во всех растворителях в интервале 333–198 К [2] появляются сигналы только формы Б. Отсутствие формы В в общем составе форм, возможно, связано с большой разностью энергии $\Delta(-\Delta H)$ форм $A^{транс, цис}$ (7.523 и 12.3861 ккал/моль соответственно). Стерическая предпочтительность миграции ацильной группы к атому кислорода фосфорильной группы с образованием формы Д согласуется с наличием сигналов этой группы в спектрах ЯМР всех трех ядер практически во всем температурном диапазоне [2].

1.4. Электронная плотность на ядре фосфора и параметры спектров ЯМР. С целью выявления корреляций с параметрами спектров ЯМР ^{31}P в различных таутомерных формах проведен анализ результатов полуэмпирических расчетов методом РМЗ распределения электронной плотности на атоме фосфора.

Расчет показал (рис. 4), что в соединениях с комбинацией гетероатомов X, Y=O, O (1) и O, S (3) величина положительного заряда убывает в порядке форм $\Gamma > A^{транс} > A^{цис} > Б > В$, а в соединениях с X, Y=S, S и S, O (2), (4) порядок следующий: $A^{транс} > A^{цис} > Б > В > Г$. В том же порядке увеличивается электронная плотность (ЭП). При этом ЭП на атоме фосфора слабо меняется в формах $A^{транс, цис}$ и Б, В, что подтверждает экспериментальный факт близости значений δ_r [1–4]. Близкие значения P^+ в формах $A^{транс, цис}$ в соединениях (2), (3) согласуются с наличием в спектрах ЯМР ^{31}P сильно уширенных сигналов формы А в интервале 353–243 К при δ_r 58 м.д. (2) и 58.9 м.д. (3), первый из которых при 233 К трансформируется в два сигнала $A^{транс}$ и $A^{цис}$, а второй сохраняет уширение во всем температурном диапазоне [1]. Согласно расчету, повышение ЭП на ядре фосфора в формах Б и В должно привести к сдвигу сигналов этих форм в сильные поля, причем сигнал формы В должен находиться в более сильном поле, чем сигнал Б (рис. 4). Однако в спектрах ЯМР чаще наблюдается небольшой обратный эффект [1–4], что с учетом образования этих форм путем внутримолекулярного водородного связывания типа $C=X\dots H-N$ (Б) и $P=Y\dots H-N$ (В) не противоречит расчету.

Сильное понижение ЭП у атома фосфора в форме Г в соединении (3) согласуется со сдвигом сигналов этой формы в слабые поля в спектрах ЯМР ^{31}P [1]. В спектрах соединений (2), (4) сигналы формы Г находятся в более слабых полях (δ_r 73.5 и 10.2 м.д. соответственно) по сравнению с сигналами формы $A^{транс}$ при δ_r 58 м.д. (2) и –6.1 м.д. (4), что противоречит расчету (рис. 4). Таким образом, сопоставление экспериментальных данных по δ_r с зарядами P^+ для различных форм соединений (1)–(4) не показывает однозначного соответствия между величиной δ_r и «эффективной» электронной плотностью на атоме Р. Аналогичные соотношения между этими параметрами ранее обнаружены для N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)бензамидов [1] и N-диметокси(тио)фосфорил(тио)бензамидов [3].

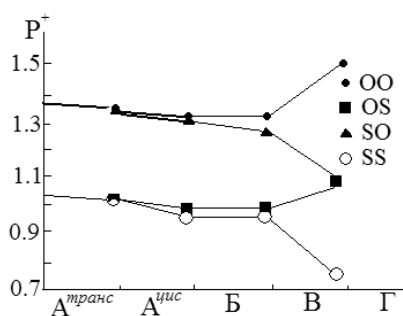


Рис. 4. Заряды на фосфоре для таутомерных форм соединений (1)–(4)

Табл. 3

Зависимость величин ${}^2J_{\text{PNH}}$ и ${}^3J_{\text{POCH}}$ от заряда на фосфоре в таутомерных формах N-диизопропоксифосфорилтиоацетамида (4)

Форма	$A^{\text{транс}}$	$A^{\text{цис}}$	Б	В	Г
P^+	1.3661	1.3547	1.3121	1.2815	1.1036
${}^3J_{\text{POCH}}$ (${}^2J_{\text{PN(OH)}}$)	5.8 (-12.2)	7.63 (-12.2)	7.28 –	7.63 (-9.1)	7.4 –

Известно [10], что для определения строения фосфорорганических соединений методом ЯМР ${}^{31}\text{P}$ большое значение имеет спин-спиновое взаимодействие протонов, связанных с фосфором через две и три связи. При этом величина геминальной константы ${}^2J_{\text{PNH}}$ в амидной форме, кроме прочих равных условий, зависящая от взаимной ориентации связей N–H и P=Y, должна расти с замещением в α -положении на более электроотрицательную группу (в данном случае замена P=S на P=O). Действительно, константа ${}^2J_{\text{PNH}}$ в N-фосфорилбенз(ацет)амидах выше ($-8 \div -10$ ($-12 \div -13$) Гц), чем в N-тиофосфорилбенз(ацет)амидах ($-12 \div -14$ ($-13.5 \div -18$) Гц) [3, 5], что согласуется с вычисленными зарядами на фосфоре (рис. 4). Средняя величина вицинальной константы спин-спинового взаимодействия ядра фосфора с протонами групп Орг- i в зависимости от гетероатома Y=O или S составляет $7 \div 11$ Гц [1, 2]. Таким образом, величина геминальной константы ${}^2J_{\text{PNH}}$ увеличивается с понижением электронной плотности на атоме фосфора, и, наоборот, величина вицинальной константы уменьшается, что согласуется с общими представлениями теории спин-спинового взаимодействия [10].

