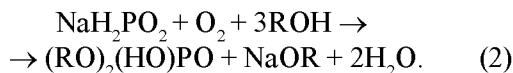
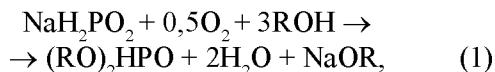


М. М. АЛЕШКОВА, А. Р. БРОДСКИЙ, И. А. ШЛЫГИНА, Г. С. ПОЛИМБЕТОВА,  
Ж. У. ИБРАИМОВА, А. К. БОРАНГАЗИЕВА, Г. О. БУГУБАЕВА

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО Р–О-СОЧЕТАНИЯ АЛКОКСИ- И ГИПОФОСФИТ-ИОНОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ МЕДИ (II), ЖЕЛЕЗА (III)

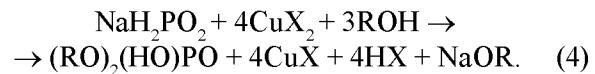
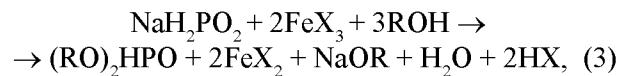
Для установления механизма реакции окислительного Р–О-сочетания гипофосфит- и алcoxси-ионов в спиртовых растворах Cu(II) и Fe(III) проведены квантовохимические исследования молекулы фосфорноватистой кислоты в свободном и координированном состояниях. Квантовохимические расчеты в полуэмпирическом приближении PM3 и неэмпирическом приближении с базисом 6-31G\*\* согласуются с экспериментальными данными и свидетельствуют о координационном механизме изучаемой реакции.

Нами впервые обнаружено, что при 50–90 °C,  $P_{O_2}$  (0,2–1,0) атм в спиртовых растворах  $FeCl_3$ ,  $CuX_2$ , ( $X = Cl, Br, CH_3COO$ ) протекает реакция окислительного Р–О-сочетания гипофосфита натрия и  $C_2-C_5$  алифатических спиртов с образованием фосфороганических соединений (ФОС) – диалкилфосфитов  $(RO)_2HPO$  1, диалкилфосфатов  $(RO)_2(HO)PO$  2 [1]:



В спиртовых растворах  $FeCl_3$  образуются преимущественно 1, в растворах  $CuX_2$  – 2 с выходом 70–90%. В результате исследования реакций (1), (2) методами химического моделирования, стационарных концентраций, редокс- потенцио-

метрии, ГЖХ, ЯМР<sup>31</sup>P-, ИК-, УФ-, МБ, ЭПР-спектроскопии и сопоставления свободных энергий Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) отдельных стадий установлено, что ФОС формируются в результате реакции окисления  $NaH_2PO_2$  солями Cu(II) и Fe(III):

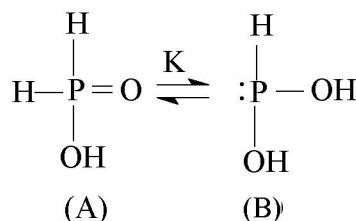


Роль кислорода сводится к реокислению восстановленных форм катализатора. Расчеты термодинамических параметров реакций (3), (4) показали, что эти процессы характеризуются низкими значениями энергии ( $E^\neq=28\div63$  кДж/моль) и отрицательными значениями энтропии ( $\Delta S^\neq = -(-157)\div(-220)$  Дж/мольК) активации. Литературные данные [2–4], значения кинетических и

активационных параметров, результаты УФ-, МБ-спектроскопии свидетельствуют о формировании в спиртовых растворах достаточно устойчивых алcoxигифосфитных металлокомплексов. По кинетическим и спектроскопическим данным рассчитаны константы образования ( $\gamma = 3,2 \div 3,6$  л/моль).

Для выяснения характера активации реагентов во внутренней сфере алcoxигифосфитных комплексов проведено квантовохимическое исследование молекулы фосфорноватистой кислоты в свободном и координированном состояниях. Молекула фосфорноватистой кислоты была выбрана в качестве модели гипофосфита натрия. Расчеты проведены в рамках ССП МО ЛКАО в полуэмпирическом приближении РМЗ с полной оптимизацией геометрии и в неэмпирическом приближении с базисом 6-31G\*\* с геометрией, оптимизированной методом РМЗ.

