

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

*На правах рукописи*

Исмагилова Резеда Рафисовна

КОНФОРМАЦИИ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ  
СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА  
СО СВЯЗЯМИ P=X (X = O, S, Se) И ГИПЕРВАЛЕНТНЫХ  
КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Верещагина Яна Александровна

Казань – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 Конформационный анализ соединений четырёхкоординированного P(V) со связями P=O и P=S.....	12
1.1 Полярность и строение фосфорил- и тиофосфорилзамещенных енаминокетонов.....	13
1.2 Полярность и строение P(X)-модифицированных (X = O, S) <i>N</i> -арилкарбомоилметилфосфиноксидов и сульфидов .....	19
ГЛАВА 2 Производные селенофосфиновой и диселенофосфиновой кислот: конформации и механизмы реакций.....	30
2.1 Строение и полярность производных бис(2-фенилэтил)селенофосфиновой кислоты.....	31
2.2 Полярность и конформационный анализ <i>Se</i> -эфиров диселенофосфиновых кислот в растворе.....	43
2.3 Механизм присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам.....	59
ГЛАВА 3 Механизм реакций соединений гипервалентных кремния и германия с нуклеофильными реагентами.....	69
3.1 Механизм реакций гидролиза 1-замещенных силатранов и герматранов, 2,2-дизамещенных силоканов и гермоканов, 1,1,1-тризамещенных гипосилатранов и гипогерматранов.....	70
3.1.1 Реакции гидролиза 1-замещенных силатранов и герматранов.....	74
3.1.2 Реакции гидролиза 2,2-дизамещенных силоканов и гермоканов.....	79
3.1.3 Механизм реакции гидролиза 1,1,1-тризамещенных гипосилатранов и гипогерматранов.....	84

3.2 Реакции 1-замещенных атранов, 2.2-дизамещенных оканов и 1,1,1-тризамещенных гипоатранов с метанолом.....	91
3.3 Реакции атранов, оканов и гипоатранов с этиловым спиртом.....	106
ГЛАВА 4 Экспериментальная часть. ....	117
4.1 Метод дипольных моментов.....	118
4.2 Спектроскопические методы анализа.....	121
4.3 Теоретические расчеты.....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	126
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	148
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	154

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В последнее время химическая наука совершила огромный рывок вперед, возникли новые направления ее развития, однако по-прежнему актуальными остаются разделы физической и теоретической элементоорганической химии, связанные с установлением пространственной и электронной структуры молекул. Химические и физические свойства веществ, их физиологическая и биологическая активность, реакционная способность, а также межмолекулярные и внутримолекулярные электронные взаимодействия напрямую зависят от особенностей пространственного строения. Исследование взаимосвязи строения и реакционной способности элементоорганических соединений (ЭОС) и установление механизмов реакций с их участием являются **актуальной** научной проблемой.

Интерес к соединениям четырехкоординированного фосфора, среди которых фосфорил- и тиофосфорилфункционализованные енаминокетоны и ацетамида, производные селено- и диселенофосфиновой кислот, вторичные фосфинхалькогениды, обусловлен их применением в качестве перспективных лигандов для металлокомплексных катализаторов, предшественников фармацевтических соединений, строительных блоков в элементоорганическом синтезе. Внутриккомплексные соединения триэтанолamina – сил- и герматраны и их бициклические аналоги – оканы и моноциклические – гипоатраны обладают уникальными физическими и химическими свойствами, а также разнообразной биологической активностью; атраны нашли применение в качестве важных полифункциональных реагентов, катализаторов в процессах получения полиуретанов.

Сочетание физических методов (дипольные моменты, ИК спектроскопия) с квантово-химическими расчетами обеспечивает комплексный подход к исследованию строения элементоорганических соединений с несколькими осями внутреннего вращения в растворе и способствует изучению реакционной способности этих соединений.

Несмотря на довольно продолжительную историю исследования строения элементоорганических соединений, вопросы, касающиеся конформационного анализа, внутримолекулярных взаимодействий и особенно механизмов реакций новых и (или) малоизученных классов ЭОС, в том числе фосфорил-, тиофосфорил- и селенофосфорилорганических соединений и атрановых систем не теряют **актуальности**, чему во многом способствует развитие методов квантовой химии. Получение фундаментальных данных по экспериментальной полярности элементоорганических соединений в растворе способствует установлению их строения и реакционной способности. Теоретическое обоснование имеющихся экспериментальных данных о конформациях ЭОС остается актуальной задачей для изучения их координирующих свойств и объяснения механизмов реакций с их участием.

**Степень разработанности темы исследования.** В современной научной литературе преобладают работы, в которых устанавливаются структуры молекул и определяется конформационный состав ЭОС с помощью различных методов спектроскопии или рентгеноструктурного анализа, иногда используются методы квантовой химии.

Зачастую отсутствует описание полной конформационной картины для различных рядов соединений, и не применяются комплексные подходы для исследования пространственного строения и реакционной способности веществ. Теоретические исследования конформаций ЭОС, особенно в растворе, и механизмов реакций с их участием представлены немногочисленными примерами. Данные факты обуславливают необходимость и важность комплексного исследования пространственного и электронного строения ЭОС со многими осями внутреннего вращения в растворе и последующего изучения механизмов реакций с их участием.

**Целью работы** являются определение полярности, экспериментальный и теоретический конформационный анализ не изученных ранее соединений четырехкоординированного фосфора; установление механизмов реакций

соединений пентавалентного четырехкоординированного фосфора, гипервалентных кремний- и германийорганических соединений с нуклеофильными реагентами.

Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие **задачи**:

1. Определение полярности, теоретический и экспериментальный конформационный анализ не исследованных ранее соединений четырехкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se - функционализированных енаминокетонов, замещенных ацетамидов, производных селенофосфиновой и диселенофосфиновой кислот.
2. Теоретическое исследование механизма реакций присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам.
3. Теоретическое исследование реакций замещенных силатранов и герматранов и их квази- и гипоаналогов с водой и спиртами (метанолом и этанолом).

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

– **впервые** определены полярность и строение в растворе не исследованных ранее функционализированных енаминокетонов. Установлено, что 3-((2-((дифенилфосфорил)метил)фенил)амино)-1-фенилпроп-2-ен-1-он существует в виде предпочтительного *Z*-изомера; для 3-((2-(дифенилфосфорил)фенил)амино)-1-фенилпроп-2-ен-1-она и 3-((2-(дифенилфосфоротиоил)фенил)амино)-1-фенилпроп-2-ен-1-она реализуется конформационное равновесие с преобладанием *E*-форм. Предпочтительные изомеры стабилизированы внутримолекулярными водородными связями.

- **впервые** определена полярность и проведен конформационный анализ замещенных ацетамидов – 2-(дифенилтиофосфорил)-*N*-(2-((дифенилфосфорил)метил)фенил)ацетамида, 2-(дифенилтиофосфорил)-*N*-(2-((дифенилтиофосфорил)метил)фенил)ацетамида, *N*-(2-((дифенилтиофосфорил)метил)фенил)-2-(дифенилфосфорил)ацетамида и *N,N'*-(1,2-фенилен)бис(2-(дифенилфосфорил)ацетамида). Установлено их существование в растворе в конформационном равновесии нескольких форм, стабилизированных благодаря внутримолекулярным связям

$P=X\cdots H-N$  ( $X = O, S$ ),  $P=O\cdots H-C_{sp^3}$  и  $C=O\cdots H-C_{Ph}$  и дополнительно за счет  $p, \pi$ -сопряжения в конформерах с нулевой  $\Delta E$ .

– **впервые** определена полярность в растворе *O*-фенилдифенилэтилфосфиноселеноата, *O*-(нафтален-1-ил)дифенилэтилфосфиноселеноата, *S*-этилдифенилэтилфосфиноселеноата, *S*-фенилдифенилэтилфосфиноселеноата и амида *P, P*-дифенилэтил-*N*-фенилфосфиновой кислоты. В результате конформационного анализа установлено их существование в виде конформационного равновесия незаслоненных *гош*- и *транс*-форм с пропеллерным расположением заместителей относительно связи  $P=Se$ ; заслоненная *цис*-ориентация тиоэтильного заместителя в фосфиноселенотиоате обусловлена внутримолекулярным взаимодействием  $Se\cdots H$ .

– **впервые** определена полярность *Se*-эфиров диселенофосфиновых кислот и осуществлен их конформационный анализ. В растворе эти диорганодиселенофосфинаты существуют в виде конформационного равновесия нескольких форм с заторможенными *гош*- и *транс*- или заслоненной *цис*-ориентациями заместителей относительно связи  $P=Se$ . Наличие заслоненных *цис*-конформаций объясняется образованием внутримолекулярных связей  $H\cdots Se$  с участием атома водорода *Se*-алкильных(бензильных) или фенильных заместителей у атома фосфора и атомом селена  $P=Se$  группы.

– установлен механизм реакций присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов с алкильными, фенильными и фенилалкильными заместителями к винилпентил- и винилгексилселенидам. Согласно расчетам методом DFT B3PW91/6-31G(d) эти реакции протекают против правила Марковникова по молекулярному механизму через энергетически выгодное восьмичленное переходное состояние и приводят к образованию третичных фосфинхалькогенидов. Вторичные фосфинселениды более реакционноспособны по сравнению с соответствующими фосфинсульфидами.

– **впервые** проведен конформационный анализ и установлено строение в растворе замещенных силатранов и герматранов, а также их квази- и гипоаналогов, которые представляют собой классические атрановые системы, где атом Si или Ge

имеет структуру уплощенного тетраэдра, заместитель при нем занимает аксиальное положение, азотсодержащие фрагменты также уплощены.

– **впервые** теоретически исследованы реакции присоединения воды, метанола, этанола к замещенным силатранам, герматранам, их квази- и гипоаналогам. Найдено, что реакции протекают по одному механизму в одну стадию с образованием предреакционных комплексов, далее трансформирующихся в переходные состояния, которые при дальнейшем разрыве одной из связей Si(Ge)–O ведут к образованию продуктов реакций. Установлена существенная роль энтальпийной составляющей в этих реакциях; найдено, что с уменьшением электроотрицательности заместителей атрановых структур возрастает величина энтальпии активации.

**Теоретическая и практическая значимость.** Исследование пространственной и электронной структуры элементоорганических соединений представляет теоретический и практический интерес, поскольку способствует выяснению механизмов реакций дальнейшего комплексообразования с их участием. Производные изученных соединений используются в качестве разнообразных эффективных лигандов в комплексообразовании различного и многоцелевого назначения. Основные результаты и выводы, содержащиеся в работе, могут быть использованы химиками-синтетиками при создании лигандов для дизайна металлокомплексных структур. Полученные данные вносят существенный вклад в развитие общей теории конформационного анализа элементоорганических соединений, а найденные значения дипольных моментов новых соединений дополняют базу данных по полярности молекул.

**Методология и методы исследования.** Для выполнения диссертационной работы использовался комплекс физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химические расчеты (метод теории дифференциала плотности B3PW91 с использованием различных базисов).

**Положения, выносимые на защиту.**

– Результаты экспериментального и теоретического конформационного анализа фосфор-, кремний- и германийорганических соединений: полярность и

конформации исследованных объектов, а также энергетические и геометрические параметры реализующихся конформеров.

– Результаты исследования механизма реакций присоединения вторичных фосфинхалькогенидов методом DFT B3PW91/6-31G(d): возможные пути протекания реакций, данные об энергиях активации элементарных стадий, пространственной структуре реагентов, переходных состояний и продуктов.

– Теоретические данные по установлению механизма реакций взаимодействия соединений гипервалентных кремния и германия с молекулами воды, метанола и этанола методом DFT B3PW91/6-311++G(df,p): возможные пути протекания реакций, данные об энергиях активации элементарных стадий, пространственной структуре реагентов, переходных состояний и продуктов.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность представленных в работе научных результатов подтверждается сопоставлением и непротиворечивым согласием всех данных, полученных комплексом экспериментальных физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химическими расчетами.

**Апробация результатов.** Полученные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на IX Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2015» (Санкт-Петербург, 2015 г.), I Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, 2015 г.), 21 и 22 Международных конференциях по химии фосфора (Казань, 2016 г.; Будапешт, Венгрия, 2018 г.), 254 Национальном собрании Американского химического общества (Вашингтон, США, 2017 г.), XX Молодежной школе-конференции по органической химии (Казань, 2017 г.), Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2017» (Москва, 2017 г.), VIII научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы" (Казань, 2017 г.), I Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова (Казань, 2018 г.), 3 Международной школе-семинаре «От эмпирической к предсказательной

химии» (Казань, 2018 г.), Международном Марковниковском конгрессе по органической химии (Москва-Казань, 2019 г.), V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов (Санкт-Петербург, 2019 г.), XXI Менделеевском конгрессе по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 статей в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ, и тезисы 15 докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 157 страницах машинописного текста, включает 32 рисунка, 16 схем и 32 таблицы. Список литературы содержит 173 наименований. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и двух приложений А и Б, в которых приведены, соответственно, список исследованных соединений и графики зависимостей диэлектрической проницаемости и квадрата показателя преломления раствора от массовой доли вещества для некоторых исследованных соединений.

В первой главе представлены данные по определению полярности и конформационному анализу соединений  $P(V)$ , содержащих связи  $P=O$  и  $P=S$ : (тио)фосфорилированных енаминокетонов и дифенил(тио)фосфорил-функционализированных ацетамидов. Вторая глава посвящена определению полярности, конформационному анализу и теоретическому исследованию механизмов реакций фосфорорганических соединений со связями  $P=Se$  с нуклеофильными реагентами. Установление строения и механизмов реакций сил(герм)атранов, сил(герм)оканов и гипосил(герм)атранов с нуклеофильными реагентами – водой, метанолом и этанолом, данные геометрических и термодинамических параметров этих реакций приведены в третьей главе. В четвертой главе представлена экспериментальная часть диссертационной работы.

**Личный вклад автора.** Автор принимал непосредственное участие в постановке целей и задач, анализе и обобщении полученных результатов

исследования, формулировке выводов, написании статей и тезисов докладов. Вся экспериментальная работа, представленная в диссертации, выполнена автором лично или при его непосредственном участии. Квантово-химические расчеты проведены автором и частично совместно с к.х.н. Чачковым Д.В.

**Диссертационная работа выполнена** на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00067-а, 16-03-00100-а) и частично за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

**Автор выражает благодарность** своему научному руководителю д.х.н., профессору Верещагиной Я.А. и д.х.н. Ишмаевой Э.А. за ценные советы и помощь при выполнении и написании диссертационной работы. Автор глубоко признателен к.х.н. Чачкову Д.В. за внимательное отношение и помощь при проведении квантово-химических исследований, обсуждении и интерпретации полученных данных. Автор благодарит к.х.н. Артюшина О.И., к.х.н. Шарову Е.В. (Москва, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН), академика РАН Трофимова Б.А., профессора Гусарову Н.К., д.х.н. Малышеву С.Ф. (Иркутск, ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН) за предоставленные для исследования соединения; к.ф.-м.н. Климовицкого А.Е. (Казань, КФУ) за регистрацию ИК спектров; аспиранта Кузнецову А.А. и Веденееву Е.А. за участие в эксперименте. Автор глубоко признателен коллективу кафедры физической химии за содействие в выполнении работы.

## ГЛАВА 1

### Конформационный анализ соединений четырехкоординированного P(V) со связями P=O и P=S

Фосфорорганические соединения P(V), в частности, замещенные фосфиноксиды и фосфинсульфиды, находят широкое применение в координационной химии в качестве эффективных лигандных систем. Фосфорсодержащие комплексы активно применяются как экстрагенты для извлечения редкоземельных элементов из кислотных радиоактивных отходов [1, 2]. Еще с середины прошлого века большое внимание уделялось поиску лигандов среди соединений трехвалентного фосфора. Как выяснилось позже, комплексы металлов на основе четырехкоординированного пятивалентного фосфора более устойчивы к окислению, что делает актуальным поиск подобных соединений. Лиганды на основе функционализированных фосфиноксидов и фосфинсульфидов несут в себе сразу несколько донорных центров, что позволяет направленно модифицировать структуры получаемых комплексов. В лаборатории фосфорорганических соединений Института элементарных соединений имени А.Н. Несмеянова РАН используется эффективный подход для создания тридентатных фосфор(V)содержащих лигандов из легкодоступных (тио)фосфорилированных анилинов. Синтез таких лигандов проводился по модульному принципу сборки полифункциональных фосфорорганических лигандов с разнообразными донорными группами на основе ароматических анилинов (схема 1), что привело к появлению дополнительной координирующей амидной группы [1].

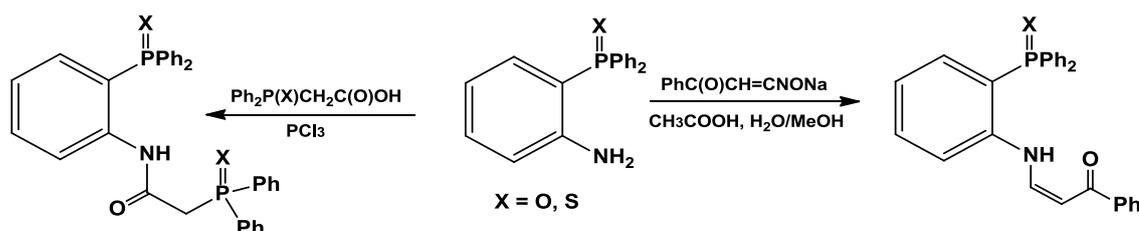


Схема 1 – Синтез тридентатных фосфор(V)содержащих лигандов на основе (тио)фосфорилированных анилинов

## 1.1 Полярность и строение фосфорил- и тиофосфорилзамещенных енаминокетонов

Функционализированные енаминокетоны являются известными представителями класса хелатирующих *N,O*-лигандов. Енаминокетонатные комплексы редкоземельных металлов широко используются в создании лазерных систем, волоконно-оптических материалов, органических люминесцентных диодов [3-5]. Р(X)-функционализированные енаминокетоны ( $X = O, S$ ) представляют собой моноанионные тридентатные лиганды, наделяющие комплексы такими свойствами, как устойчивость к атмосферному воздействию, растворимость в органических растворителях, летучесть.

Первичные и вторичные ациклические енаминокетоны могут претерпевать перегруппировки, давая гидроксииминную (*a*), кетоаминную (*б*) и кетоиминную (*в*) таутомерные формы [6] (схема 2).

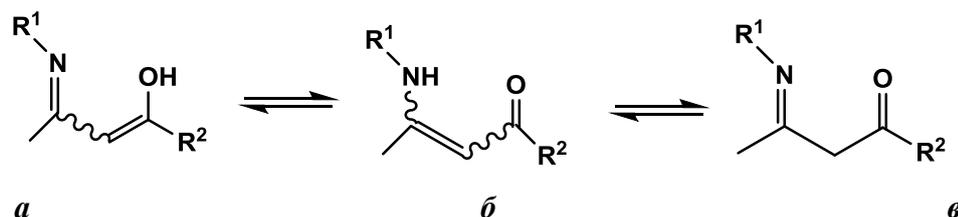


Схема 2 – Возможные перегруппировки первичных и вторичных ациклических енаминокетонов [6]

Большинство производных подобных енаминокетонов по результатам данных РСА, ИК, УФ и ЯМР спектроскопии существуют в виде кетоаминной формы [6, 7]. Кроме того, для этих соединений характерна *E,Z*-изомерия относительно двойной углерод-углеродной связи (схема 3).

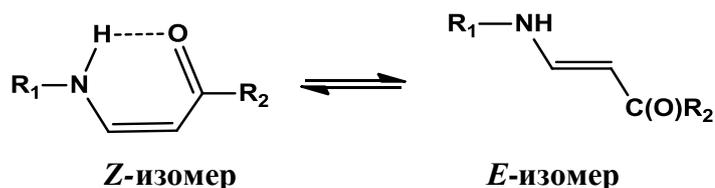


Схема 3 – Возможные изомеры ациклических енаминокетонов



относительно кратной связи C=C). По данным теоретических расчетов, предпочтение следует отдать *E*- и *Z*-изомерам **1-3**, приведенным на рис. 1.