Результаты анализа величин КССВ в различных таутомерных формах N-(тио)фосфорил(тио)амидов в сопоставлении с зарядами на атоме фосфора (рис. 4) свидетельствуют о сохранении общих теоретических тенденций. Из данных табл. 3, где представлены сравнительные данные по P^+ и константам ${}^2J_{\text{PNH}}$ и ${}^3J_{\text{POCH}}$ для соединения (3), следует, что электронная плотность повышается в ряду форм $\text{Ж} < \text{Г} < A^{\text{транс}} < \text{Е} < A^{\text{цис}} < \text{В}$. При этом абсолютная величина ${}^2J_{\text{PNH}}$ увеличивается в последовательности форм $A^{\text{транс}}$ (-13.5 Гц) $< \text{Е}$ (-11.5 Гц) $< A^{\text{цис}}$ (-8.0), что соответствует расчету.

Величина ${}^3J_{\text{POCH}}$ увеличивается в последовательности форм $\text{Ж} < \text{Е} < \text{В} < A^{\text{транс}} < A^{\text{цис}} < \text{Г}$. В некоторых соединениях с комбинацией гетероатомов

X,Y=S,O и S,S имеют место отклонения от этой тенденции, например для величины $^3J_{\text{POCH}}$ в фосфорилотропной форме Г, так же как и для прогнозируемой величины δ_{P} (Г). Ранее [3, 5] подобные отклонения были обнаружены для формы Г в N-(тио)фосфорил(тио)бензамидах. Тем не менее, усредненная вицинальная константа $^3J_{\text{POCH}}$, обычно неиспользуемая в структурном анализе, в данном случае достаточно тонко отражает изменение электронной плотности на атоме фосфора в различных таутомерных формах.

2. Выводы

В заключение выделим следующие результаты:

- схема внутримолекулярного обмена N-(тио)фосфорио(тио)ацетамидов с реализацией различных таутомерных форм, определенная методом спектроскопии ЯМР, подтверждена данными расчетного моделирования этих форм;
- рассчитанные углы, иллюстрирующие уплощение молекулярного остова молекул, в совокупности с двугранными углами, полученными экспериментально (ЯМР) и расчетным путем (PM3), позволили провести анализ стерических и электронных соотношений в таутомерных формах с последующим выявлением причин стабилизации (в терминах разностей теплот образования) той или иной из них;
- рассчитанные положительные заряды на атоме фосфора в различных таутомерных формах согласуются с направлением изменения величин химических сдвигов δ_{P} и констант спин-спинового взаимодействия $^2J_{\text{PNH}}$ и $^3J_{\text{POCH}}$ в прототропных формах и не согласуются для величин δ_{P} фосфорилотропных форм соединений, содержащих тиокарбонильную группу.

Summary

F.Kh. Karataeva. Semiempirical calculations of N-diizopropoxy(thio)phosphoryl(thio)acetamides structure and intramolecular dynamic.

It was carry out a semiempirical quantum-chemical calculations by method PM3 of the spatial and electronic structure of N-diizopropoxy(thio)phosphoryl(thio)acetamides tautomeric forms. The energetically preferable forms are revealed and the reasons of their stabilization are explained.

Литература

1. *Каратаева Ф.Х.* Структура и внутримолекулярная подвижность N-(фосфорил) или (тиофосфорил)амидов. VII. Структура и динамика N-диизопропокситиофосфориллацетамида и тиоацетамида // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, Вып. 3. – С. 433–438.
2. *Каратаева Ф.Х.* Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил(тио)амидов. IX. Исследование строения N-диизопропоксифосфорилтиометиламида в растворах методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, Вып. 7. – С. 1133–1138.
3. *Каратаева Ф.Х., Клочков В.В.* Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил(тио)амидов. XII. Исследование методом спектроскопии ЯМР и расчетное моделирование таутомерных форм N-диметокси(тио)фосфорилбензамидов // Журн. общ. химии. – 2005. – Т. 75, Вып. 4. – С. 600–605.

4. Каратаева Ф.Х., Юльметов А.Р., Забиров Н.Г., Аганов А.В., Клочков В.В. Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил(тио)амидов. XIII. Исследование структуры N-фенил,N'-(диизопропокситиофосфорил)тиомочевины методом спектроскопии ЯМР // Журн. общей химии. – 2005. – Т. 75, Вып. 6. – С. 908–911.
5. Каратаева Ф.Х. Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил(тио)амидов. XIV. Электронное и пространственное строение N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)бензамидов // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, Вып. 1. – С. 95–101.
6. Потанов В.М. Стереохимия. – М.: 1988. – 264 с.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
8. Забиров Н.Г., Шамсевалеев Ф.М., Черкасов Р.А. N-фосфорилированные амиды и тиоамиды // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, Вып. 10. – С. 2189–2219.
9. Каратаева Ф.Х., Черкасов Р.А., Забиров Н.Г., Клочков В.В. Структура и внутримолекулярная подвижность N-(тио)фосфорил(тио)амидов. Интерпретация методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P N-бензоил(ацетил)амидолтиофосфат→N-тиобензоил(ацетил)амидофосфатной перегруппировки $\text{P}=\text{S}$ $\text{P}=\text{O}$ // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 10. – С. 1657–1661.
10. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф А. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения: в 2 т. – М.: Мир, 1968. – Т. 1. – 630 с.

Поступила в редакцию
15.06.07

Каратаева Фарида Хайдаровна – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Казанского государственного университета.

E-mail: Farida.Karataeva@ksu.ru