**Квантовохимическое исследование молекулы  $H_3PO_2$ .** Фосфорноватистая кислота в изолированном состоянии может находиться в двух таутомерных формах:  $(HO)H_2PO$  (изомер А) и  $(HO)_2PH$  (изомер В).



Таутомерное равновесие сильно сдвинуто влево ( $K=10^{-12}$ ), в сторону основной формы А, вследствие более высокой прочности связи  $P=O$  по сравнению с  $P-O$ . Несмотря на то, что «активная» форма В присутствует в малых количествах (10<sup>-4</sup> %), именно она участвует в нуклеофильных и окислительно-восстановительных реакциях  $H_3PO_2$ , ее солей и эфиров [5, 6]. Переход фосфорноватистой кислоты в активную трехкоординированную форму определяет скорость окисления гипофосфита в кислой среде. В щелочной среде в отличие от кислой скорость определяющей стадии в большинстве случаев является двухэлектронный редокс-распад промежуточного комплекса с разрывом связи P-H гипофосфита.

Относительная стабильность изомерных форм А и В рассчитана по разности величин их полных энергий, полученных при оптимизации геометрии изомеров различными методами. Расчеты

показали, что изомеры А и В с асимметричной геометрией имеют более низкую энергию и в большей степени соответствуют критерию оптимизации. Несимметричные формы молекул А и В значительно (на 6 и 3 ккал/моль) стабильнее симметричных форм. По результатам обоих методов для изолированной молекулы  $H_3PO_2$  более стабильным является изомер А, поскольку ее полная энергия ниже на 4 (HF/6-31G\*\*) и 1 (PM3) ккал/моль.

**Квантовохимическое исследование координированной молекулы  $H_3PO_2$ .** Изомеры фосфорноватистой кислоты могут входить в координационную сферу атома металла за счет донорно-акцепторных взаимодействий между неподеленными парами электронов гетероатомов и атомом металла.

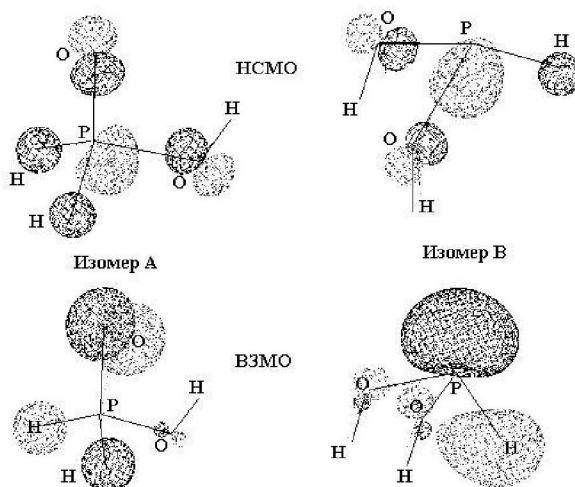


Рис. 1. Распределение электронной плотности на НСМО и ВЗМО изомеров фосфорноватистой кислоты

Из рис. 1 видно, что наиболее существенный вклад в НСМО и ВЗМО изомера В обусловлен 3s и 3p орбиталами атома фосфора, тогда как в изомере А НСМО и ВЗМО локализуются преимущественно на атоме кислорода.