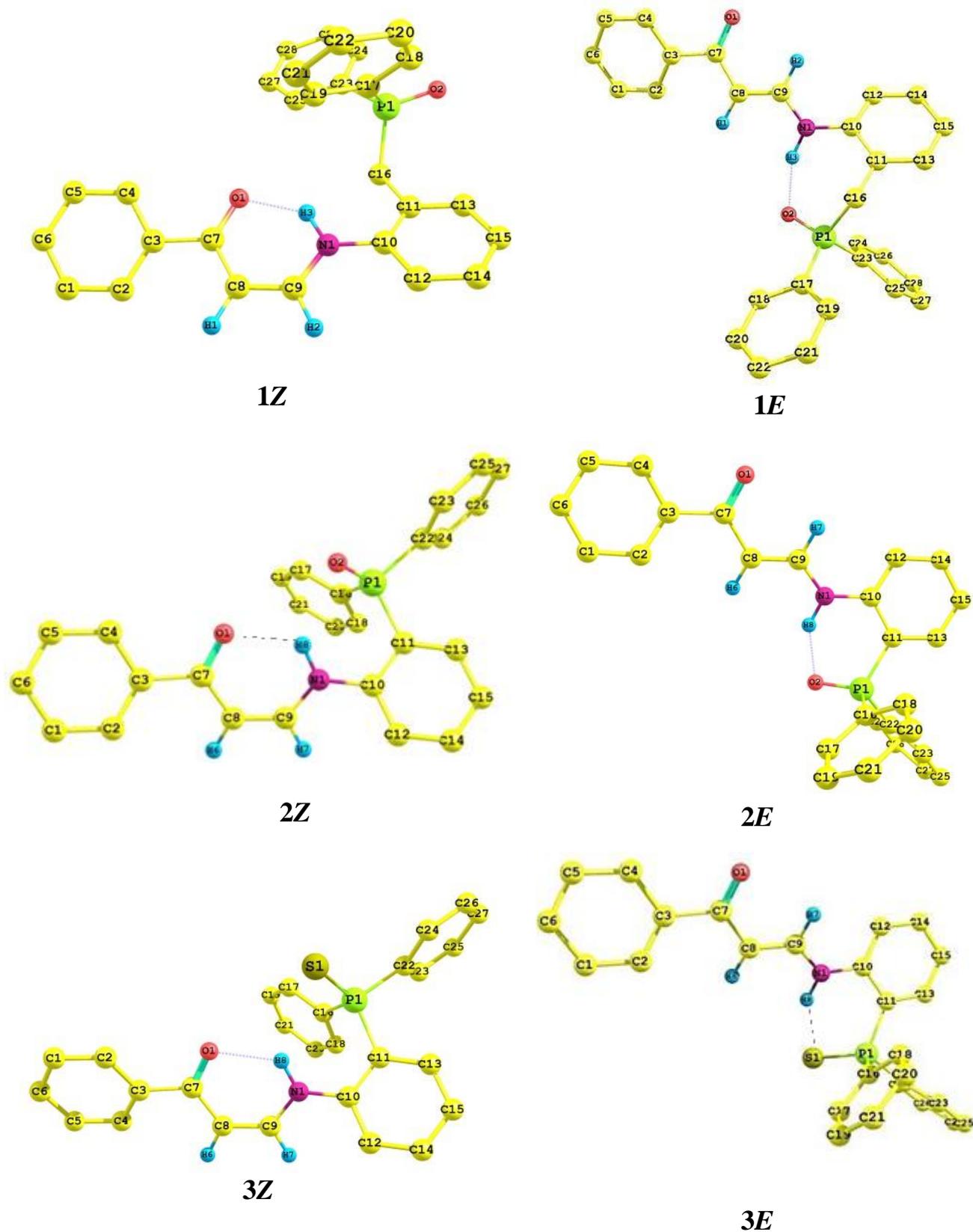


Рисунок 1 – *E*- и *Z*-изомеры соединений **1-3** по данным DFT расчетов (приведены геометрические параметры водородных связей).

Во всех изомерах **1-3** бензоильный заместитель, карбонильная группа, этиленовый фрагмент и аминогруппа лежат в одной плоскости, группа P=X (X = O, S) и фенильные заместители *цис*-ориентированы [8-10]. Такое же пространственное расположение групп и связей относительно друг друга зарегистрировано для соединения **2** в кристалле с помощью метода рентгеноструктурного анализа (рис. 2) [6].

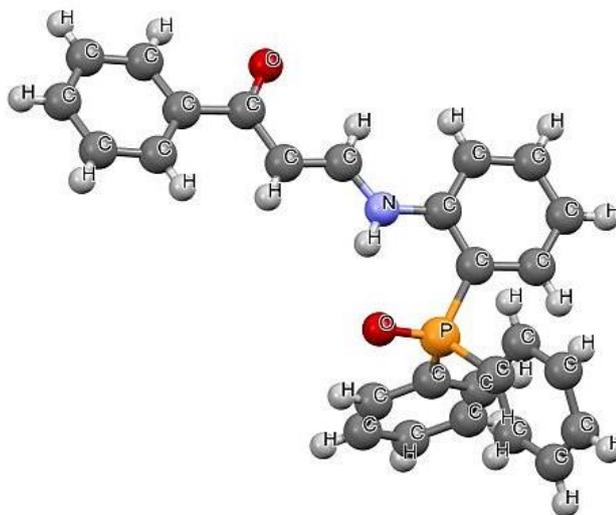


Рисунок 2 – Молекулярная структура енаминокетона **2** в кристалле [6]

По данным квантово-химических расчетов в соединениях **1-3** реализуются внутримолекулярные водородные связывания с участием карбонильной, (тио)фосфорильной и аминогрупп (рис. 1), что способствует дополнительной стабилизации предпочтительных конформеров [8, 9]. Геометрические данные свидетельствуют об их средней силе: **1Z** C=O $\cdots$ H–N 1.81 Å, угол NHO 136°; **1E** P=O $\cdots$ H–N 1.84 Å, угол NHO 159°; **2Z** C=O $\cdots$ H–N 2.00 Å, угол NHO 125°, P=O $\cdots$ H–N 2.26 Å, угол NHO 130°; **2E** P=O $\cdots$ H–N 1.86 Å, угол NHO 147°; **3Z** C=O $\cdots$ H–N 1.98 Å, угол NHO 126°; **3E** P=S $\cdots$ H–N 2.36 Å, угол NHO 149°. При этом в *транс*-изомерах водородная связь образуется между атомом кислорода фосфорильной группы (соединения **1** и **2**) или атомом серы тиофосфорильной группы (соединение **3**) и атомом водорода аминогруппы, что приводит к формированию шести- и семичленных гетероциклов. В **1Z** и **3Z** изомерах образуются водородные связи с участием карбонильной и аминогрупп, тогда как в **2Z**-изомере наблюдается

внутримолекулярная бифуркационная водородная связь с участием фосфорильной, карбонильной и аминогрупп (рис. 1).

В табл. 2 приведены относительные энергии, теоретические, вычисленные по векторно-аддитивной схеме дипольные моменты энергетически наиболее выгодных *E*- и *Z*-изомеров исследованных енаминокетонов. Содержание других конформеров в смеси минимально, они проигрывают в энергии выгодным формам более чем на 9 кДж·моль<sup>-1</sup> [8, 9].

Таблица 2 – Относительные энергии, теоретические и вычисленные по векторно-аддитивной схеме дипольные моменты предпочтительных конформеров и экспериментальные дипольные моменты соединений **1-3**

Конформер	$\Delta E$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$\mu_{\text{эксп}}$ , Д
<b>1Z</b>	0.0	4.70	6.73	6.07
<b>1E</b>	2.5	9.02	3.36	
<b>2Z</b>	7.8	5.28	6.87	6.82
<b>2E</b>	0.0	6.91	3.72	
<b>3Z</b>	4.7	5.89	7.65	6.08
<b>3E</b>	0.0	6.18	3.52	

При расчете дипольных моментов по векторно-аддитивной схеме (в.-а.с.) были использованы геометрические параметры, полученные из квантово-химических расчетов, а также следующие моменты связей и групп, полученные из экспериментальных данных:  $m(\text{P}=\text{O}) = 2.94$  Д (вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\text{O}$  [11]),  $m(\text{P}=\text{S}) = 3.29$  Д (вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\text{S}$  [11]),  $m(\text{C}_{\text{sp}^3}\rightarrow\text{P}) = 0.83$  Д [11],  $m(\text{Ph}\rightarrow\text{P}) = 1.09$  Д [12],  $m(\text{Ph}\rightarrow\text{C}_{\text{sp}^2}) = 0.70$  Д (вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  стирола [13]),  $m(\text{C}=\text{O}) = 1.94$  Д [12],  $m(\text{H}\rightarrow\text{N}) = 1.31$  Д (вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{NH}_3$  [13]),  $m(\text{C}_{\text{Ph}}\rightarrow\text{N}) = 2.12$  Д (вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  [13]),  $m(\text{H}\rightarrow\text{C}_{\text{sp}^3}) = 0.28$  Д [14],  $m(\text{H}\rightarrow\text{C}_{\text{sp}^2}) = 0.70$  Д [14].

Сопоставление величин экспериментальных и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов (табл. 2) показало, что в енаминокетоне **1**

реализуется конформационное равновесие *E*- и *Z*-форм в соотношении 75% и 25% соответственно. Процентное содержание каждой из форм определено исходя из экспериментальных и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов и согласуется с данными теоретических расчетов – **1Z**-форма обладает нулевой относительной энергией. Напротив, для соединений **2** и **3** предпочтительными являются *E*-изомеры (более 60-65%), обладающие нулевыми относительными энергиями согласно квантово-химическим расчетам. Об этом же свидетельствуют данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  соединений **2** и **3** [6].

Для енаминокетонов **1-3** был проведен анализ ИК спектров, полученных в разных агрегатных состояниях образца (рис. 3).

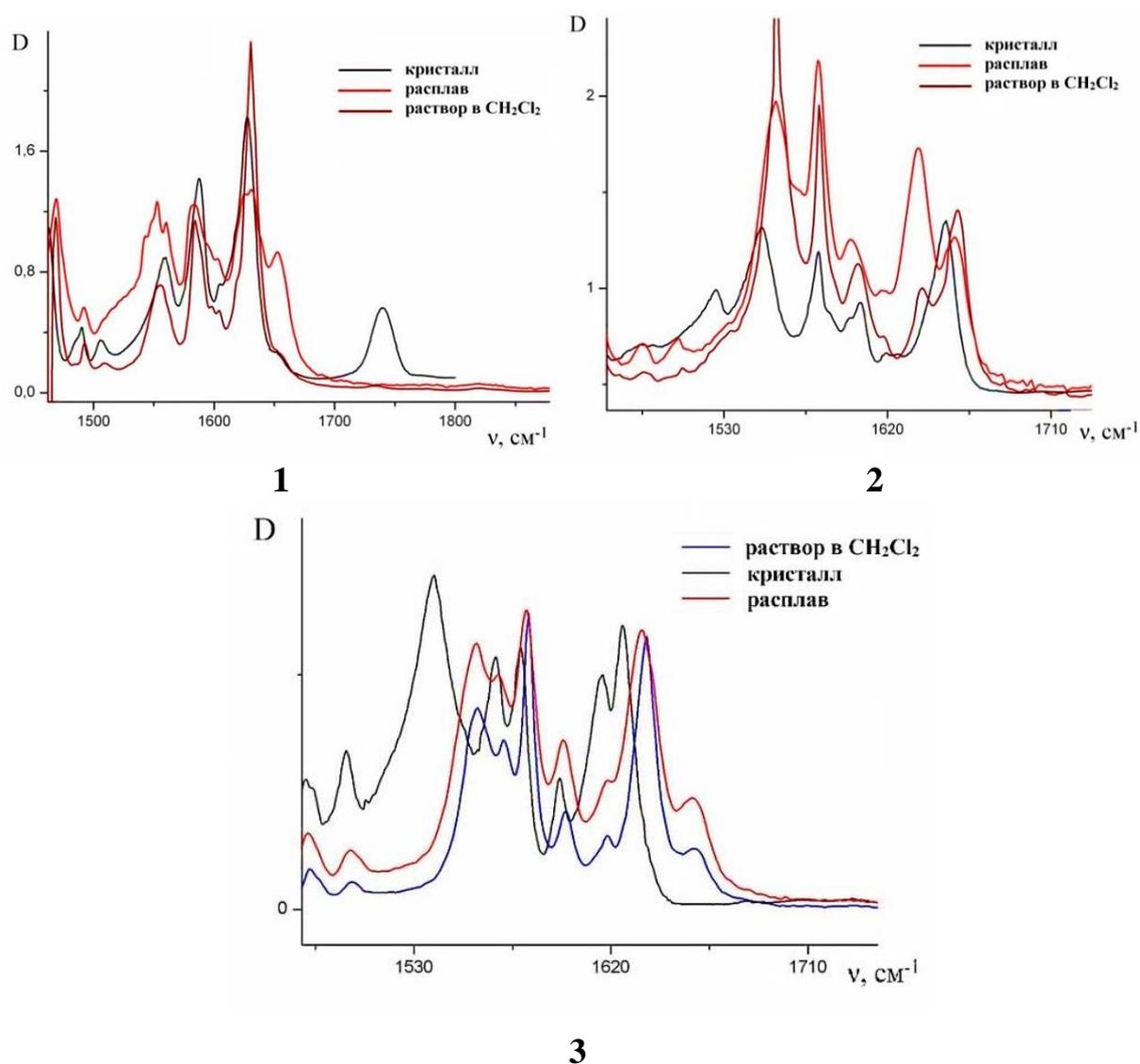


Рисунок 3 – ИК спектры соединений **1-3**, полученные в кристаллическом, расплавленном состояниях образца и растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Сопоставление данных ИК спектроскопии кристаллических и жидких (расплавов) образцов, а также их растворов различной концентрации, свидетельствуют о том, что в жидком состоянии и растворах соединения **2** и **3** существуют в виде смеси изомеров, а в соединении **1** предпочтителен один *Z*-изомер. «Вымораживание» или изменение числа полос при переходе от жидкости к твердому образцу наблюдается в соединениях **2** и **3** в области колебания карбонильной группы – 1638 и 1658 см<sup>-1</sup> соответственно (рис. 3). По данным теоретических расчетов частоты колебаний С=О группы для этих соединений также отличаются и составляют 1704 и 1726 см<sup>-1</sup> для **2Z** и **2E** и 1701 и 1726 см<sup>-1</sup> для **3Z** и **3E** изомеров соответственно. Помимо этого, в теоретических спектрах этих енаминокетонов отличаются частоты колебаний для фосфорильной или тиофосфорильной и -NH-групп в *E*- и *Z*-изомерах. Для соединения **1** «вымораживания» не наблюдается, что подтверждает его существование преимущественно в виде одного изомера. Полученные результаты подтверждают данные работы [6].

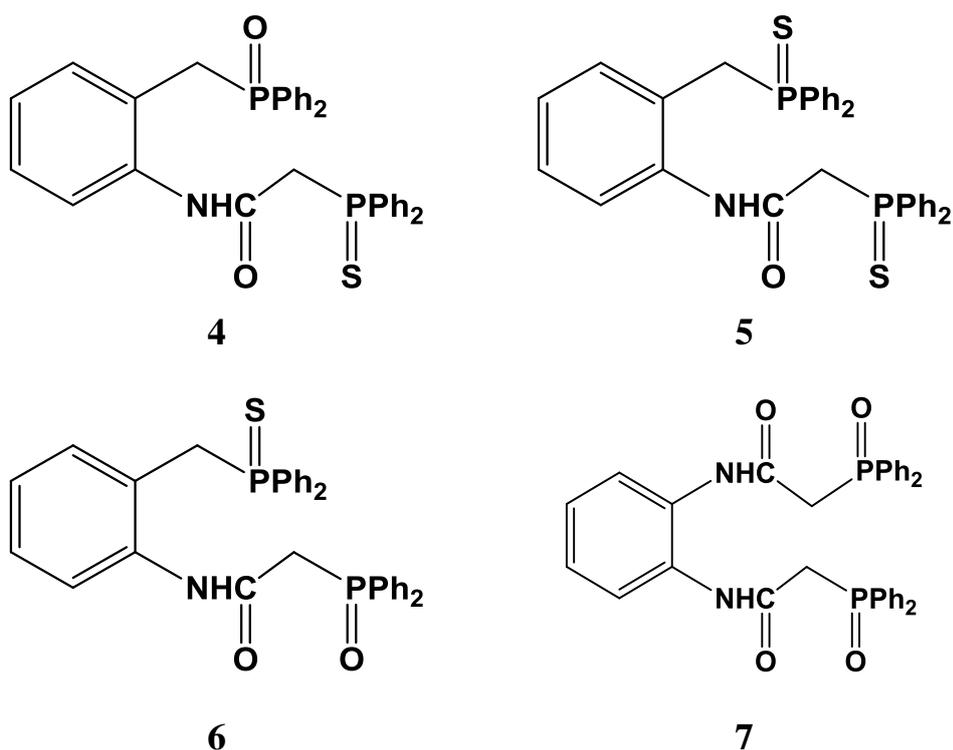
Таким образом, установлено, что в растворе енаминокетон **1** существует в виде одного предпочтительного *Z*-изомера, стабилизированного внутримолекулярной водородной связью С=О··Н–N. Для енаминокетонов **2** и **3** реализуется конформационное равновесие с преобладанием *E*-изомеров с водородными связываниями Р=X··Н–N (X = O, S).

## 1.2 Полярность и строение Р(X)-модифицированных (X = O, S) *N*-арилкарбомоилметилфосфиноксидов и сульфидов

Комплексы на основе Р(X)-модифицированных (X = O, S) ацетамидов – *N*-арилкарбомоилметилфосфинхалькогенидов применяют для извлечения редкоземельных металлов из жидких радиоактивных отходов. Подобные лиганды используются в гомогенном катализе при получении различных комплексов [15, 16].

Как правило, производные карбамоилметилфосфинхалькогенидов представляют собой нейтральные бидентатные лиганды, которые образуют комплексы с координацией металла между атомами кислорода амидной и фосфорильной групп [15]. Введение в их структуры дополнительных донорных групп – дифенилфосфиноксидных и -фосфинсульфидных фрагментов – приводит к образованию тридентатных комплексов пинцера типа [16].

Нами определена полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ 2-(дифенилтиофосфорил)-*N*-(2-((дифенилфосфорил)метил)фенил)ацетамида **4**, 2-(дифенилтиофосфорил)-*N*-(2-((дифенилтиофосфорил)метил)фенил)ацетамида **5**, *N*-(2-((дифенилтиофосфорил)метил)фенил)-2-(дифенилфосфорил)ацетамида **6** и *N,N'*-(1,2-фенилен)-бис(2-(дифенилфосфорил)ацетамида **7** методами дипольных моментов и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p).



Исследованные соединения являются высокополярными (табл. 3), что обусловлено наличием в их молекулах фосфорильных, тиофосфорильных, карбонильных и аминных полярных групп.

Таблица 3 – Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты (бензол) соединений **4-7**

Соединение	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор.}, \text{ см}^3$	$\mu_{эксп}, \text{ Д}$
<b>4</b>	10.828	0.487	1100.844	7.30
<b>5</b>	7.016	0.386	705.694	5.84
<b>6</b>	8.525	0.512	876.968	6.52
<b>7</b>	11.953	0.558	1100.842	7.30

Для каждого из соединений **4-7** были найдены энергетически предпочтительные конформеры (с  $\Delta E$  не более  $10 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), рассчитаны их энергетические характеристики и величины теоретических дипольных моментов. Количественное соотношение конформеров в растворе соединений вычисляли, используя величины константы равновесия (см. Главу 4), которые определяли из уравнения Гиббса (табл. 4).

