

Rozkład gęstości elektronowej w fosforanach i fosfonianach organicznych

Adrian Mermer

Abstrakt po polsku

W pracy przedstawiono wyniki doświadczalnych badań gęstości elektronowych fosforanów i fosfonianów organicznych: bis(wodorometylofosfonianu) wapnia i wodorometylofosfonianu litu, monopotasowej soli kwasu fosfoglikolowego, wodorofosfoglikolanu diamonu, diwodorofosfoenolopirogronianu amonu i dwuwodnego bis(diwodorofosfoenolopirogronianu) wapnia. Towarzyszyły temu obliczenia ich natury elektronowej przy pomocy metody DFT. Przeprowadzone na tej podstawie analizy topologiczne wykazały, że wiązania P–O posiadają charakter oddziaływań pośrednich w sensie Badera-Esséna, kowalencyjnych w sensie Cremera i Kraki i transit closed-shell w sensie Espinosa *et al.*, co przejawiało się jako wysokie wartości gęstości elektronowej i jej laplasjanu w punkcie krytycznym wiązania, czemu wtórowały ujemne energie całkowite w tym punkcie. Stwierdzono i przebadano także występowanie różnic pomiędzy topologią eksperymentalną a teoretyczną, które przejawiały się szczególnie w obszarze wiązań P–O i C–O. Na podstawie zebranych danych wyznaczono również zależności tych parametrów topologicznych w funkcji długości wiązań P–O. Ukazały one, że pomimo narastania znaczenia efektów wymiennych dla gęstości elektronowej w obszarze międzyjądrowym, wraz ze skracaniem się tych wiązań, doznaje ona coraz większej stabilizacji, koncentracji i akumulacji. Analiza wyników teoretycznych ujawniła, że w grupie fosforanowej i fosfonianowej operują silne mechanizmy delokalizacji, ujawniające się w analizie NBO jako negatywne hiperkoniugacje ze strony atomów tlenu. Najsilniejszymi donorami były pod tym względem orbitale wolnych par elektronowych o charakterze *p*, zlokalizowane na terminalnych atomach tlenu, zaś akceptorami – antywiązące orbitale typu σ wiązań P–O tworzonych z mostkującymi atomami tlenu, tj. estrowym i hydroksylowym. Podjęto się również analizy genezy entalpii swobodnej hydrolizy fosforanów organicznych, która ujawniła kluczowe znaczenie orbitali znajdujących się w obrębie mostkującego fragmentu P–O–C; w szczególności orbitali typu σ tworzących go wiązań i transwersalnej wolnej pary elektronowej estrowego atomu tlenu. Skala jej zaangażowania w delokalizację z orbitalami akceptorowymi reszty organicznej przesądzała o wielkości efektu energetycznego reakcji hydrolizy. Ponadto, w przestrzeniach zawartych między geminalnymi wiązaniami P–O stwierdzono występowanie domen o niskich wartościach RDG i DORI. Omówiono ich potencjalny związek z mechanizmami delokalizacji operującymi w obrębie grupy fosforanowej(V) i ich możliwą genezę.