Для оценки взаимодействия между изомерами фосфорноватистой кислоты и молекулой  $CuCl_2$  выполнены квантовохимические исследования межмолекулярных комплексов в рамках метода РМЗ. Оптимизация геометрии исследованных комплексов осуществлялась в рамках неограниченного метода ХФ, заряды принимались равными нулю. Основным электронным состоянием иона  $Cu(II)$  с октаэдрической координацией является состояние  $^2E_g(t_{2g})^6(e_g)^3$ , что

соответствует мультиплетности  $M = 2$ . Расчеты показали, что в отличие от изолированного состояния  $H_3PO_2$  в координационной сфере меди более выгодным оказалось ее существование в форме В-изомера. Метод PM3 качественно воспроизводит результаты неэмпирического расчета. В приближении проведенного расчета выигрыш в энергии ( $\Delta E = -20,3$  ккал/моль) при образовании координационной связи изомера (В) с медью значительно превосходит проигрыш в его стабильности. Это приводит к тому, что в условиях динамического равновесия изомер В  $-(OH)_2PH$  ( $E_{общ} = -671,0$  ккал/моль) находится в координационной сфере меди (II) в течение более длительного времени, чем изомер А ( $E_{общ} = -650,7$  ккал/моль). Полученные расчеты согласуются с литературными данными [7], согласно которым в присутствии ионов переходных металлов кислые фосфорильные соединения Р(III) переходят в гидроксидные и координируются при помощи атомов фосфора.

**Внутрисферное Р–О-сочетание гипофосфита со спиртом.** Гипофосфористая кислота ведет себя как относительно сильнаяmonoосновная кислота ( $pK_a = 1,24$ ) и в растворах образует гипофосфит-ион  $H_2PO_2^-$ . Квантовохимическое моделирование реакции окислительного Р–О-сочетания алcoxси- и гипофосфит-ионов в координационной сфере октаэдрических комплексов Cu(II) и Fe(III) было проведено для следующих комплексов:  $[CuCl_2 \cdot H_2PO_2 \cdot CH_3O]^{2-} \cdot 2CH_3OH$ ,

$[CuCl_2 \cdot H_2PO_2 \cdot HO]^{2-} \cdot 2H_2O$ ,  $[FeCl_3 \cdot H_2PO_2 \cdot CH_3O]^{2-} \cdot CH_3OH$ . В каждый комплекс анион изомера В вводился в двух формах: (а)  $(OH)HPO^-$  и (в)  $P(OH)_2^-$ , моделирующих отрыв протона от атома O(a) и атома P (в) при координации.

На рис. 2 приведены модельные комплексы меди, которые в соответствии с вводимыми формами аниона-лиганда  $H_2PO_2$  обозначены буквами (а) и (в).

В рамках метода PM3 проведена полная оптимизация геометрии комплексов. Найдено, что наиболее стабилен комплекс (в), выигрыш в энергии составляет 15,8 ккал/моль. Для подтверждения этого результата проведен неэмпирический расчет NXФ (6-31G\*\*) с геометрией молекул, полученной при оптимизации в полуэмпирическом расчете. Знак относительной стабильности комплексов с изомерами сохраняется, и выигрыш в энергии составляет 14,4 ккал/моль. Такое значение относительной стабильности исследованных комплексов означает, что в условиях равновесия при комнатной температуре в растворе будут присутствовать почти исключительно комплексы (в), содержащие анион  $P(OH)_2^-$ .

Для Fe(III), имеющего электронную конфигурацию  $d^5$  в комплексах с октаэдрической конфигурацией, в предельном случае слабого поля лигандов основным состоянием является  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  с пятью неспаренными спинами ( $M=6$ ). В предельном случае сильного поля лигандов основным является состояние  $(t_{2g})^5$  с одним неспаренным