Таблица 4 – Относительные энергии, энергии Гиббса (кДж·моль<sup>-1</sup>), теоретические, вычисленные по векторно-аддитивной схеме дипольные моменты и процентное содержание конформеров, экспериментальные дипольные моменты (бензол) соединений **4-7**

Конформер	$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}, \text{Д}$	$\mu_{\text{выч}}, \text{Д}$	$\mu_{\text{эксп}}, \text{Д}$	$n, \%$
<b>4а</b>	0.0	0.0	5.12	5.96	7.30	42
<b>4б</b>	0.8	1.2	7.14	6.99		25
<b>4в</b>	2.6	1.3	7.37	6.43		25
<b>4г</b>	5.9	4.2	8.84	10.37		8
<b>5а</b>	0.0	0.0	7.08	5.75	5.84	68
<b>5б</b>	5.5	3.1	6.07	4.93		20
<b>5в</b>	3.0	8.4	6.08	5.00		2
<b>5г</b>	6.7	6.3	6.43	5.31		5
<b>5д</b>	8.4	6.6	6.66	5.89		5
<b>6а</b>	0.0	0.0	6.27	5.57	6.52	60
<b>6б</b>	3.2	3.4	6.53	7.26		15
<b>6в</b>	4.4	4.0	6.69	5.53		12
<b>6г</b>	7.7	6.8	9.70	10.40		4
<b>6д</b>	9.1	4.7	5.56	3.82		9
<b>7а</b>	0.0	4.5	6.37	8.58	7.30	10
<b>7б</b>	4.3	0.0	3.16	5.81		65
<b>7в</b>	7.1	3.9	4.99	4.48		13
<b>7г</b>	8.4	7.0	7.94	5.97		4
<b>7д</b>	9.9	5.1	7.27	5.41		8

Согласно теоретическим расчетам, в соединении **4** реализуется конформационное равновесие форм **4а-4г** (рис. 4), с преобладанием **4а** (42%, табл. 4). Остальные возможные конформеры значительно уступают им по энергии (относительные энергии более 16 кДж·моль<sup>-1</sup>) [17, 18].

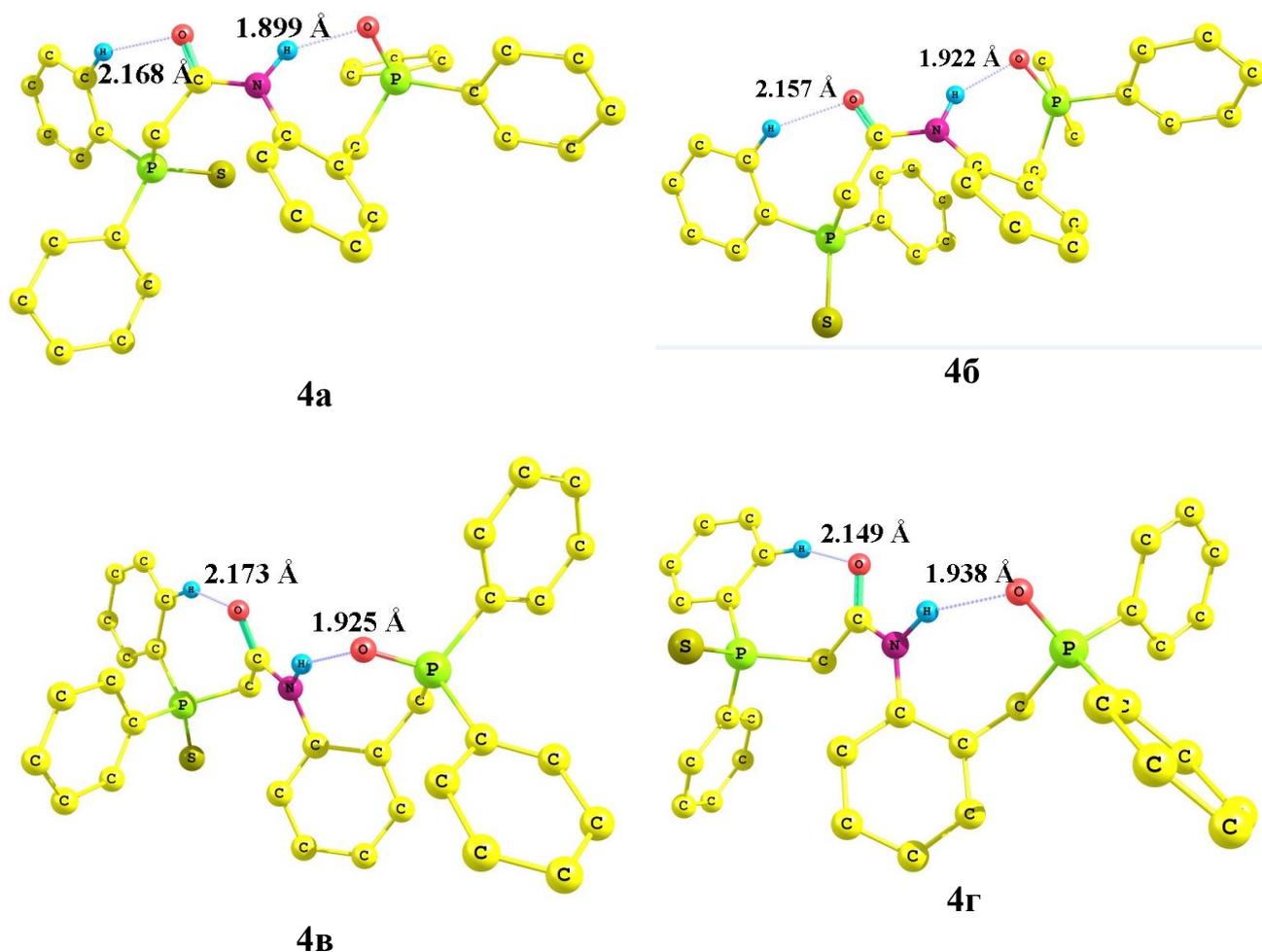


Рисунок 4 – Предпочтительные конформеры соединения **4** по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены)

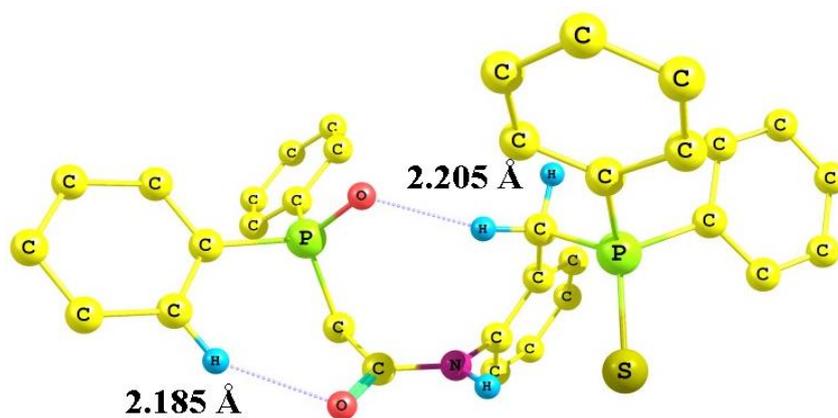
В преобладающем конформере **4а** фенильные заместители *гош*- и *цис*-ориентированы относительно фосфорильной группы (двугранные углы C–C–P=O 70° и 1°), то есть группа P=O и одно из фенильных колец копланарны, что способствует р,л-сопряжению в этой системе. Экзальтация между величинами вычисленного по векторно-аддитивной схеме и экспериментального дипольного момента (табл. 4) свидетельствует в пользу такого предположения. Группа P=S и фенильные заместители также *гош* и *цис*-ориентированы по отношению друг к другу (двугранные углы C=C–P=S 74° и 11°), связи C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp3</sub> и P=O (P=S) ориентированы *гош* (двугранные углы C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp3</sub>–P=O 50° и C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp3</sub>–P=S 44°). В конформерах **4б** и **4в** фенильные кольца и связь C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp3</sub> имеют *цис,цис,гош*-ориентации по отношению к фосфорильной группе (двугранные углы равны: C=C–

$P=O$   $17^\circ$  и  $9^\circ$ ,  $C_{sp^2}-C_{sp^3}-P=O$   $58^\circ$  (**4б**);  $C=C-P=O$   $18^\circ$  и  $12^\circ$ ,  $C_{sp^2}-C_{sp^3}-P=O$   $57^\circ$  (**4в**)) и *цис, цис, транс* по отношению к  $P=S$  (двугранные углы  $C=C-P=S$   $13^\circ$  и  $30^\circ$ ,  $C_{sp^2}-C_{sp^3}-P=S$   $152^\circ$  (**4б**);  $C=C-P=S$   $6^\circ$  и  $29^\circ$ ,  $C_{sp^2}-C_{sp^3}-P=S$   $151^\circ$  (**4в**)). В конформере **4г** заместители ориентированы *цис, цис, гош* относительно  $P=O$  и  $P=S$  групп.

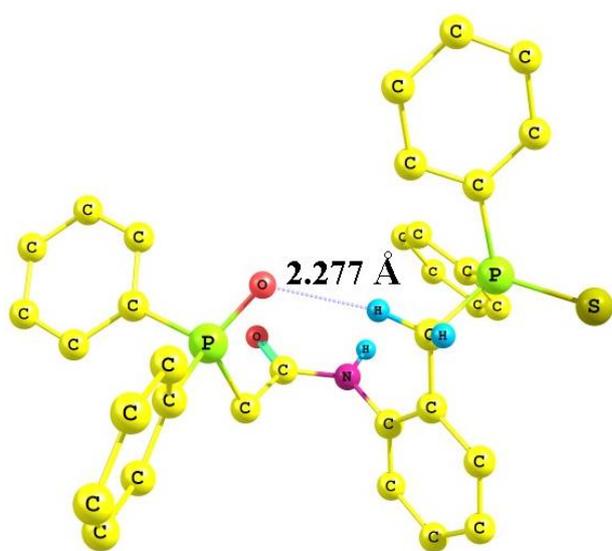
Все энергетически предпочтительные формы **4а-4г** дополнительно стабилизированы внутримолекулярными водородными связями с формированием семичленных циклов (рис. 4). Водородные связи образуются с участием фосфорильной и аминогрупп, а также между атомами кислорода карбонильной группы и водорода одного из фенильных заместителей [17, 18].

Соединение **5** также существует в виде конформационного равновесия нескольких форм **5а-5д**, с преобладанием форм **5а** (68%) и **5б** (20%) (рис. 5). Относительная энергия других возможных конформеров выше  $12 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Конформеры **5а-5д** отличаются расположением (дифенил)тиофосфорильной группы и фенильных колец при  $P=O$  группе; **5б** и **5в** являются поворотными изомерами относительно плоскости, образованной фрагментом  $C_{sp^3}-N-H$ .

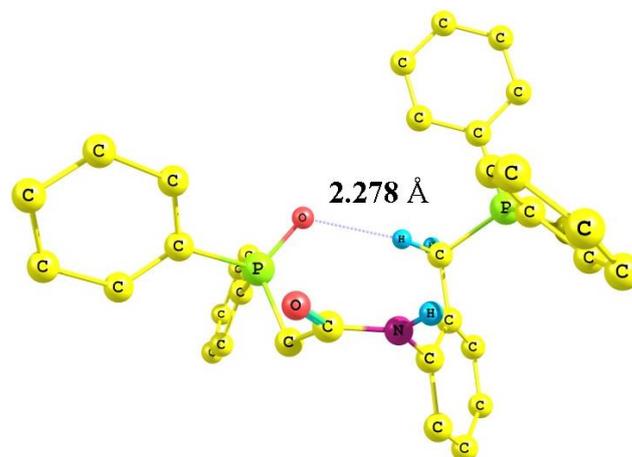
В конформере **5а** с нулевыми значениями  $\Delta E$  и  $\Delta G$  расположение заместителей относительно связи  $P=O$  или  $P=S$  – *цис, гош, гош* (диэдральные углы  $C=C-P=O$   $5^\circ$  и  $81^\circ$ ,  $C_{sp^2}-C_{sp^3}-P=O$   $40^\circ$ ,  $C=C-P=S$   $12^\circ$  и  $77^\circ$ ,  $C_{sp^2}-C_{sp^3}-P=S$   $49^\circ$ ), что также благоприятно для  $p, \pi$ -сопряжения. Второй фенильный заместитель практически перпендикулярен группе  $P=X$  ( $X = O, S$ ). Конформер **5а** является доминантным (60%), дополнительно стабилизирован ВВС  $P=S \cdots H-N$ ,  $P=O \cdots H-C_{sp^3}$  и  $C=O \cdots H-C_{Ph}$ . В **5б** и **5в** заместители ориентированы *цис, цис, гош* относительно связи  $P=O$  и *цис, гош, гош* – относительно связи  $P=S$ . В них реализуется лишь один водородный контакт  $P=O \cdots H-C_{sp^3}$  с участием фосфорильной группы вследствие разворота фрагмента  $C_{sp^2}-NH-C(O)-C_{sp^3}$ , содержащего карбонильную группу.



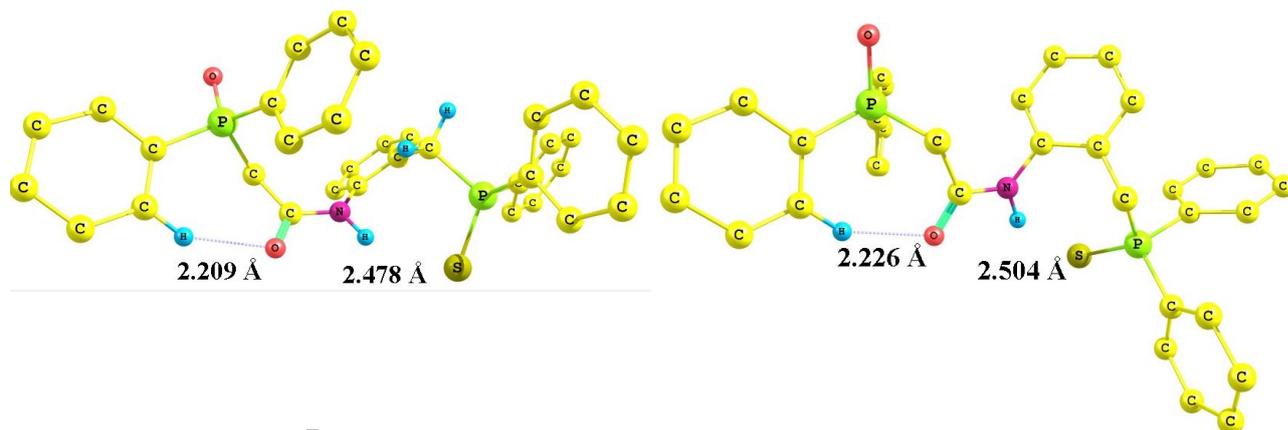
5a



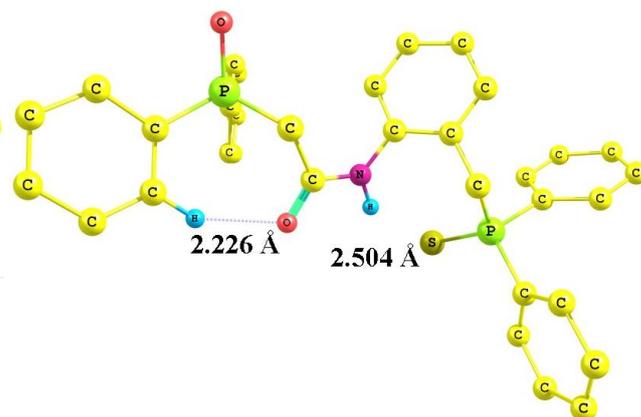
5b



5b



5c



5d

Рисунок 5 – Предпочтительные конформеры соединения **5** по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены)

В растворе соединения **6** существуют несколько форм **6а-6г** (с относительными энергиями менее 10 кДж·моль<sup>-1</sup>) с внутримолекулярными водородными связываниями P=S···H-N, P=S···H-C<sub>sp3</sub> и C=O···H-C<sub>Ph</sub>. (рис. 6).

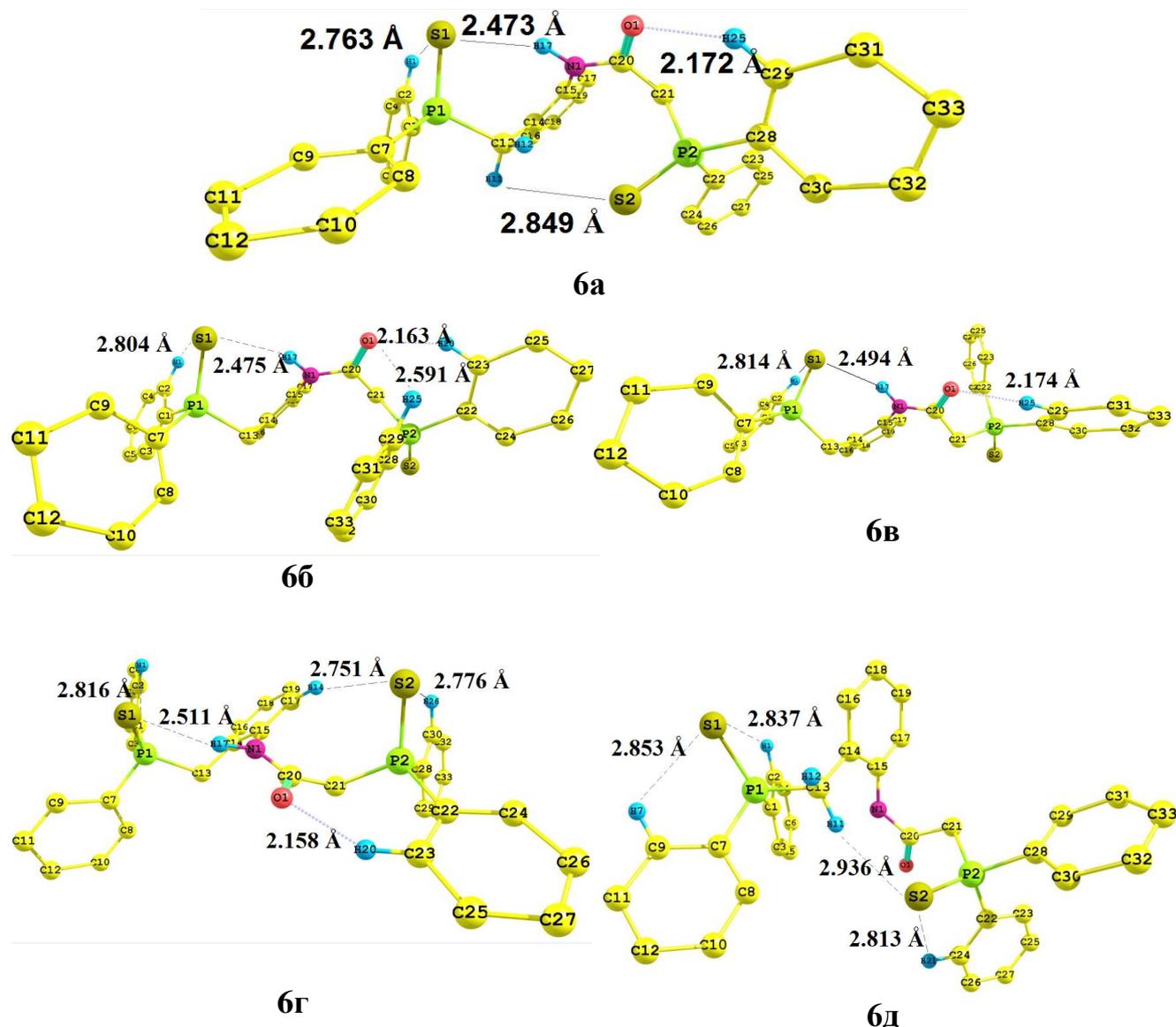


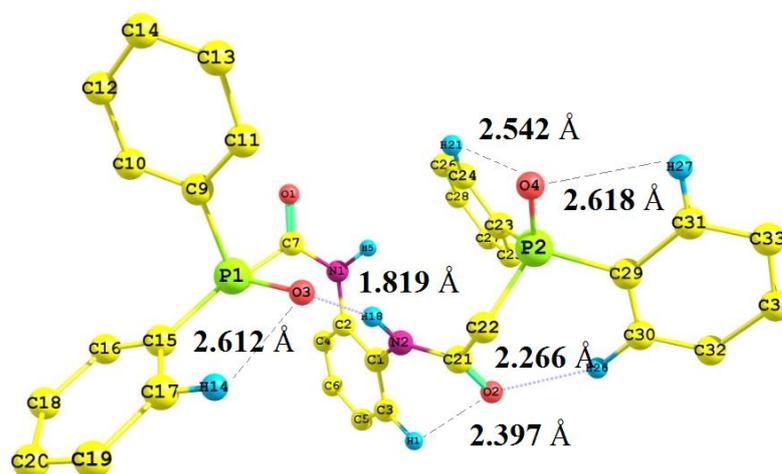
Рисунок 6 – Предпочтительные конформеры соединения **6** по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены)

В конформере **6а** заместители ориентированы *цис,гош,гош* относительно связи P=S (C=C–P1=S1 8° и 86°, C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp3</sub>–P1=S1 53°; C=C–P2=S2 11° и 76°, C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp3</sub>–P2=S2 44°). Каждая группа P=S копланарна одному из фенильных колец, что так же, как и в случае **4а**, благоприятно для реализации р,π-сопряжения, по

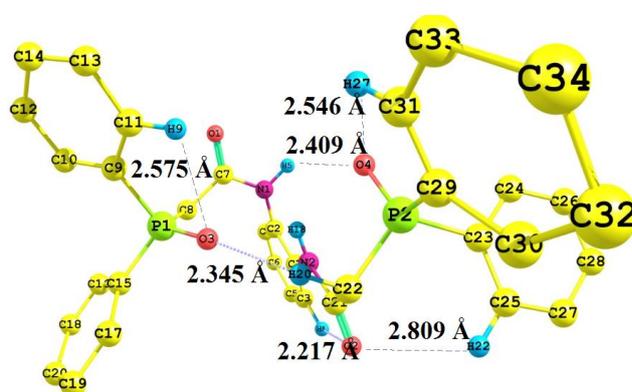
отношению ко второму фенильному заместителю группа P=S расположена практически перпендикулярно. Конформеры **6б** и **6в** отличаются от **6а** *транс*-расположением связи (O)C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp3</sub> относительно группы P2=S2; в этих формах так же, как и в **6а**, наблюдаются внутримолекулярные водородные связывания P1=S1...H-N и C=O...H-C<sub>Ph</sub>. (рис. 6) [17, 18].

В соединении **7** образование многочисленных возможных конформеров обусловлено вращением дифенилфосфорильных групп. Нами были рассмотрены конформеры **7а-7г**, относительные энергии которых не превышают 10 кДж·моль<sup>-1</sup> (рис. 7).

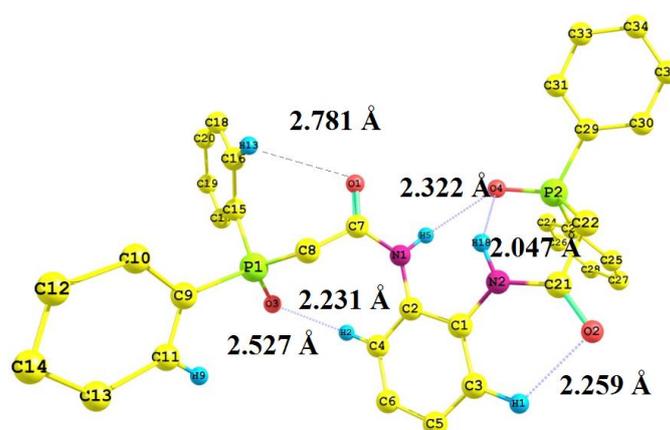
По данным теоретических расчетов, в соединении доминирует конформер **7б** (65%) с нулевой относительной энергией Гиббса, в котором заместители у атомов фосфора имеют *цис,цис,гош*- и *цис,гош,гош*-ориентацию относительно связей P=O (диэдральные углы C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>-P1=O3 16° и 25°, C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp3</sub>-P1=O3 48°; C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>-P2=O4 10° и 35°, C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp3</sub>-P2=O4 62°), при этом каждая группа P=O копланарна одному фенильному кольцу (благоприятно для реализации p,π-сопряжения), второму – практически перпендикулярна; дополнительно возникают ВВС P=O...H-N и C=O...H-C<sub>Ph</sub>. Конформеры **7г** и **7д** являются минорными. В **7а** и **7в** заместители у атомов фосфора имеют *цис,цис,гош*- и *цис,цис,транс(цис,гош,гош)*-ориентацию относительно связей P=O (диэдральные углы **7а**: C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>-P1=O3 5° и 23°, C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp3</sub>-P1=O3 49°; C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>-P2=O4 15° и 24°, C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp3</sub>-P2=O4 150°(); **7в**: C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>-P1=O3 9° и 27°, C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp3</sub>-P1=O3 64°; C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>-P2=O4 11° и 39°, C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp3</sub>-P2=O4 58°).



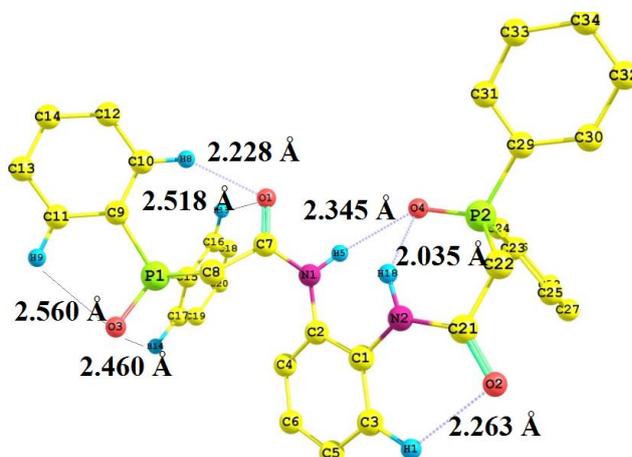
7a



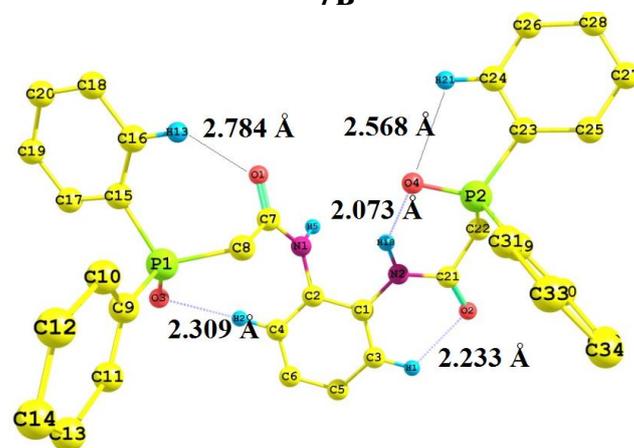
7б



7в



7г



7д

Рисунок 7 – Предпочтительные конформеры соединения 7 по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p) и некоторые их геометрические параметры (некоторые атомы водорода опущены)

Таким образом, установлено существование P(X)-модифицированных (X = O, S) N-арилкарбонилметилфосфиноксидов и сульфидов в конформационном равновесии нескольких форм с *цис*- или *транс*-ориентацией заместителей относительно фосфорильных или тиофосфорильных групп с образованием внутримолекулярных водородных связей  $P=X \cdots H-N$  (X = O, S),  $P=O \cdots H-C_{sp^3}$  и  $C=O \cdots H-C_{Ph}$ . Энергетически предпочтительные конформеры дополнительно стабилизированы за счет p, $\pi$ -сопряжения в молекулах, возникающему вследствие благоприятного расположения групп P=O и P=S и одного из фенильных заместителей.

## ГЛАВА 2

### **Производные селенофосфиновой и диселенофосфиновой кислот: конформации и механизмы реакций**

Различные эфиры, тиоэфиры и амиды халькогенофосфиновых кислот представляют практический интерес и находят широкое применение в синтезе лекарственных препаратов [19-22], получении комплексов металлов [23-25], как антипирены для полимерных материалов [26], а также в качестве строительных блоков в органическом и элементоорганическом синтезе [27-31]. Особый интерес эти соединения представляют как перспективные источники селена в изготовлении тонких фосфинселенидных пленок и селенсодержащих наночастиц [32].

Производные диселенофосфиновых кислот находят всё более широкое применение в качестве лигандов в дизайне координационных структур [33-35], высокоэффективных «одноисточниковых» прекурсоров магнитооптических и фотохимических материалов [36-44], экстрагентов тяжелых, редкоземельных и трансурановых элементов [45, 46], потенциальных фармацевтических препаратов [47], строительных блоков в органическом и элементоорганическом синтезе [48, 49-53].

Новые эфиры, тиоэфиры и амиды халькогенофосфиновых кислот были получены в ходе реакции кросс-сочетания вторичных фосфинселенидов с различными фенолами, тиолами или аминами в присутствии четыреххлористого углерода/триэтиламина в мягких условиях [48, 54, 55]. Исходные вторичные фосфинселениды были получены в результате реакции Трофимова-Гусаровой (с участием красного фосфора, стиролов и элементного селена в отсутствие галогенов) [56-60].

Универсальная стратегия синтеза *Se*-эфиров диселенофосфиновых кислот, основанная на трехкомпонентной атом-экономной реакции вторичных фосфинселенидов с элементным селеном и алкенами (или алкилгалогенидами), была разработана и успешно внедрена в Иркутском институте химии им. А.Е.

Фаворского СО РАН. Реакции протекают в отсутствие катализаторов с хорошим выходом целевых продуктов [61-63].

Ранее в нашей исследовательской группе была определена полярность и исследовано строение вторичных бис(2-фенилэтил)- и бис(2-фенилпропил)-фосфинселенидов [64, 65] и трис(2-пиридил)фосфинселенида [66]. Данные о синтезе, полярности и конформационном анализе с применением комплекса физических методов (ИК спектроскопия, метод дипольных моментов, квантово-химические расчеты) приведены в [67].

Согласно предыдущим исследованиям, в частности [68, 69], хорошее согласие теоретических расчетов с экспериментальными данными достигается при использовании метода DFT B3PW91/6-311++G(df,p) при оптимальном времени расчета.

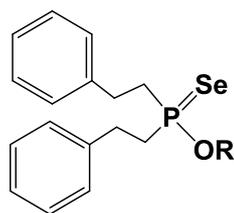
В литературе недостаточно сведений о конформационном анализе фосфорорганических соединений, содержащих P=Se- и P-Se-алкил(арил) фрагменты, с использованием квантово-химических методов. Теоретическое обоснование имеющихся экспериментальных данных о конформациях фосфинхалькогенидов, в частности, фосфинселенидов, остается актуальной задачей для изучения их координирующих свойств и предсказания механизмов реакций с их участием.

## 2.1 Строение и полярность производных бис(2-фенилэтил)селенофосфиновой кислоты

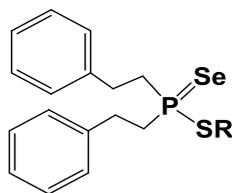
Мы исследовали особенности конформационного поведения замещенных фосфиноселеноатов в растворе и провели сравнение полученных результатов с литературно известными данными о соединениях, содержащих связи P=Se и P-Se.

Была определена неизвестная ранее полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ *O*-фенилдифенилэтилфосфиноселеноата **8**, *O*-(нафтален-1-ил)дифенилэтилфосфиноселеноата **9**, *S*-этилдифенилэтилфосфиноселеноата **10**, *S*-фенилдифенилэтил-

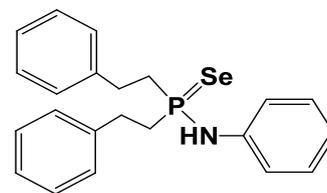
фосфиноселеноата **11** и амида *P,P*-дифенилэтил-*N*-фенилфосфиновой кислоты **12** методом дипольных моментов и квантово-химических расчетов [70, 71].



**8** R = Ph, **9** R = naphthyl



**10** R = Et, **11** R = Ph



**12**

Значения экспериментальных дипольных моментов (ДМ) соединений **8-12** являются достаточно высокими (табл. 5), что характерно для полярности соединений четырехкоординированного фосфора (2.5-5.0 Д) [64-67]. Для фосфиноселеноата **9** приведены данные по полярности только в бензоле, вследствие его низкой растворимости в диоксане.

Таблица 5 – Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений фосфиноселеноатов **8-12**

Соединение	Растворитель	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор}, \text{см}^3$	$\mu_{эксп}, \text{Д}$
<b>8</b>	Бензол	5.430	0.300	399.046	4.40
	Диоксан	6.670	0.398	426.824	4.55
<b>9</b>	Бензол	4.925	0.296	403.660	4.42
<b>10</b>	Бензол	3.333	0.287	218.515	3.25
	Диоксан	5.040	0.580	276.766	3.64
<b>11</b>	Бензол	4.979	0.299	378.169	4.28
	Диоксан	5.731	0.512	367.768	4.22
<b>12</b>	Бензол	6.028	0.314	443.434	4.63
	Диоксан	7.317	0.488	463.277	4.74

При расчете дипольных моментов по векторно-аддитивной схеме были использованы геометрические параметры из данных теоретических расчетов, а также следующие моменты связей:  $m(\text{P}=\text{Se}) = 4.00 \text{ Д}$ , вычислен из  $\mu_{эксп} \text{Et}_3\text{P}=\text{Se}$  [11];  $m(\text{P}\rightarrow\text{N}) 0.31 \text{ Д}$ , вычислен из  $\mu_{эксп} (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$  [11];  $m(\text{O}\rightarrow\text{P}) 0.51 \text{ Д}$ , вычислен из

$\mu_{\text{эксп}}$  MeC(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>P=O [11];  $m(\text{S} \rightarrow \text{P})$  0.80 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  2-метил-1,3,2-дитиофосфин-2-сульфид [11];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{P})$  0.55 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  Me<sub>3</sub>P [11];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^2})$  0.75 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> [13];  $m(\text{C}_{\text{Ph}} \rightarrow \text{N})$  1.73 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> [13];  $m(\text{H} \rightarrow \text{N})$  1.31 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> [13];  $m(\text{C}_{\text{Ph}} \rightarrow \text{O})$  0.37 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH [13];  $m(\text{C}_{\text{Ph}} \rightarrow \text{S})$  0.30 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH [13];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{S})$  1.14 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S [13];  $m(\text{C}_{\text{нафтил}} \rightarrow \text{O})$  0.33 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$   $\alpha$ -нафтола [13].

С использованием метода теории функционала плотности ВЗРW91/6-311++G(df,p) мы нашли возможные конформеры соединений **8-12**, рассчитали значения теоретических дипольных моментов и относительных энергий (табл. 6), провели сравнительный анализ экспериментальных и теоретических данных.

Таблица 6 – Относительные энергии, теоретические и вычисленные по векторно-аддитивной схеме ДМ и процентное соотношение конформеров **8-12**

	$\Delta E$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$n$ , %
<b>8a</b>	0.0	3.32	4.10	11
<b>8б</b>	0.8	3.34	4.48	76
<b>8в</b>	1.9	3.38	4.18	13
<b>9a</b>	0.0	3.75	4.56	30
<b>9б</b>	0.1	3.78	4.20	42
<b>9в</b>	4.4	3.66	4.58	28
<b>10a</b>	0.0	2.50	3.65	46
<b>10б</b>	3.1	2.52	3.50	43
<b>10в</b>	3.6	2.75	4.11	11
<b>11a</b>	0.0	2.98	4.22	41
<b>11б</b>	1.3	3.00	4.55	13
<b>11в</b>	1.3	2.36	4.21	40
<b>12a</b>	0.0	3.83	4.76	31
<b>12б</b>	0.4	4.20	4.40	43
<b>12в</b>	5.1	4.38	4.84	26

Для каждого фосфиноселеноата **8-12** было найдено по три предпочтительных конформера (с относительной энергией не более  $5.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), возникающих в результате внутреннего вращения относительно связей P–C<sub>sp3</sub>, P–O, P–S или P–N. Количественное соотношение конформеров *n* в растворе соединений определяли путем сопоставления величин экспериментальных и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов (табл. 6).

В каждом из трех конформеров **8a-8в** (рис. 8) с симметричной структурой атом фосфора имеет пирамидальное строение, заместители у него расположены в виде пропеллера относительно группы P=Se.

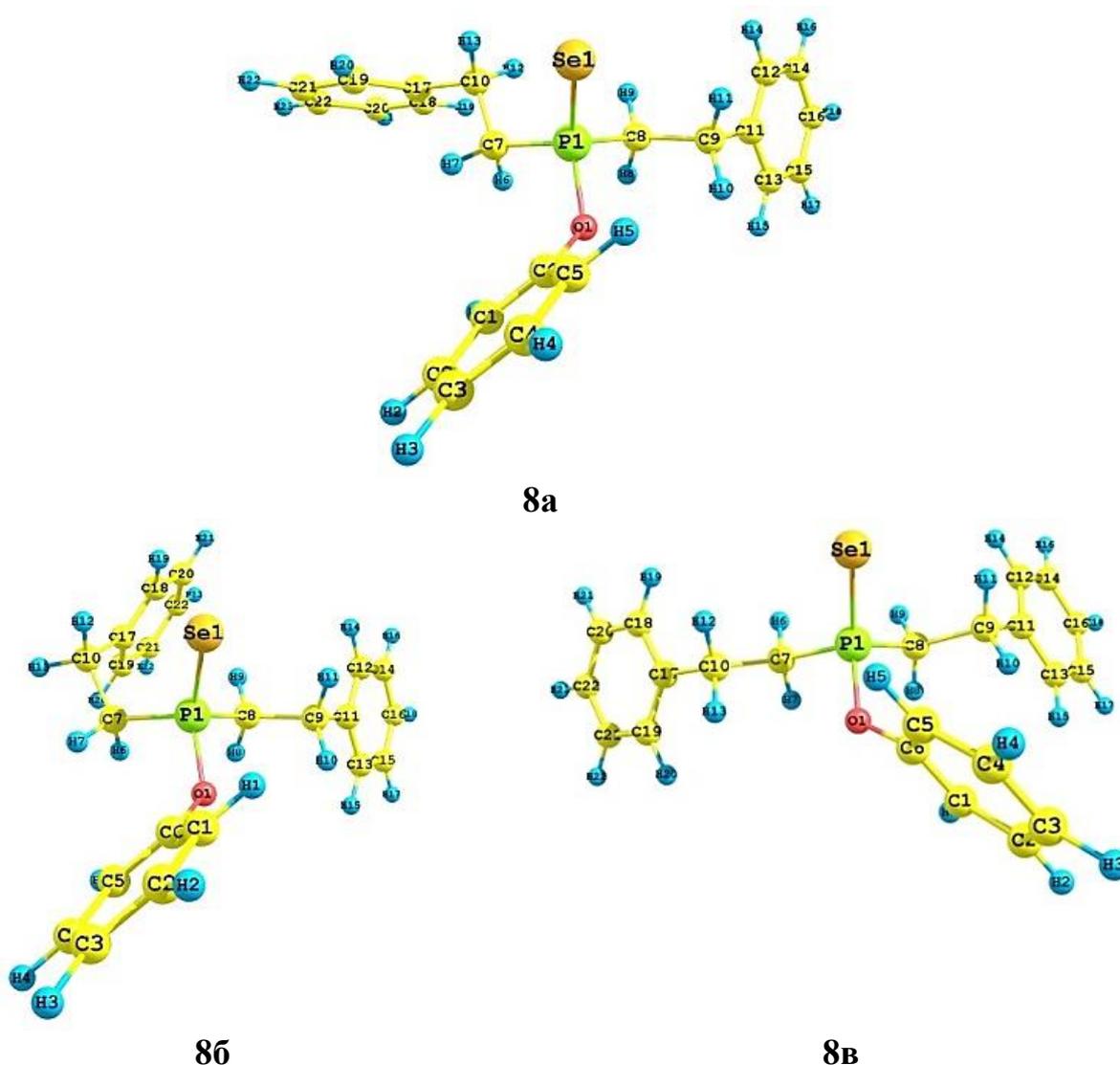
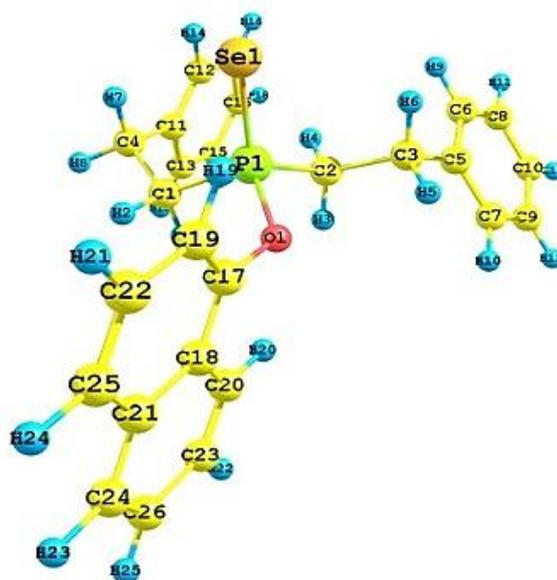


Рисунок 8 – Возможные конформеры соединения **8** по данным расчетов DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p)

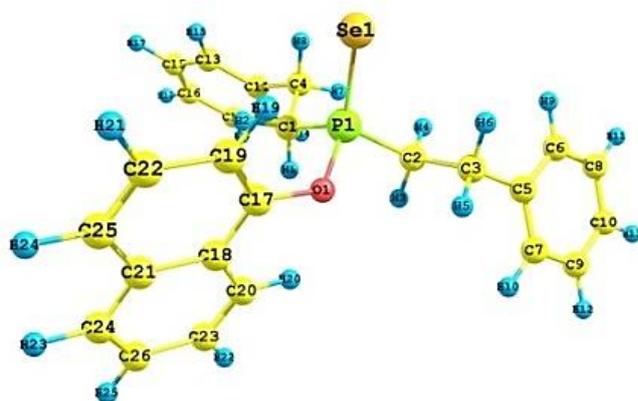
Наиболее выгодным по энергии является конформер **8a** с *гош,гош,гош*-ориентацией заместителей (связи  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  и P–O) относительно связи P=Se (двугранные углы Se=P–C7–C10 54°, Se=P–C8–C9 56°, Se=P–O–C6 48°). Фенильные кольца расположены *транс* по отношению к связям P– $C_{sp^3}$  (двугранные углы P–C7–C10–C17 176°, P–C8–C9–C11 176°). В конформерах **8б** и **8в** заместители у атома фосфора также *гош,гош,гош*-ориентированы, незначительно отличаются от **8a** величины углов (двугранные углы **8б**: Se=P–C7–C10 46°, Se=P–C8–C9 55°, Se=P–O–C6 48°; **8в**: Se=P–C7–C10 58°, Se=P–C8–C9 47°, Se=P–O–C6 54°), фенильные кольца расположены *гош* и *транс* в **8б** и *транс* в **8в** относительно связей P– $C_{sp^3}$  (двугранные углы **8б**: P–C7–C10–C17 70°, P–C8–C9–C11 179°; **8в**: P–C7–C10–C17 177°, P–C8–C9–C11 175°).