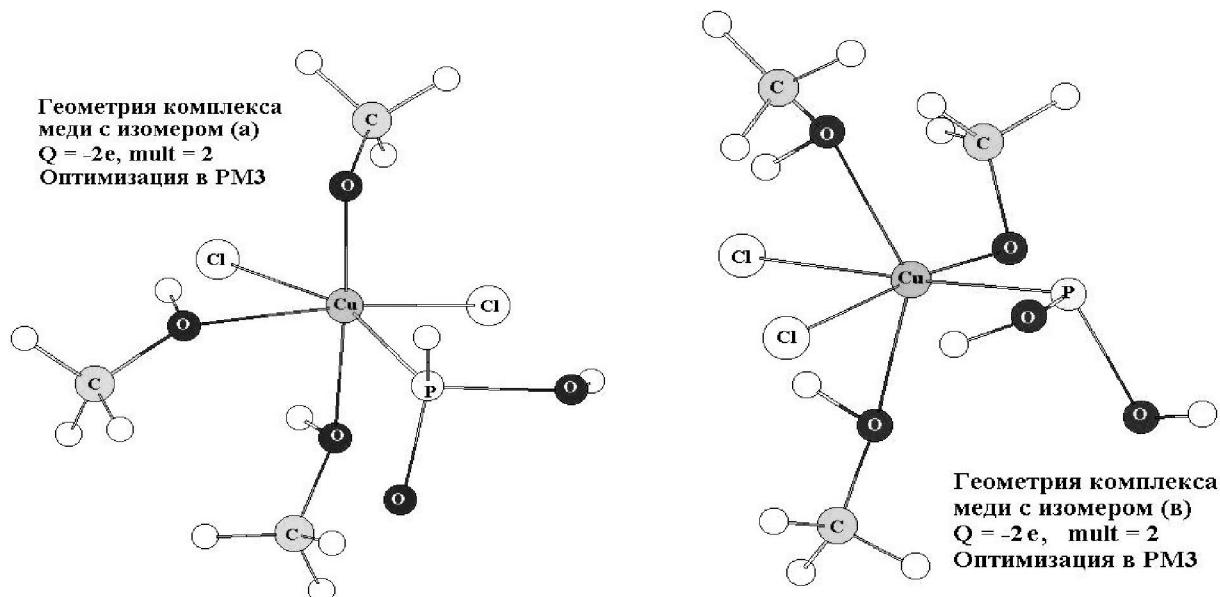


Рис. 2. Модель октаэдрических алcoxси-гипофосфитных комплексов меди (II)

спином ( $M=2$ ). Расчеты с полной оптимизацией геометрии комплексов  $[FeCl_3 \cdot H_2PO_2 \cdot CH_3O]^{2-} \cdot CH_3OH$  методом НХФ в полуэмпирическом приближении РМ3 были проведены в двух вариантах с  $M = 2, 4$ . Расчет показал, что изменение мультиплетности не приводит к качественным изменениям геометрии. Энергии состояний с мультиплетностью 4 лежат ниже энергий дублетных состояний для комплексов (а) и (в) на 48,8 ккал/моль (РМ3); 4,4 ккал/моль (6-31G\*\*) и 44,4 ккал/моль (РМ3); 33,3 ккал/моль (6-31G\*\*) соответственно. Относительные стабильности комплексов с изомерными лигандами для дублетных и квадруплетных состояний составляют  $\Delta E_{a-b} = 25,3$  (РМ3); -26,3 (6-31G\*\*) при  $M=2$  и  $\Delta E_{a-b} = 20,9$  (РМ3); 2,5 (6-31G\*\*) при  $M=4$ . Квадруплетное состояние октаэдрического комплекса железа с изомером (в) является наиболее стабильным из рассмотренных изомерных и электронных состояний.

Результаты квантовохимических расчетов относительной стабильности комплексов согласуются с литературными данными, согласно которым в неводных растворителях энергия сольватации фосфорсодержащего аниона выше энергии гидратации кислородсодержащего аниона [8–10].

Полученные данные позволили предложить маршрут окислительного Р–О сочетания гипофосфита со спиртом в координационной сфере Cu(II) и Fe(III) (рис. 3). Гипофосфит-ион в промежуточном комплексе координируется наиболее выгодным образом в форме изомера (в), позво-

ляющего алcoxиду атаковать атом фосфора без стерических препятствий.

Согласно квантовохимическим расчетам в координационной сфере Cu(II) и Fe(III) происходит перераспределение зарядов таким образом, что Р-атом гипофосфита становится наиболее положительно заряженным. На О-атоме алcoxигруппы сосредоточивается значительный отрицательный заряд. Расчеты гидроксигипофосфитных комплексов меди(II) показали, что при координации удлиняется связь Cu–Cl с 2,229 до 3,750 Å, длина связи между атомами хлора и протонами молекулы воды близка к длине водородной связи в комплексе HCl·H<sub>2</sub>O. Это указывает на то, что в координационной сфере металла может происходить разрыв связи M–Cl с образованием водородных связей H–Cl, что будет способствовать эlimинированию HCl из промежуточного комплекса.