Теоретические и вычисленные по векторно-аддитивной схеме ДМ конформеров **8a-8в** согласуются с экспериментальными данными (табл. 5, 6). Значения относительных энергий, теоретических и вычисленных ДМ всех трех конформеров **8a**, **8б** и **8в** очень близки между собой, что дает основание говорить о существовании конформационного равновесия. Сопоставление данных по полярности (табл. 5, 6) показало, что в конформационном равновесии соединения **8** преобладающим является конформер **8б** (76%); конформеры **8a** и **8в** практически равновероятны.

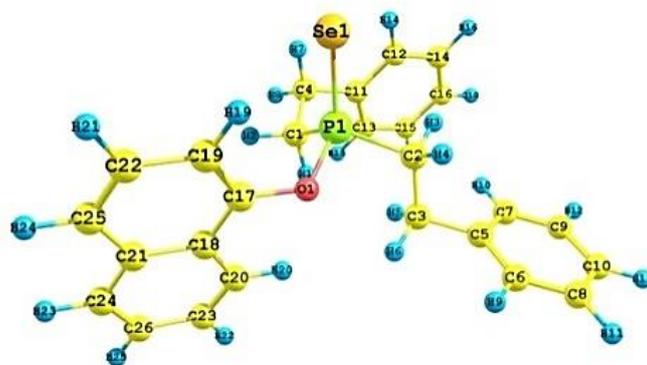
Замена феноксильного заместителя на более объемистый нафтилоксильный в соединении **9** не приводит к существенным изменениям в расположении заместителей у атома фосфора. Для соединения **9** найдены также три энергетически предпочтительных конформера (рис. 9). Конформеры **9a** и **9б** практически равновероятны по энергии. В каждом из них заместители у атома фосфора, имеющего пирамидальную структуру, расположены симметрично *гош,гош,гош* (двугранные углы, образующиеся при взаимной ориентации связей  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  и P–O относительно связи P=Se, **9a**: Se=P–C1–C4 45°, Se=P–C2–C3 57°, Se=P–O–C17 66°; **9б**: Se=P–C1–C4 53°, Se=P–C2–C3 58°, Se=P–O–C17 65°).



9а



9б



9в

Рисунок 9 – Возможные конформеры соединения **9** по данным расчета DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p)

Фенильные кольца в фенилэтильных фрагментах расположены *gauche* или *транс* по отношению к связям  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  (двугранные углы **9а**: P–C1–C4–C11 71°, P–C2–C3–C5 -178°; **9б**: P–C1–C4–C11 176°, P–C2–C3–C5 176°). В конформере **9в** один из фенилэтильных заместителей ориентирован *транс*, вторая фенилэтильная и феноксильная группы ориентированы *gauche* по отношению к связи P=Se (двугранные углы Se=P–C1–C4 46°, Se=P–C2–C3 178°, Se=P–O–C17 59°), фенильные кольца сохраняют *gauche*- и *транс*-положение относительно связей  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  (двугранные углы P–C1–C4–C11 73°, P–C2–C3–C5 176°).



положение (двугранный угол  $\text{Se}=\text{P}-\text{S}-\text{C}17$  составляет всего  $4^\circ$ ). Фенильные кольца в фенилэтильных фрагментах *транс*-ориентированы по отношению к связям  $\text{P}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  (двугранные углы  $\text{P}-\text{C}1-\text{C}4-\text{C}11$   $178^\circ$ ,  $\text{P}-\text{C}2-\text{C}3-\text{C}5$   $-179^\circ$ ). В менее симметричных конформерах **10б** и **10в** сохраняется расположение заместителей у атома фосфора (двугранные углы **10б**:  $\text{Se}=\text{P}-\text{C}1-\text{C}4$   $-59^\circ$ ,  $\text{Se}=\text{P}-\text{C}2-\text{C}3$   $-55^\circ$ ,  $\text{Se}=\text{P}-\text{S}-\text{C}17$   $4^\circ$ ; **10в**:  $\text{Se}=\text{P}-\text{C}1-\text{C}4$   $45^\circ$ ,  $\text{Se}=\text{P}-\text{C}2-\text{C}3$   $49^\circ$ ,  $\text{Se}=\text{P}-\text{S}-\text{C}17$   $22^\circ$ , что соответствует *гош, гош, цис*-ориентации связей  $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  и  $\text{S}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  относительно группы  $\text{P}=\text{Se}$ ). В фенилэтильных фрагментах **10б** ароматические кольца ориентированы *транс* относительно связей  $\text{P}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  (двугранные углы  $\text{P}-\text{C}1-\text{C}4-\text{C}11$   $174^\circ$ ,  $\text{P}-\text{C}2-\text{C}3-\text{C}5$   $177^\circ$ ), а в **10в** – *гош* и *транс* (двугранные углы  $\text{P}-\text{C}1-\text{C}4-\text{C}11$   $71^\circ$ ,  $\text{P}-\text{C}2-\text{C}3-\text{C}5$   $179^\circ$ ).

Во всех трех конформерах **10а-10в** заслоненная ориентация связей  $\text{P}=\text{Se}$  и  $\text{S}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  тиоэтильного фрагмента (рис. 11) благоприятна для возникновения внутримолекулярной водородной связи  $\text{P}=\text{Se}\cdots\text{H}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  (расстояние  $\text{Se}\cdots\text{H}$  в **10а**  $2.76 \text{ \AA}$ , **10б** –  $2.76 \text{ \AA}$ , **10в** –  $2.81 \text{ \AA}$ ) [72]. Видимо, именно такие Н-контакты определяют меньшее значение полярности фосфинселенида **10** по сравнению с соединениями **8**, **9**, **11** и **12** (табл. 5), так как хорошо известно, что для соединений с внутримолекулярной водородной связью обычно свойственны низкие значения диэлектрических проницаемостей и, соответственно, дипольных моментов [73].

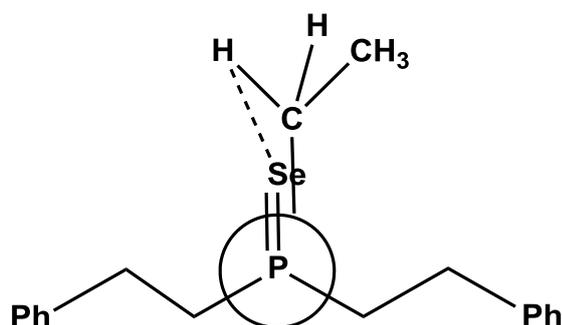


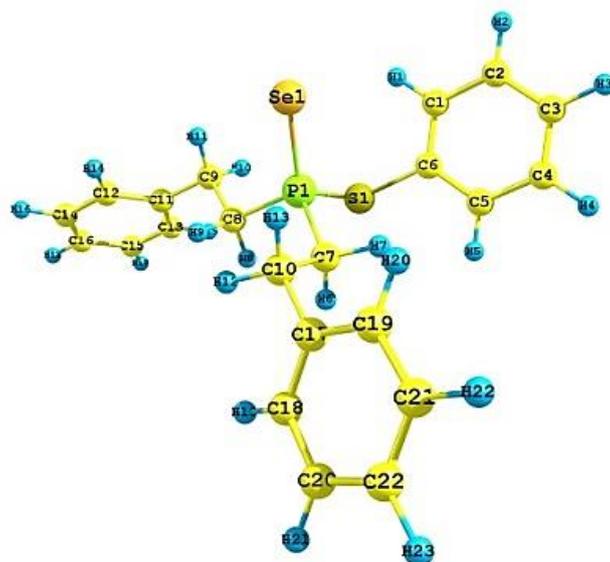
Рисунок 11 – Внутримолекулярное водородное взаимодействие  $\text{P}=\text{Se}\cdots\text{H}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  в молекуле **10** (проекция Ньюмена)

Кроме того, анализ экспериментальных характеристических частот колебания связи  $\text{P}=\text{Se}$  в соединениях **8-12** показал, что наименьшее значение  $\nu \text{P}=\text{Se}$

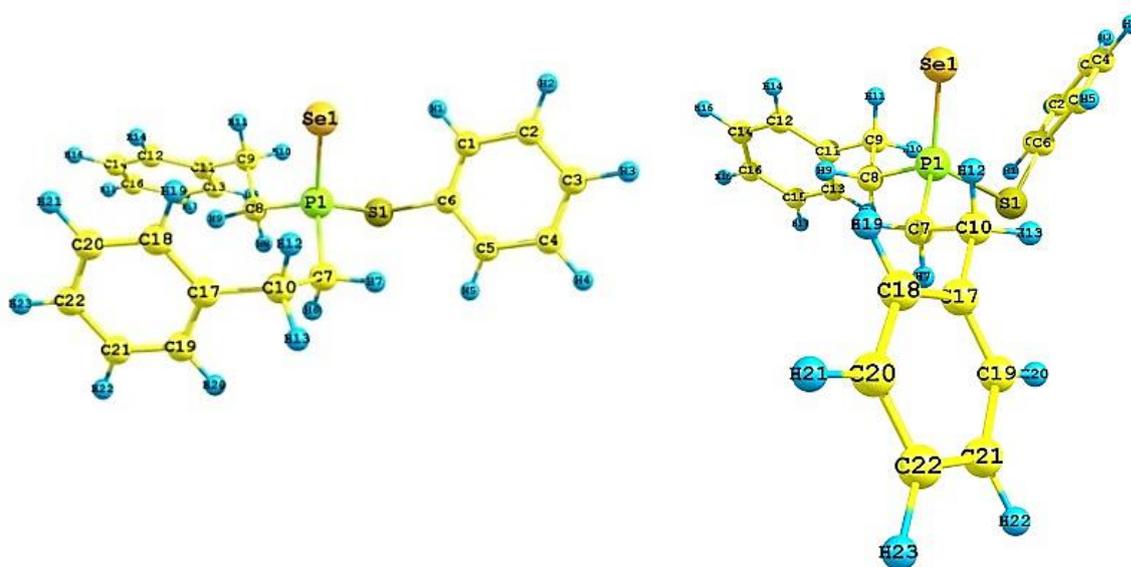
527  $\text{cm}^{-1}$  [55] наблюдается именно в фосфиноселеноате **10** ( $\nu \text{P=Se}$  583  $\text{cm}^{-1}$  для **8** [56];  $\nu \text{P=Se}$  587  $\text{cm}^{-1}$  для **9** [56];  $\nu \text{P=Se}$  574  $\text{cm}^{-1}$  для **11** [55];  $\nu \text{P=Se}$  577  $\text{cm}^{-1}$  для **12** [57]), что также свидетельствует о наличии внутримолекулярного контакта  $\text{P=Se}\cdots\text{H-C}_{\text{sp}^3}$ .

Значения вычисленных по аддитивной схеме, теоретических и экспериментального дипольных моментов находятся в хорошем согласии (табл. 5, 6). Из сопоставления данных по полярности конформеров **10а-10в** можно сделать вывод о существовании соединения **10** в растворе в виде конформационного равновесия, в котором практически равновероятно участие форм **10а** и **10б**, а конформер **10в** является минорным.

Замена этильной группы на фенильную в соединении **11** приводит к изменению ориентации этого заместителя (рис. 12). В конформере **11а** заместители у атома фосфора расположены симметрично в виде пропеллера и имеют *гош,гош,гош*-ориентацию связей  $\text{P-C}_{\text{sp}^3}$  относительно связи  $\text{P=Se}$  (двугранные углы  $\text{Se=P-C7-C10}$  53°,  $\text{Se=P-C8-C9}$  51°,  $\text{Se=P-S-C6}$  51°), фенильные кольца при вращении вокруг связей  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}$  занимают *транс*-положение относительно связей  $\text{P-C}_{\text{sp}^3}$  (двугранные углы  $\text{P-C7-C10-C17}$  -176°,  $\text{P-C8-C9-C11}$  -177°). Конформеры **11б** и **11в** близки по энергии к **11а**, в них также заместители у атома фосфора расположены *гош,гош,гош* (двугранные углы **11б**:  $\text{Se=P-C7-C10}$  45°,  $\text{Se=P-C8-C9}$  49°,  $\text{Se=P-S-C6}$  50°; **11в**:  $\text{Se=P-C7-C10}$  -50°,  $\text{Se=P-C8-C9}$  56°,  $\text{Se=P-S-C6}$  -31°), фенильные кольца *транс*-ориентированы относительно связей  $\text{P-C}_{\text{sp}^3}$  в **11в** (двугранные углы  $\text{P-C7-C10-C17}$  178°,  $\text{P-C8-C9-C11}$  -176°) и *гош,транс* – в **11б** (двугранные углы  $\text{P-C7-C10-C17}$  71°,  $\text{P-C8-C9-C11}$  -179°). Среди предпочтительных по энергии конформеров **11а-11в** равновероятны **11а**, соответствующий минимуму энергии, и **11в** (табл. 6); их вычисленные по векторно-аддитивной схеме ДМ практически совпадают с экспериментальными значениями как в бензоле, так и в диоксане. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных по полярности позволяет сделать вывод, что фосфиноселенотиоат **11** в растворе также находится в виде конформационного равновесия форм **11а**, **11б** и **11в**.



11a



11b

11c

Рисунок 12 – Возможные конформеры соединения **11** по данным расчетов DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Для соединения **12** по данным квантово-химических расчетов также найдено три предпочтительных конформера (рис. 13). Минимуму энергии соответствует конформер **12a**, в котором связи  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  фенилэтильных заместителей при атоме Р расположены *гош,гош* относительно связи  $P=Se$  (двугранные углы  $Se=P-C7-C10$   $45^\circ$ ,  $Se=P-C8-C9$   $55^\circ$ ), а фенильное кольцо при атоме азота *транс*-ориентировано относительно связи  $P=Se$  (двугранный угол  $Se=P-N-C6$   $-162^\circ$ ).

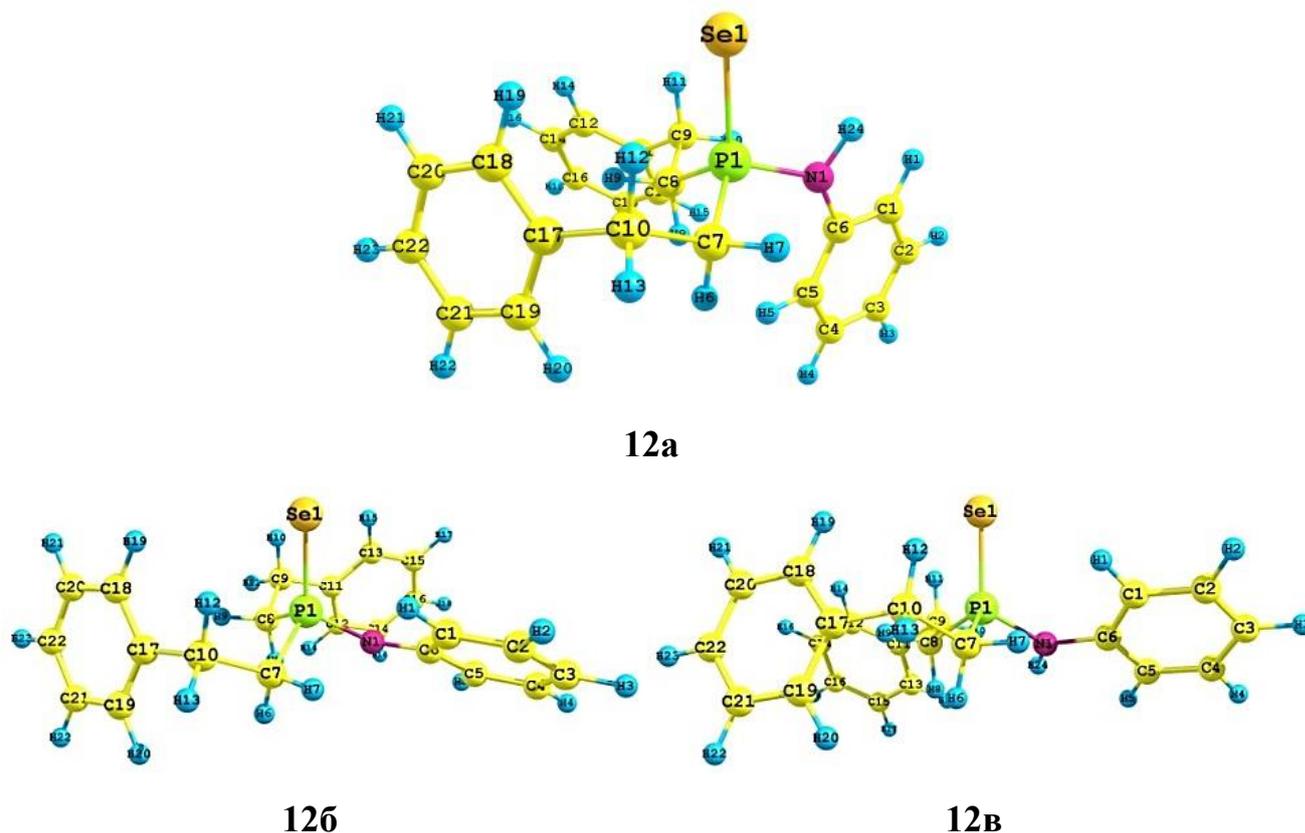


Рисунок 13 – Возможные конформеры соединения **12** по данным расчета DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p)

Относительные энергии конформеров **12a** и **12b** практически равны, расположение фенилэтильных фрагментов в **12b** аналогично расположению в **12a** (двугранные углы Se=P–C7–C10 40°, Se=P–C8–C9 48°), но связь N–C<sub>sp2</sub> в **12b** ориентирована *gosh* относительно связи P=Se (двугранный угол Se=P–N–C6 54°), такая же ориентация связей C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub> и N–C<sub>sp2</sub> наблюдается в **12v** (двугранные углы Se=P–C7–C10 42°, Se=P–C8–C9 53°, Se=P–N–C6 54°). Фенильные кольца *gosh,trans*-ориентированы относительно связей P–C<sub>sp3</sub> в **12a** (двугранные углы P–C7–C10–C17 72°, P–C8–C9–C11 -178°) и **12v** (двугранные углы P–C7–C10–C17 72°, P–C8–C9–C11 -176°) и *gosh,gosh* – в **12b** (углы P–C7–C10–C17 73°, P–C8–C9–C11 73°).

В растворе амида **12** формы **12a**, **12b** и **12v** находятся в конформационном равновесии (в соотношении 1.2:1.7:1 соответственно), о чем свидетельствуют близкие величины вычисленных по векторной схеме ДМ конформеров и

экспериментальных дипольных моментов. Теоретические значения ДМ хорошо согласуются с вычисленными и экспериментальными ДМ.

С целью объяснения некоторого занижения значений теоретических ДМ по сравнению с экспериментальными для соединения **8** мы рассчитали его димер (рис. 14). По данным квантово-химических расчетов снижение энергии в димере составило  $36.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (т.е. выигрыш в энергии по сравнению с удвоенной энергией мономера), дипольный момент димера **8** возрастает и равен  $8.50 \text{ Д}$  [70].

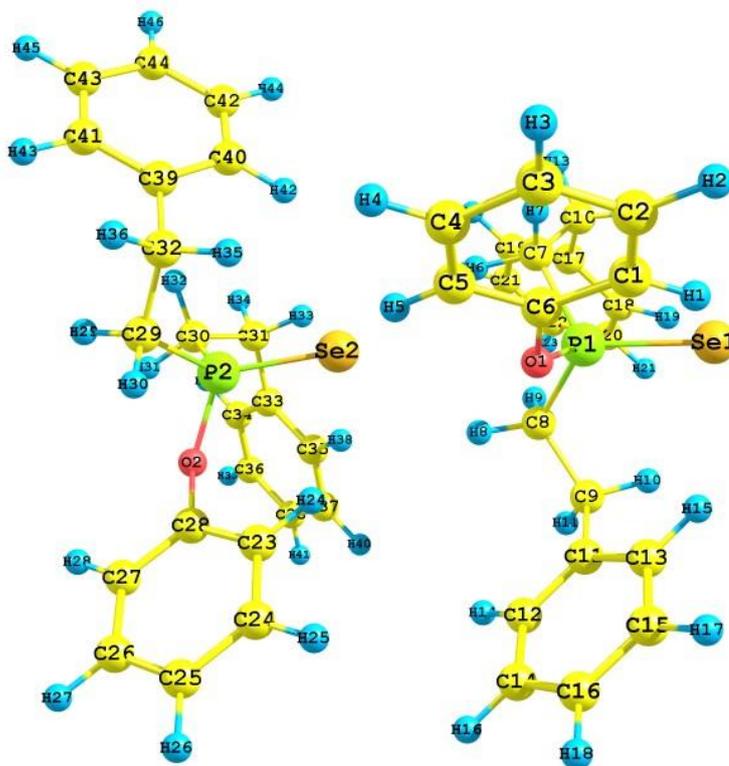


Рисунок 14 – Структура димера **8** по данным расчета DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Обе молекулы димера **8** имеют симметричную пропеллерную структуру, в них сохраняется *gosh, gosh, gosh*-ориентация заместителей (связи  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  и  $P-O$ ) относительно связи  $P=Se$  (двугранные углы  $Se1=P1-C7-C10$   $36^\circ$ ,  $Se1=P1-C8-C9$   $33^\circ$ ,  $Se1=P1-O1-C6$   $63^\circ$ ;  $Se2=P2-C29-C32$   $37^\circ$ ,  $Se2=P2-C30-C31$   $31^\circ$ ,  $Se2=P2-O2-C28$   $63^\circ$ ), все связи  $C_{sp^2}-C_{sp^3}$  фенилэтильных фрагментов также *gosh*-ориентированы относительно связей  $C_{sp^3}-P$  (двугранные углы  $P1-C7-C10-C17$   $74^\circ$ ,  $P1-C8-C9-C11$   $77^\circ$ ;  $P2-C29-C32-C39$   $72^\circ$ ,  $P2-C30-C31-C33$   $80^\circ$ ).

В димере соединения **8**, в отличие от изолированных молекул, возможно образование контактов между атомом селена группы  $P_2=Se_2$  одной из молекул и различными атомами водорода, как внутримолекулярных  $P_2=Se_2 \cdots H_{24}-C_{sp^2}(OPh)$  (2.71037 Å),  $P=Se_2 \cdots H_{38}-C_{sp^2}(Ph_1)$  (2.88595 Å),  $P=Se_2 \cdots H_{42}-C_{sp^2}(Ph_2)$  (2.89639 Å), так и межмолекулярных  $P=Se_2 \cdots H_5-C_{sp^2}(Ph)$  (2.80068 Å) и  $P=Se_2 \cdots H_8-C_{sp^3}$  (2.85694 Å), стабилизирующих структуру димера. Можно сделать вывод, что несколько меньшее значение теоретического дипольного момента по сравнению с экспериментальным может быть обусловлено частичной димеризацией молекул в растворе.

Таким образом, согласно результатам экспериментального и теоретического конформационного анализа можно заключить, что конформации соединений **8-12** хорошо вписываются в общую конформационную картину, характерную для соединений четырех координированного фосфора [74], а именно, исследованные производные бис(2-фенилэтил)селенофосфиновой кислоты существуют в виде конформационного равновесия незаслоненных *гош*- и *транс*-форм с пропеллерным расположением заместителей относительно связи  $P=Se$ , а заслоненная *цис*-ориентация тиоэтильного заместителя может быть обусловлена образованием внутримолекулярного водородного взаимодействия  $Se \cdots H$ .

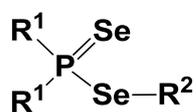
## 2.2 Полярность и конформационный анализ

### *Se*-эфиров диселенофосфиновых кислот в растворе

Мы исследовали особенности конформационного поведения замещенных диселенофосфинатов в растворе и сравнили полученные результаты с литературно известными данными о соединениях, содержащих связи  $P=Se$  и  $P-Se$ .

Нами впервые определена полярность *Se*-метилдифенилдиселенофосфината **13**, *Se*-пропилдифенилдиселенофосфината **14**, *Se*-фенилдифенилдиселенофосфината **15**, *Se*-метилбис(2-фенилэтил)диселенофосфината **16**, *Se*-этилбис(2-фенилэтил)диселенофосфината **17**, *Se*-бензилбис(2-фенилэтил)диселенофосфината **18** в растворах бензола и 1,4-диоксана [75-77]. Конформационный анализ

диселенофосфинатов **13-18** был осуществлен методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантово-химических расчетов. *Se*-пропилдифенилэтил-диселенофосфинат **19** был использован в расчетах в качестве аналога соединения **14** [76-79].



$R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Me}$  **13**;  $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Pr}$  **14**;  $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Bn}$  **15**;

$R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2, R^2 = \text{Me}$  **16**;  $R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2, R^2 = \text{Et}$  **17**;

$R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2, R^2 = \text{Bn}$  **18**;  $R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2, R^2 = \text{Pr}$  **19**

Высокая полярность исследованных веществ (табл. 7) хорошо согласуется с известными данными о полярности соединений четырехкоординированного фосфора, содержащих связи P=Se и P–Se, алкильные или арильные радикалы [11].

Таблица 7 – Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений **13-18**

Соединение	Растворитель	$\alpha$	$\gamma$	$P_{\text{ор}}, \text{см}^3$	$\mu_{\text{эксп}}, \text{Д}$
<b>13</b>	Бензол	7.883	0.393	504.845	4.94
	Диоксан	7.435	0.586	400.910	4.41
<b>14</b>	Бензол	6.644	0.199	468.55	4.76
	Диоксан	7.363	0.610	426.042	4.30
<b>15</b>	Бензол	7.955	0.382	645.007	5.59
	Диоксан	8.558	0.455	579.668	5.30
<b>16</b>	Бензол	4.945	0.333	359.450	4.17
	Диоксан	6.823	0.593	421.387	4.52
<b>17</b>	Бензол	5.473	0.289	417.886	4.50
	Диоксан	4.274	0.446	266.713	3.59
<b>18</b>	Бензол	6.324	0.296	556.307	5.19

Также для соединений **13-19** были вычислены дипольные моменты по векторно-аддитивной схеме (табл. 8), для нахождения которых мы использовали геометрические параметры из данных теоретических расчетов, а также следующие моменты связей и групп:  $m(\text{P}=\text{Se}) = 4.00 \text{ Д}$ , вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{Et}_3\text{P}=\text{Se}$  [11];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3}\rightarrow\text{P}) 0.94 \text{ Д}$ , вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{Et}_2\text{POEt}$  [11];  $m(\text{C}_{\text{Ph}}\rightarrow\text{P}) 1.09 \text{ Д}$ , вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$

$\text{Ph}_3\text{P}$  [12];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^2})$  0.75 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  [11];  $m(\text{Se} \rightarrow \text{P})$  1.24 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$  2-оксида 4-метил-2-(метилселанил)-1,3,2-диокса-фосфинана [11];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{Se})$  0.95 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{Et}_2\text{Se}$  [13];  $m(\text{H} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^3})$  0.28 Д [14].

Конформационный анализ диселенофосфинатов **13-19** был осуществлен методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантово-химических расчетов. Мы нашли возможные конформеры молекул **13-19** с использованием метода B3PW91/6-311++G(df,p), рассчитали их относительные энергии и теоретические дипольные моменты и провели сопоставление теоретических и экспериментальных данных.

Для каждого диселенофосфината **13-19** было найдено несколько энергетически предпочтительных конформеров (учитывались конформеры с относительной энергией не более  $7.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), возникающих в результате внутреннего вращения относительно связей  $\text{P}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ ,  $\text{P}-\text{Se}$  или  $\text{Se}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ .

Предпочтительные конформеры соединений **13-19** показаны на рис. 15-21. Значения относительных энергий и энергий Гиббса, вычисленные и теоретические дипольные моменты в газовой фазе и в растворе (с применением моделей IPCM и CPCM для учета влияния растворителей) приведены в табл. 8.

Таблица 8 – Относительные энергии (кДж·моль<sup>-1</sup>), свободные энергии Гиббса (кДж·моль<sup>-1</sup>), экспериментальные (бензол), вычисленные и теоретические дипольные моменты (Д) конформеров **13-19**

Конформер	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{выч}}$	Газовая фаза			Раствор			
			$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	IPCM	CPCM		
						$\mu_{\text{теор}}$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$
<b>13a</b>	4.94	4.79	0.0	0.0	3.78	5.52	0.0	0.0	4.95
<b>13б</b>		4.86	0.1	1.7	3.82	5.45	0.0	0.0	4.95
<b>14a</b>	4.76	4.68	0.0	0.0	3.51	5.27	0.0	0.0	4.72
<b>14б</b>		4.69	0.4	0.3	3.63	5.44	0.0	0.0	4.71
<b>14в</b>		4.86	3.6	2.7	3.48	5.19	3.2	1.4	4.59
<b>14г</b>		5.20	4.2	7.6	3.39	4.98	4.0	7.5	4.37
<b>15a</b>	5.59	4.47	0.0	0.4	3.72	7.22	0.0	0.0	4.73
<b>15б</b>		4.78	1.4	0.0	3.65	6.24	0.5	2.2	4.75
<b>16a</b>	4.17	4.06	0.0	2.8	2.63	4.21	0.0	0.0	3.64
<b>16б</b>		4.12	5.0	0.0	2.84	4.79	1.8	1.1	3.88
<b>16в</b>		4.13	7.3	2.7	3.11	5.15	3.4	1.8	4.17
<b>17a</b>	4.50	4.07	0.0	0.0	2.53	3.78	0.0	0.0	3.35
<b>17б</b>		4.16	2.3	1.8	2.66	4.76	1.6	1.4	3.54
<b>17в</b>		4.07	5.5	5.3	2.77	4.88	4.7	3.2	3.58
<b>18a</b>	5.19	4.11	0.0	0.0	2.67	4.03	0.0	0.0	3.45
<b>18б</b>		4.09	2.4	2.3	3.05	4.70	1.9	4.6	3.91
<b>18в</b>		4.06	3.6	5.2	3.19	5.00	3.1	6.8	4.09
<b>19a</b>	–	4.07	0.0	0.0	2.47	3.93	0.0	0.0	3.31
<b>19б</b>		4.05	0.8	0.4	2.50	3.76	0.8	2.8	3.34
<b>19в</b>		4.09	2.2	1.0	2.65	4.54	1.6	2.3	3.57

В каждом из двух конформеров **13а** и **13б**, которые практически равны по энергии, атом фосфора имеет пирамидальное строение, заместители при нем располагаются в виде пропеллера относительно P=Se группы (табл. 8, рис. 15). В симметричном конформере **13а** заместители (Se–C<sub>sp3</sub> и C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp2</sub> связи) имеют *гош*-ориентацию относительно группы P=Se (двугранные углы Se2=P1–Se2–C3 44°, Se2=P1–C1–C2 32°, Se2=P1–C7–C8 33°). В конформере **13б** заместители *гош,гош,цис*-ориентированы, значения двугранных углов немного отличаются от геометрических данных для **13а** (двугранные углы Se2=P1–Se2–C3 45°, Se2=P1–C1–C2 54°, Se2=P1–C7–C8 22°).

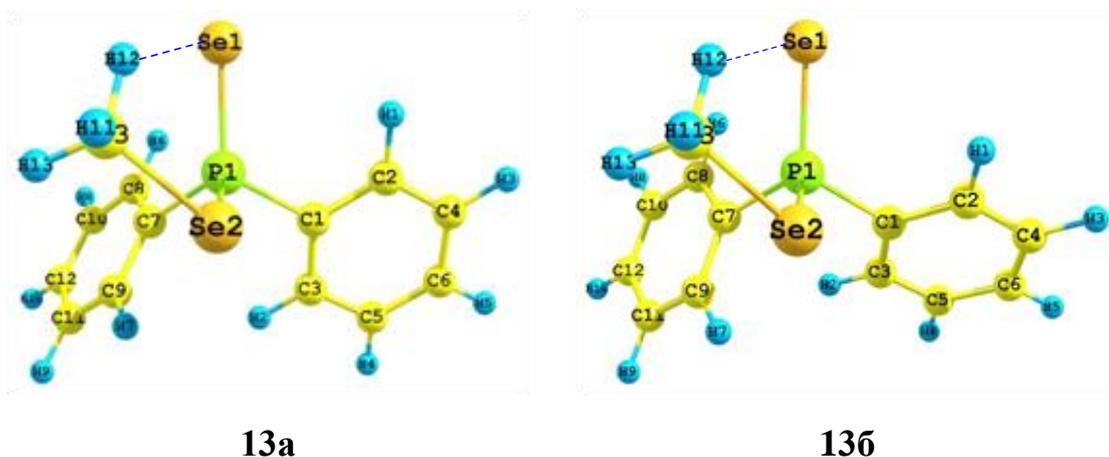


Рисунок 15 – Структуры конформеров **13** по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p)

Сравнение экспериментальных и теоретических данных по полярности конформеров соединения **13** (табл. 8) показало, что оно существует в виде равновесия форм **13а** и **13б**, являющихся поворотными изомерами относительно связи P–C<sub>sp2(Ph)</sub>. Близкое расположение метильной и фосфинселенидной групп благоприятно для образования внутримолекулярного контакта между атомом селена группы P=Se и атомом водорода метильного заместителя (рис. 15, табл. 9).

Таблица 9 – Данные ИК спектроскопии (частоты валентных колебаний,  $\text{cm}^{-1}$ ) и геометрические параметры ( $\text{\AA}$ ) соединений **13-18**

$\nu_{\text{эксп}}$ P=Se	Конформер		$\nu_{\text{газ}}$ P=Se	$\nu_{\text{CPCM}}$ P=Se	Se...H (газ)	Se...H (CPCM)
557, 476 [61]	<b>13a</b>	<i>гош,гош,гош</i>	562vs, 483s	550vs, 477s	2.949	3.009
	<b>13б</b>	<i>гош,гош,цис</i>	562vs, 480s	550vs, 477s	2.948	3.009
553, 475 [75]	<b>14a</b>	<i>гош,гош,цис</i>	560vs, 483s	552vs, 472s	2.857	2.895
	<b>14б</b>	<i>гош,цис,гош</i>	561vs, 479s	551vs, 475s	2.862	2.895
	<b>14в</b>	<i>гош,цис,гош</i>	558vs, 483s	549vs, 481s	2.834	2.881
	<b>14г</b>	<i>цис,цис,гош</i>	563vs, 474s	552vs, 472s	2.755	2.782
555, 474 [52]	<b>15a</b>	<i>гош,цис,гош</i>	557vs, 482s	548vs, 481s	2.855	2.884
	<b>15б</b>	<i>гош,цис,гош</i>	553vs, 483s	547vs, 481s	2.889	2.940
576, 472 [61]	<b>16a</b>	<i>цис,гош,гош</i>	574w, 475vs	574w, 468vs	2.661	2.765
	<b>16б</b>	<i>цис,гош,гош</i>	575w, 475vs	573w, 469vs	2.752	2.852
	<b>16в</b>	<i>цис,транс,гош</i>	579w, 490vs	574w, 468vs	2.751	2.857
577, 472 [61]	<b>17a</b>	<i>цис,гош,гош</i>	574w, 474vs	573w, 467vs	2.750	2.759
	<b>17б</b>	<i>цис,гош,гош</i>	575w, 475vs	574w, 468vs	2.782	2.793
	<b>17в</b>	<i>цис,транс,гош</i>	579w, 490vs	577w, 484vs	2.752	2.755
577, 471 [61]	<b>18a</b>	<i>цис,гош,гош</i>	574w, 473vs	573w, 466vs	2.686	2.684
	<b>18б</b>	<i>цис,гош,гош</i>	574w, 473vs	573w, 467vs	2.830	2.846
	<b>18в</b>	<i>цис,транс,гош</i>	578w, 487vs	577w, 481vs	2.821	2.827

При замене метильной группы на пропильную в соединении **14** число возможных конформеров увеличивается (табл. 8, рис. 16). Конформеры **14a** и **14б** имеют практически равные значения относительной энергии, при этом конформеры **14в** и **14г** обладают более высокой энергией (на 3.6 и 4.2 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно). В конформерах **14a-14в** фенильные кольца имеют *гош*- и *цис*-ориентацию, связь Se–C<sub>sp3</sub> *гош* ориентирована относительно связи P=Se (двугранные углы **14a**: Se1=P1–Se2–C1 35°, Se1=P1–C4–C5 36°, Se1=P1–C10–C12 29°; **14б**: Se1=P1–Se2–C1 38°, Se1=P1–C4–C5 22°, Se1=P1–C10–C12 55°; **14в**: Se1=P1–Se2–C1 42°, Se1=P1–C4–C5 28°, Se1=P1–C10–C12 37°). В конформере **14г** заместители при атоме фосфора расположены *цис,цис,гош* относительно P=Se группы (двугранные углы Se1=P1–Se2–C1 28°, Se1=P1–C4–C5 13°, Se1=P1–C10–

C12 67°). Во всех четырех формах **14a-14г** возможно образование водородных связей между атомом Н1 пропильной группы и атомом селена P=Se группы (табл. 9). Сопоставление экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов (табл. 7, 8) свидетельствует о существовании соединения **14** в виде конформационного равновесия форм **14a-14г**.