Таким образом, квантовохимическое исследование позволяет предположить, что окислительное Р–О-сочетание алcoxи- и гипофосфит-ионов происходит в результате активации лигандов во внутренней сфере промежуточных алcoxигипофосфитных металлокомплексов и контролируется величиной зарядов на атомах О и Р. В координационной сфере создаются благоприятные условия для внутрисферной нуклеофильной атаки Р-атома гипофосфита алcoxи-ионом с образованием диалкилфосфита  $(RO)_2PHO$  и восстановленной формы металла. Маршрут окислительного Р–О-сочетания гипофосфита со спиртом в координационной сфере Cu(II) и Fe(III), предложенный на основе квантовохимических расчетов модельных промежуточных алcoxигипофосфитных комплексов, хорошо коррелирует с экспериментальными и литературными данными.

*Работа выполнена при поддержке фонда МНТЦ (проект К-1284).*

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С., Ибраимова Ж.У., Алешкова М.М., Борангазиева А.К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. № 6. С. 21-28.
- Akbayeva D.N., Vaira M.Di., Seniori Costantini S., Peruzzini M., Stoppioni P. // Dalton Trans. 2006. N 2. P. 389-395.
- Медведков В.Н. Исследование механизма восстановления кобальта (II), никеля (II) и меди (II) гипофосфит-ионом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГПИ, 1971. 22 с.
- Черногоренко В.Б., Тасыбаева Ш.Б. // Журн. прикл. хим. 1995. Т. 68, № 4. С. 529-533.

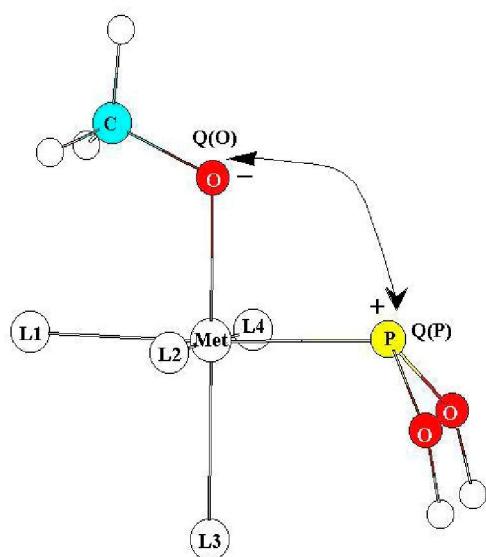


Рис. 3. Р–О-сочетание гипофосфит- и алcoxи-ионов в координационной сфере металла

5. Юделевич В.И., Соколов Л.Б., Ионин Б.И. // Усп. хим. 1980. Т. 49, № 1. С. 92-117.
6. Нифантьев Э.Е. Химия гидрофосфорильных соединений. М.: Наука, 1983. 263 с.
7. Троицкая А.Д. Проблемы координационной химии. Реакционная способность координационных соединений. М.: Наука, 1976. С. 7-19.
8. Райхард К. Растворители эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
9. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков, 1981. 152 с.
10. Jolly W. L. // Inorg. Synth. 1968. V. 11. P. 124-126.

### **Резюме**

Натрий гипофосфитінің алифатикалық спирттермен Cu(II) және Fe(III) комплекстерінің қатысуында жүретін тотығу Р–О-тіркесі реакциясының механизмін анықтау үшін фосфорлыау қышқылының дара және координацияланған молекуласы квантты химия әдісімен зерттелді. РМЗ жартылай эмпирикалық және 6-31G\*\* базиспен эмпирикалық емес болжаймен квантты химия есептеулері тәжірибе нәтижелерімен сәйкес келеді және зерттең отырган реакцияның координациялық механизмін дәлелдейді.

*Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д. В. Сокольского  
МОН РК, г. Алматы*

*Поступила 07.01.06г.*