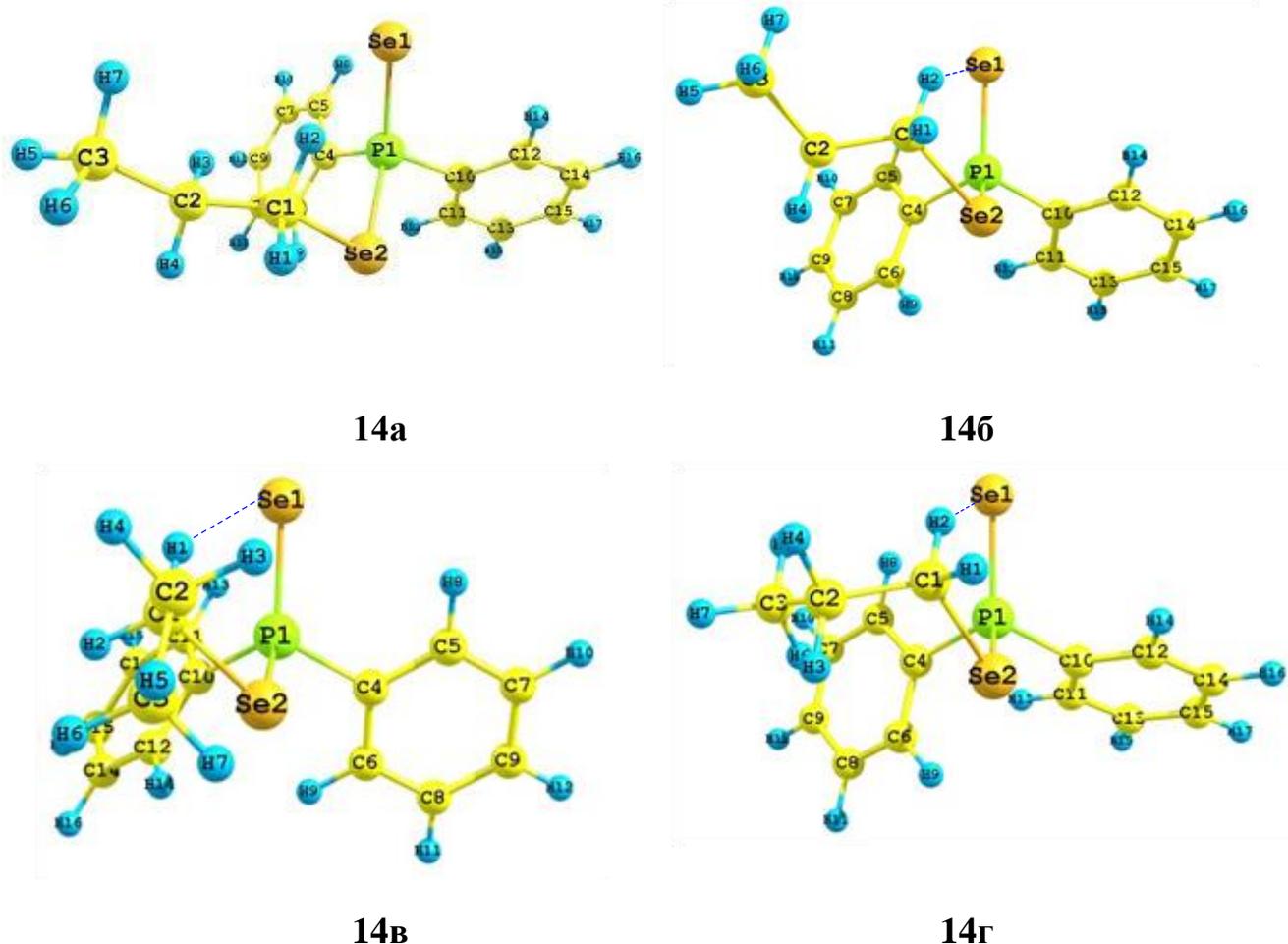


Рисунок 16 – Структуры конформеров соединения **14** по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p)

Для соединения **15** найдено два энергетически предпочтительных конформера (табл. 8, рис 17). Конформеры отличаются друг от друга взаимным расположением бензильной группы и одинарной связи P–Se: двугранный угол P1–Se2–C13–C14 равен 88° в конформере **15a** (*гош*-ориентация, близкая к *транс*) и -157° в конформере **15б** (*транс*-ориентация). Один из фенильных заместителей ориентирован *цис* по отношению к P=Se группе в обоих конформерах (двугранный

угол  $\text{Se1}=\text{P1}-\text{C1}-\text{C2}$  равен  $25^\circ$  и  $28^\circ$  в конформерах **15a** и **15b** соответственно), второй фенильный заместитель ориентирован *gosh* (угол  $\text{Se1}=\text{P1}-\text{C7}$  равен  $43^\circ$  в **15a** и  $35^\circ$  в **15b**). Связи  $\text{P}=\text{Se}$  и  $\text{Se}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  ориентированы *gosh* (угол  $\text{Se1}=\text{P1}-\text{Se2}-\text{C13}$  равен  $37^\circ$  и  $44^\circ$  в конформерах **15a** и **15b** соответственно), расстояние  $\text{P}=\text{Se}\cdots\text{H12}-\text{C13}$  равно  $2.855 \text{ \AA}$  и  $2.889 \text{ \AA}$  в **15a** и **15b** соответственно (табл. 9), что свидетельствует о возможном внутримолекулярном взаимодействии между атомом селена  $\text{P}=\text{Se}$  группы и атомом водорода  $-\text{CH}_2-$  группы.

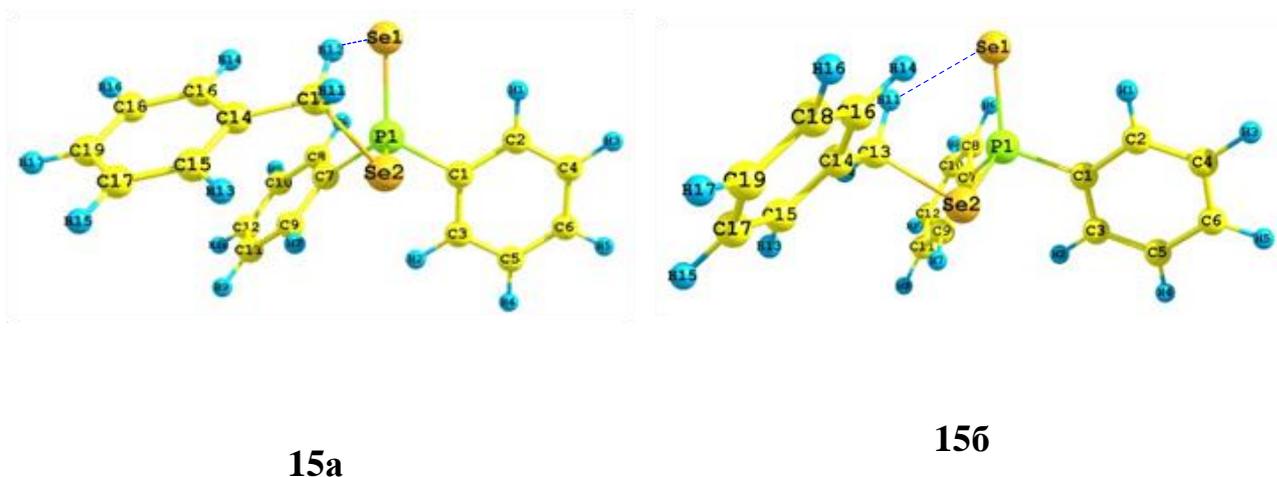
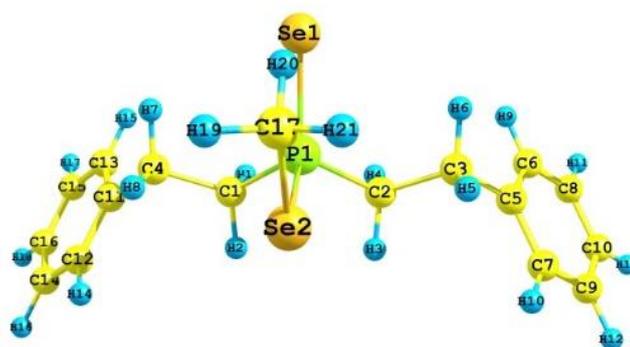
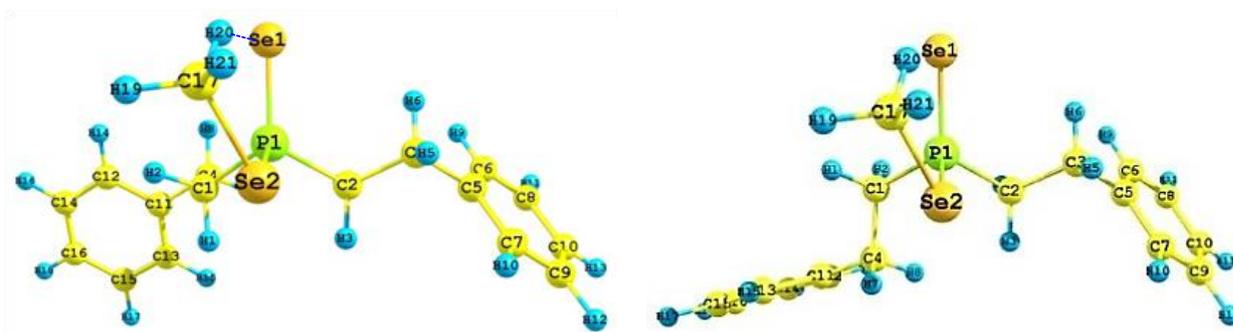


Рисунок 17 – Структуры конформеров соединения **15** по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p)

Для соединения **16** найдены три предпочтительных конформера (табл. 8, рис 18). Группы  $\text{P}=\text{Se}$  и  $\text{Se}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  находятся в полностью заслоненной *цис*-ориентации (двугранный угол  $\text{Se1}=\text{P1}-\text{Se1}-\text{C17}$   $0^\circ$ ) в энергетически наиболее предпочтительном конформере **16a**, фенилэтильные заместители расположены симметрично относительно связи  $\text{P}=\text{Se}$  (двугранные углы:  $\text{Se1}=\text{P1}-\text{C1}-\text{C4}$   $-54^\circ$ ,  $\text{Se1}=\text{P1}-\text{C2}-\text{C3}$   $54^\circ$ ), при этом фенильные кольца и связи  $\text{P}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  ориентированы *транс* по отношению к связям  $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  (двугранные углы равны  $\text{P1}-\text{C1}-\text{C4}-\text{C11}$   $178^\circ$ ,  $\text{P1}-\text{C2}-\text{C3}-\text{C5}$   $-178^\circ$ ).



16a



16б

16в

Рисунок 18 – Структуры конформеров соединения **16** по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p)

Два других конформера **16б** и **16в** обладают более высокой энергией (табл. 8) и менее симметричным строением. Связи P=Se и Se–C<sub>sp3</sub> имеют взаимную *цис*-ориентацию (двугранные углы Se1=P1–Se2–C17 **16б**: 23°; **16в**: 24°), что благоприятно для P=Se···H–C<sub>sp3</sub> взаимодействия. Фенилэтильные заместители ориентированы *гош,гош* по отношению к связи P=Se в **16б** (двугранные углы Se1=P1–C1–C4 56°, Se1=P1–C2–C3 51°) и *транс,гош* в **16в** (двугранные углы Se1=P1–C1–C4 178°, Se1=P1–C2–C3 49°). Во фрагментах P–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–Ph связи P–C<sub>sp3</sub> и C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp2</sub> ориентированы *транс* по отношению к связи C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub> (двугранные углы P1–C1–C4–C11 **16б**: -178°, **16в**: -175°; P1–C2–C3–C5 **16б**: 176°, **16в**: -178°).

Диселенофосфинат **17** может существовать в виде трех энергетически предпочтительных конформеров **17а-17в** (табл. 8, рис. 19). Во всех трех формах связи P=Se и Se–CH<sub>2</sub> *цис*-ориентированы (двугранные углы Se1–P1–Se2–C17 **17а**:

5°, **17б**: 15°, **17в**: -0.5°), а P–Se и этильные фрагменты практически перпендикулярны друг другу (двугранные углы P1–Se2–C17–C18 **17а**: 96°, **17б**: 90°, **17в**: -97°). Фенилэтильные фрагменты и P=Se группа имеют ориентацию *гош,гош* в **17а** и **17б**, *транс,гош* – в **17в** (двугранные углы Se1–P1–C1–C4 и Se1–P1–C2–C3 **17а**: -55°, 54°; **17б**: 56°, 52°; **17в**: -180°, 53°), фенильные кольца ориентированы *транс* относительно связей P–C<sub>sp3</sub>. В соединении **17** также возможен внутримолекулярный контакт между атомом селена P=Se группы и атомом водорода при первичном углероде этильного заместителя (табл. 9).

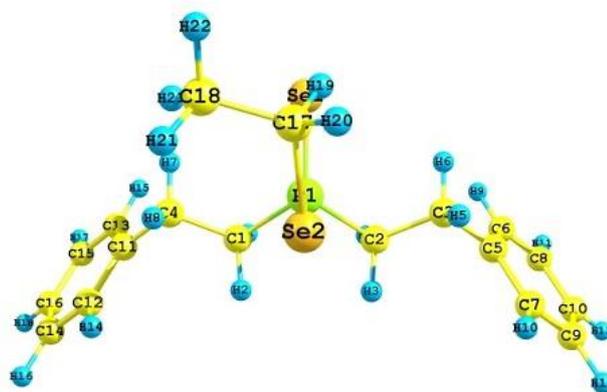
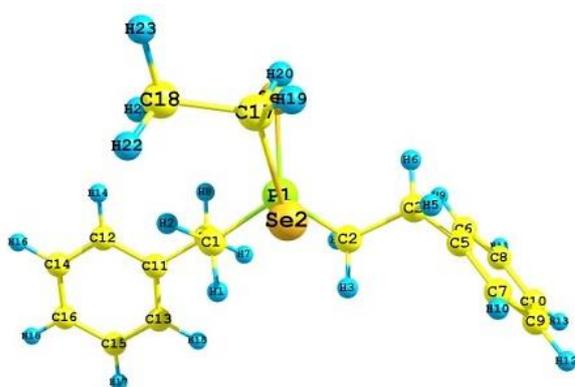
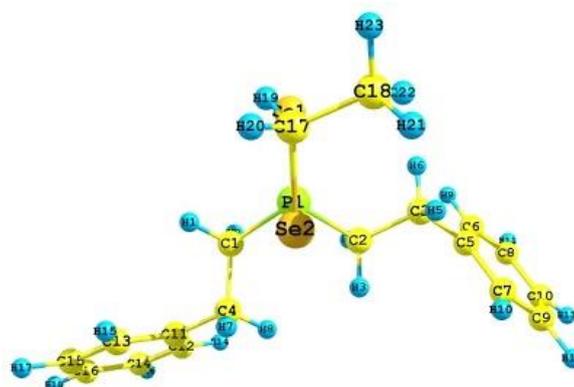
**17а****17б****17в**

Рисунок 19 – Структуры конформеров соединения **17** по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p)

Согласно теоретическим расчетам для диселенофосфината **18** найдено три энергетически предпочтительных конформера (табл. 8, рис. 20). Введение фенилэтильного заместителя к атому селена не меняет положение заместителей при атоме фосфора: связи P=Se и Se–C<sub>sp3</sub> ориентированы *цис* относительно друг

друга (двугранные углы Se1–P1–Se2–C17 **18a**: 3°, **18б**: 29°, **18в**: 29.5°), связь P–Se и этильные фрагменты практически перпендикулярны друг другу (двугранные углы P1–Se2–C17–C18 **18a**: 110°, **18б**: 89°, **18в**: 89°), как и в соединениях **13** и **17**. Фенилэтильные фрагменты и группа P=Se ориентированы *гош,гош* в конформерах **18a** и **18б** и *транс,гош* в конформере **18в** (двугранные углы Se1–P1–C1–C4 и Se1–P1–C2–C3 **18a**: -54°, 54°; **18б**: 55°, 51°; **18в**: 178°, 49°). Фенильные кольца имеют *транс*-ориентацию по отношению к P–C<sub>sp3</sub> связи. Во всех конформерах **18a–18в** возможно образование внутримолекулярного связывания между атомом селена P=Se группы и атомом водорода –CH<sub>2</sub>– группы (табл. 9).

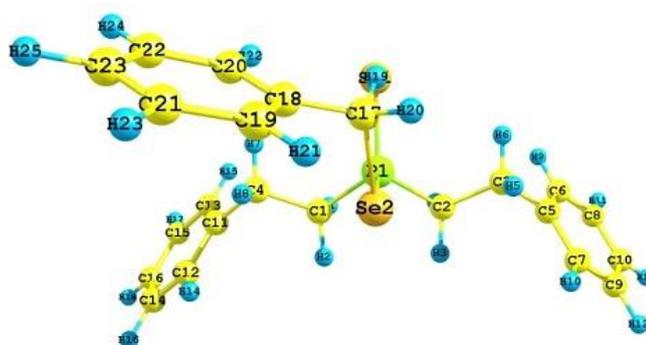
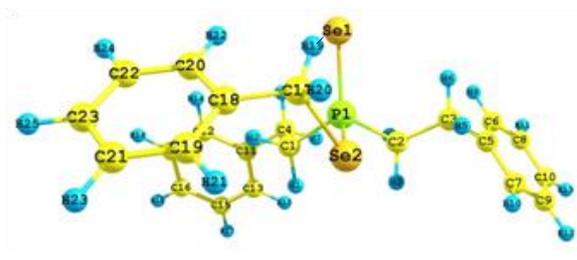
**18a****18б****18в**

Рисунок 20 – Структуры конформеров соединения **18** по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p)

*Se*-пропилдифенилдиселенофосфинат **19** был рассчитан в качестве модели (для сравнения с соединением **14**), для него найдены три предпочтительных конформера **19a–19в** (табл. 8, рис. 21). Конформеры **19a** и **19б** близки по значениям относительной энергии, оба имеют симметричные фенилэтильные фрагменты. Группы P=Se и Se–C<sub>sp3</sub> *цис*-ориентированы по отношению друг к другу

(двугранные углы Se1–P1–Se2–C17 **19a**: 5°, **19б**: -5°, **19в**: 16°), а связь P1–Se2 либо практически перпендикулярна плоскости пропильного заместителя (двугранные углы P1–Se2–C17–C18 равны 95° и 89° в **19a** и **19в** соответственно), либо ориентирована *транс* по отношению к этой плоскости в **19б** (двугранный угол P1–Se2–C17–C18 -102°). Фенилэтильные фрагменты и группа P=Se ориентированы *гош,гош* во всех трех конформерах (двугранные углы Se1–P1–C1–C4 и Se1–P1–C2–C3 **19a**: -55°, 54°; **19б**: -54°, 55°; **19в**: 57°, 52°), а фенильные кольца имеют *транс*-ориентацию по отношению к связи P–C<sub>sp3</sub>. Во всех конформерах **19a–19в** наблюдается внутримолекулярное взаимодействие между атомом селена P=Se группы и одним из водородов -CH<sub>2</sub>- группы.

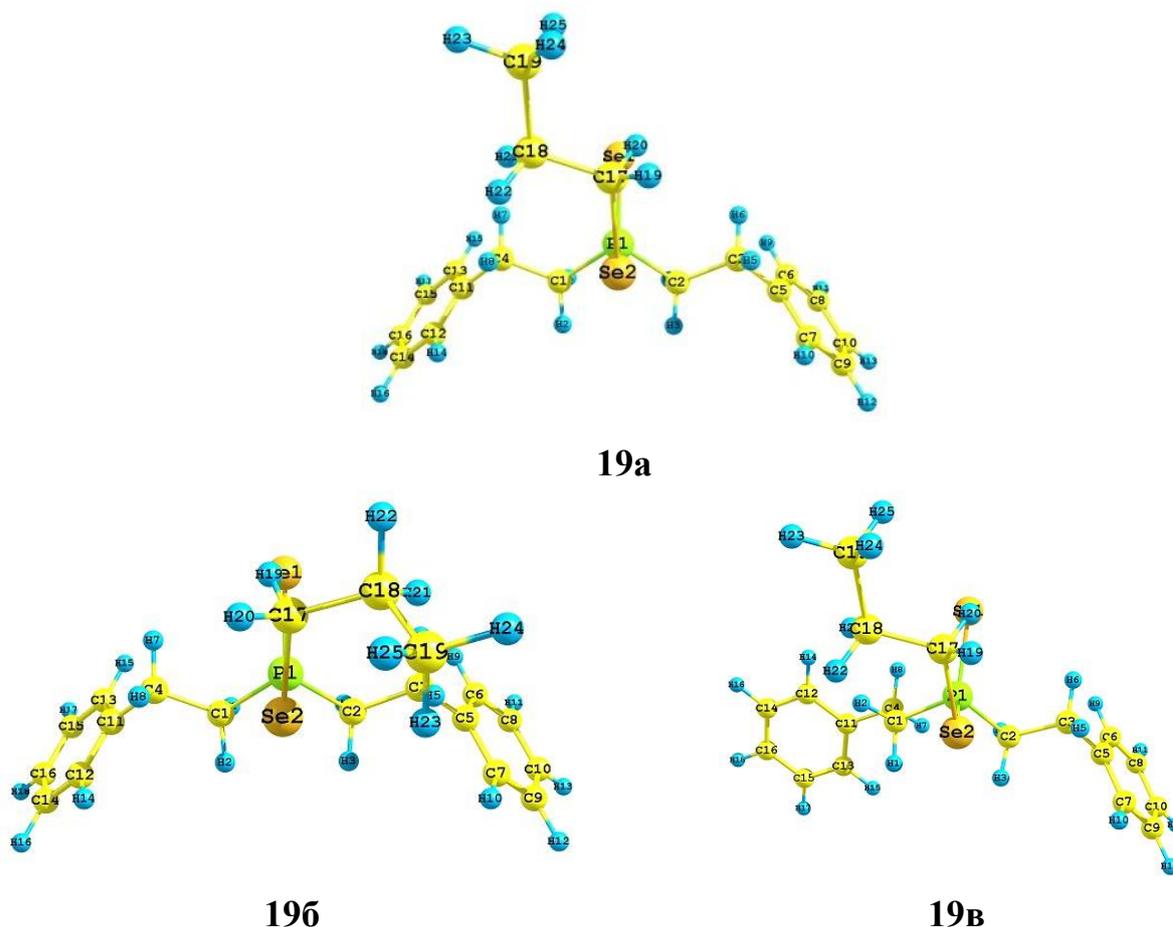


Рисунок 21 – Структуры конформеров соединения **19** по данным метода ВЗРW91/6-311++G(df,p)

Основываясь на сопоставлении теоретических результатов, вычисленных по аддитивной схеме и экспериментальных дипольных моментов соединений **13-19**, мы полагаем, что в растворе эти диселенофосфинаты существуют в виде равновесия нескольких конформеров. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о предпочтительной *гош*- или *цис*-ориентации заместителей R<sup>2</sup>-Se относительно связи P=Se в **13-19** (рис. 22). По данным квантово-химических расчетов заслоненная *цис*-ориентация заместителей обусловлена образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом селена группы P=Se и одним из атомов водорода при C<sub>sp3</sub> селен-алкильного (**13, 14, 16, 17, 19**) или селен-бензильного (**15, 18**) фрагмента. В конформерах с наименьшим двугранным углом Se1-P-Se2-C *цис*-ориентированного заместителя (**16-18**) наблюдаются наименьшие расстояния H...Se (табл. 9), что указывает на большую прочность H-контакта.

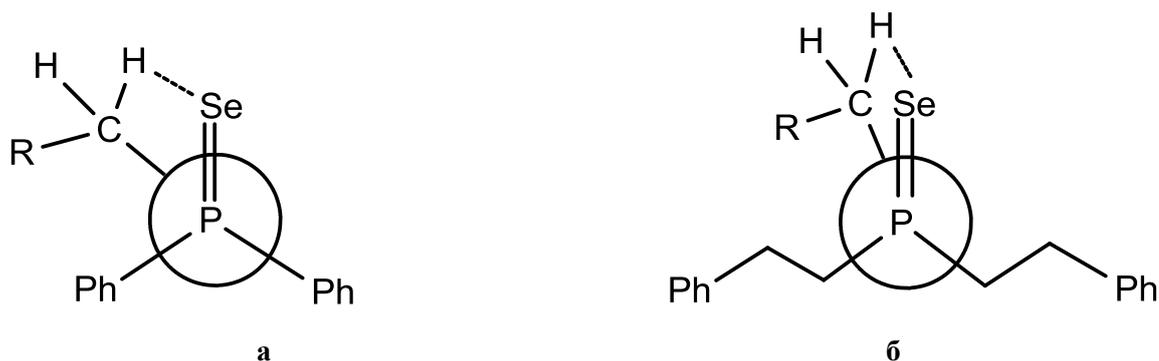


Рисунок 22 – Внутримолекулярное водородное взаимодействие P=Se...H-C<sub>sp3</sub> в предпочтительных конформерах **13-19** (проекция Ньюмена): **а** – *гош*-ориентация Se-алкильного(бензильного) заместителя по отношению к связи P=Se в **13-15**; **б** – *цис*-ориентация Se-алкильного(бензильного) заместителя по отношению к связи P=Se в **16-19**

Кроме того, в некоторых конформерах наблюдаются водородные контакты между атомом водорода *цис*-ориентированного фенильного заместителя при атоме фосфора и атомом селена группы P=Se (расстояние H...Se (Å): 2.882 **13б**; 2.987 **14а**; 2.885 **14б**; 2.981 **14в**; 2.856 **14г**; 2.960 **15а**; 2.975 **15б**).

В соединениях **16-19** с более сложными и разветвленными заместителями *gauche*-формы исключены из конформационного равновесия, и предпочтительной является *cis*-ориентация заместителя R–Se относительно связи P=Se (табл. 9). Ранее подобный факт был установлен для *S*-этильного эфира дифенетилфосфиноселенотиоата **10** [70]: во всех трех возможных конформерах данного соединения заслоненная *cis*-ориентация связей P=Se и S–C<sub>sp3</sub> тиоэтильного фрагмента благоприятна для образования внутримолекулярной водородной связи P=Se⋯H–C<sub>sp3</sub>.

В литературе имеется ограниченное количество данных по ИК спектроскопии соединений со связью P=Se. По сравнению со связями P=O и P=S, связь P=Se считается менее характеристичной [80], валентное колебание группы P=Se дает две полосы: 577-517 см<sup>-1</sup> (I полоса) и 535-473 см<sup>-1</sup> (II полоса) [80-83]. ИК спектры диорганодиселенофосфинатов с щелочными металлами содержат сильные полосы абсорбции при 540-570 и 470-490 см<sup>-1</sup>, которые приписывают асимметричным ( $\nu_{as}$ ) и симметричным ( $\nu_s$ ) колебаниям групп PSe<sub>2</sub> [84].

Согласно квантово-химическому расчету теоретические волновые числа, соответствующие максимуму полосы колебаний связи P=Se в соединениях **13-19** (в вакууме и рассчитанные в бензоле по модели CPCM) находятся в области 579-554 см<sup>-1</sup> (I полоса) и 490-473 см<sup>-1</sup> (II полоса), что хорошо согласуется с экспериментальными данными (табл. 9).

Важно заметить, что в соединениях **13-15** с фенильными заместителями у атома фосфора интенсивность I полосы в несколько раз выше интенсивности полосы II в отличие от соединений **16-18** с фенилэтильными заместителями, в которых интенсивность выше для низкочастотной полосы II (табл. 9). Мы зарегистрировали ИК спектры диселенофосфината **13** в растворе трихлорметана (рис. 23), частоты валентных колебаний связи P=Se практически одинаковы в растворе (554 и 476 см<sup>-1</sup>) и в твердом состоянии (557 и 476 см<sup>-1</sup>) [61] и хорошо согласуются с теоретическими результатами (табл. 9).

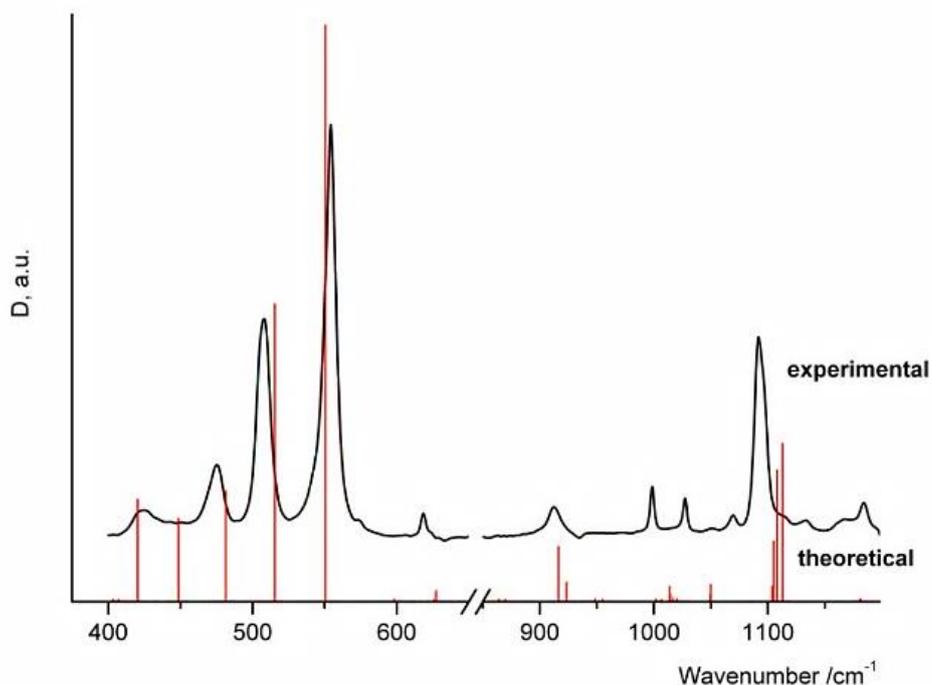


Рисунок 23 – Экспериментальный ИК-фурье спектр (метил)дифенилдиселенофосфината **13** (раствор  $\text{CHCl}_3$ ) и теоретический спектр **13a** по данным метода DFT B3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM

По данным квантово-химических расчетов B3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM теоретические частоты валентных колебаний, характерные для P=Se связи, в возможных конформерах **13-18** практически совпадают (табл. 9), что делает эти формы неразличимыми в симулированных ИК спектрах. Вероятно, по этой причине в экспериментально полученных ИК спектрах для **13-18** не наблюдаются признаки конформационного равновесия.

Сравнение экспериментальных и теоретических полярностей соединений **13-18** (табл. 8) показало, что теоретические дипольные моменты имеют заниженные значения (на 1-2 Дебая), тогда как вычисленные по векторно-аддитивной схеме величины относительно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для объяснения этого факта и общего сравнения величин полярности был проведен теоретический конформационный анализ соединений **13-19** с использованием моделей IPCM [85] и CPCM [86], которые учитывают влияние растворителя – бензола. Значения, рассчитанные с использованием модели CPCM, без сомнения, более точные, поскольку эта модель также оптимизирует геометрию с учетом

эффекта растворителя, тогда как с помощью РСМ рассчитываются только энергетические параметры. В то же время, как видно из табл. 8, даже применение модели РСМ обеспечивает лучшее согласие между экспериментальными и теоретическими значениями дипольного момента, при этом время вычислений по сравнению с расчетами в газовой фазе увеличивается минимально. Анализ данных по диселенофосфинатам **13-18** (табл. 8) показывает, что наилучшее согласие между экспериментальными, вычисленными по векторно-аддитивной схеме и теоретическими значениями достигается при использовании модели СРСМ. Для соединений **13-14** наблюдается идеальное согласие дипольных моментов. Значения экспериментальной полярности немного выше теоретических в случае соединений **15-18**, причем наибольшее отклонение наблюдается для бензил-замещенных **15** и **18**. Теоретические (модель СРСМ) и вычисленные дипольные моменты хорошо согласуются для соединения **19**. Таким образом, модель СРСМ является наилучшим выбором для расчета теоретической полярности диселенофосфинатов в случае диорганодиселенофосфинатов **13-19**.

Относительные энергии возможных конформеров **13-19**, рассчитанные в газовой фазе и в растворе бензола (в приближении ВЗРW91/6-311++G(df,p)+СРСМ), различаются не более чем на 3.9 кДж·моль<sup>-1</sup>, следовательно, вклад эффектов сольватации при оценке термодинамических характеристик стабильных конформаций диселенофосфинатов **13-19** менее важен, особенно в растворителях с низкой полярностью.

Таким образом, в растворе диселенофосфинаты **13-19** существуют в виде конформационного равновесия нескольких форм с заторможенной *гош*- и *транс*-или заслоненной *цис*-ориентацией фенилакильных, *Se*-алкильных и *Se*-бензильных радикалов относительно связи P=Se. В предпочтительных конформерах возможно образование внутримолекулярных водородных связей между атомом водорода *Se*-алкильных(бензильных) или фенильных заместителей у атома фосфора и атомом селена группы P=Se. Полученные данные находятся в согласии с результатами предыдущих конформационных исследований соединений четырехкоординированного фосфора: в большинстве случаев предпочтительными

являются заторможенные *госи*- или *транс*-конформации независимо от природы гетероатома, связанного с фосфором, количества осей внутреннего вращения в молекуле и природы заместителей у атома фосфора, что также справедливо для классических органических соединений [65]. В растворе и в газовой фазе для соединений четырехкоординированного фосфора с двумя и более осями внутреннего вращения (особенно, если эти оси принадлежат разным атомам) часто наблюдается равновесие между несколькими энергетически предпочтительными и наименее стерически затрудненными заторможенными конформациями [67, 70, 74]. Исключение из этого правила, а именно возникновение заслоненных *цис*-конформаций, обусловлено дополнительными внутримолекулярными взаимодействиями, например, наличием водородной связи [70, 74].

### **2.3 Механизм присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам**

Третичные фосфинхалькогениды находят широкое применение в качестве лигандов для металлокомплексных катализаторов, предшественников фармацевтических соединений, а также в селенсодержащих наночастицах [87–95].

Реакция прямого присоединения фрагментов Р–Н к непредельным соединениям в присутствии основания и металлического катализатора или радикального инициатора в различных органических растворителях является традиционным методом образования связи С–Р. Совершенно новым подходом явился процесс гидрофосфинирования и гидрофосфинилирования кратных связей С–С фосфинами и их халькогенидами без участия катализаторов, инициаторов и растворителей [96]. Эффективный атом-экономный зеленый синтез третичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов был разработан на основе присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов к широкому ряду алкенов (гептен, циклогексен, стиролы, аллиловый спирт, виниловые эфиры, винилсульфиды, винилселениды, триметил(винил)силан, винилимидазол, винилацетат) без участия катализаторов и растворителей [97, 98]. В результате

хемо- и региоселективных реакций происходит образование соответствующих аддуктов против правила Марковникова с хорошим количественным выходом [97, 98], причем наиболее реакционно способным оказался дифенилфосфинсульфид, вероятно вследствие низкой энергии разрыва связи P–H [98].

Интересен механизм протекания подобных реакций. Было сделано предположение, что такое присоединение происходит по молекулярному механизму через шести- или четырехчленное переходное состояние – с согласованным переносом электронных пар (или одного электрона) без предварительного образования ионов или радикалов [97]. Движущими силами процесса, вероятно, являются способность атома фосфора расширять свою координационную сферу, с одной стороны, и поляризуемость алкенов и алкинов, с другой. Фосфорсодержащий фрагмент в таких динамических реакционноспособных комплексах (промежуточных или переходных состояниях) может выполнять функцию организационного центра в степени, сходной с катализом металлами. Также возможно не катализируемое присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам по молекулярному механизму через пятичленное переходное состояние, за которым следует согласованная перегруппировка связей без предварительного образования ионов или радикалов. Движущей силой этого пути может являться частичный положительный заряд на атоме четырехкоординированного фосфора и поляризуемость двойной связи, что обеспечивает частичный отрицательный заряд на  $\beta$ -углероде винильной группы.

С целью выяснения и теоретического обоснования механизма присоединения вторичных фосфинсульфидов **20-22** и фосфинселенидов **23-25** к алкилвинилселенидам **26, 27** мы исследовали эти реакции методом DFT с использованием гибридного функционала B3PW91 и базисного набора 6-31G(d), успешно применявшихся в исследованиях реакций ранее, например в [99], а также основываясь на данных работы [100]. Полученные результаты были сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными: третичные фосфинхалькогениды образуются против правила Марковникова, хемо- и региоселективно в отсутствие катализаторов и растворителей [97].

Механизм реакций присоединения диметилфосфинсульфида **20**, дифенилфосфинсульфида **21**, дифенилэтилфосфинсульфида **22**, диметилфосфинселенида **23**, дифенилфосфинселенида **24**, дифенилэтилфосфинселенида **25** к винилпентилселениду **26** и винилгексилселениду **27** по данным квантово-химических расчетов представлен на схеме 4.

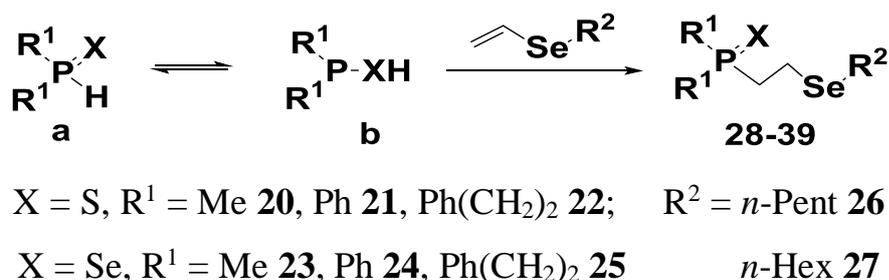


Схема 4 – Присоединение вторичных фосфинхалькогенидов **20-25** к винилселенидам **26** и **27**

Прежде всего был осуществлен теоретический конформационный анализ исходных соединений и продуктов реакции, найдены наиболее энергетически предпочтительные формы для всех структур [101-104]. Исходные реагенты представляют собой вторичные фосфинсульфиды и селениды с алкильными, фенильными и фенилалкильными заместителями, которые по данным теоретических расчетов существуют в растворе в виде двух таутомерных форм – соединений четырехкоординированного (**20-25a**) и трехкоординированного (**20-25b**) атома фосфора. Было установлено, что энергетически предпочтительными таутомерами являются вторичные фосфинхалькогениды с двойной связью P=X (табл. 10), что согласуется с немногочисленными данными по таутомеризации фосфинхалькогенидов со связями P=S и P=Se [105]. В смеси также присутствует некоторое количество халькогенфосфинистых кислот R<sup>1</sup><sub>2</sub>P–XH, образующихся в результате димеризации.

Таблица 10 – Энергетические характеристики (кДж·моль<sup>-1</sup>) таутомеризации соединений **20-25**.

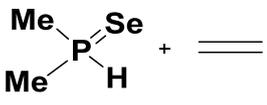
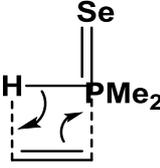
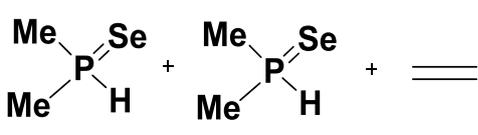
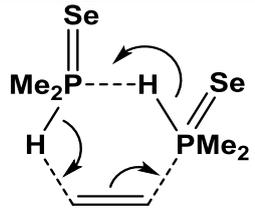
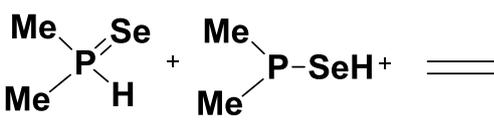
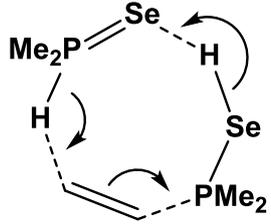
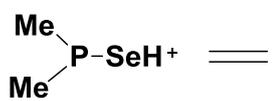
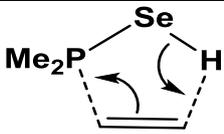
№	Энергия димеризации $\Delta E_{\text{димер}}$	Энергия активации $\Delta E^{\#}$	Разность энергий таутомеров $\Delta E^{(P=X/P-XH)}$
<b>20</b>	-15.1	64.0	9.7
<b>21</b>	-14.1	76.4	17.3
<b>22</b>	-10.3	85.8	21.4
<b>23</b>	-49.9	45.7	8.2
<b>24</b>	-47.0	34.4	3.9
<b>25</b>	-8.2	30.9	4.9

Исследование механизма взаимодействия каждой из таутомерных форм с винилселенидами показало, что с наименьшими энергетическими затратами протекают реакции с участием P–XH форм. Так, в случае взаимодействия диметилфосфинселенида **23a** с винилметилселенидом для четырехчленного переходного состояния  $\Delta E^{\#}$  равна 286.0 кДж·моль<sup>-1</sup>, тогда как аналогичная реакция гидроселенодиметилфосфина Me<sub>2</sub>P–SeH **23b** протекает через пятичленное переходное состояние с  $\Delta E^{\#}$  равной 46.6 кДж·моль<sup>-1</sup>. Важно отметить, что небольшое количество таутомера гидроселенодиорганоселенида необходимо для протекания реакции, он выступает в качестве катализатора и не расходуется.

Для более точного установления механизма реакций присоединения было рассмотрено несколько возможных путей их протекания (**A-D** на схеме 5).



Таблица 11 – Возможные переходные состояния реакции фосфинселенида **23** с этиленом.

Путь	Реагенты	ПС	$\Delta E^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
A			321.0
B			195.0
C			69.1
D			49.3

На следующем этапе было исследовано взаимодействие фенил- и фенилэтилзамещенных фосфинов **21-25** с винилселенидами **26** и **27**. По данным расчетов, реакции присоединения протекают в одну стадию по пути **C**, с образованием переходных состояний в виде тримолекулярных комплексов. Комплексы включают в себя обе таутомерные формы фосфинхалькогенидов и алкилзамещенный винилселенид. На рис.24 представлена схема реакции присоединения пентил(винил)селана **26** к фосфинселениду **24** согласно данным теоретических расчетов.

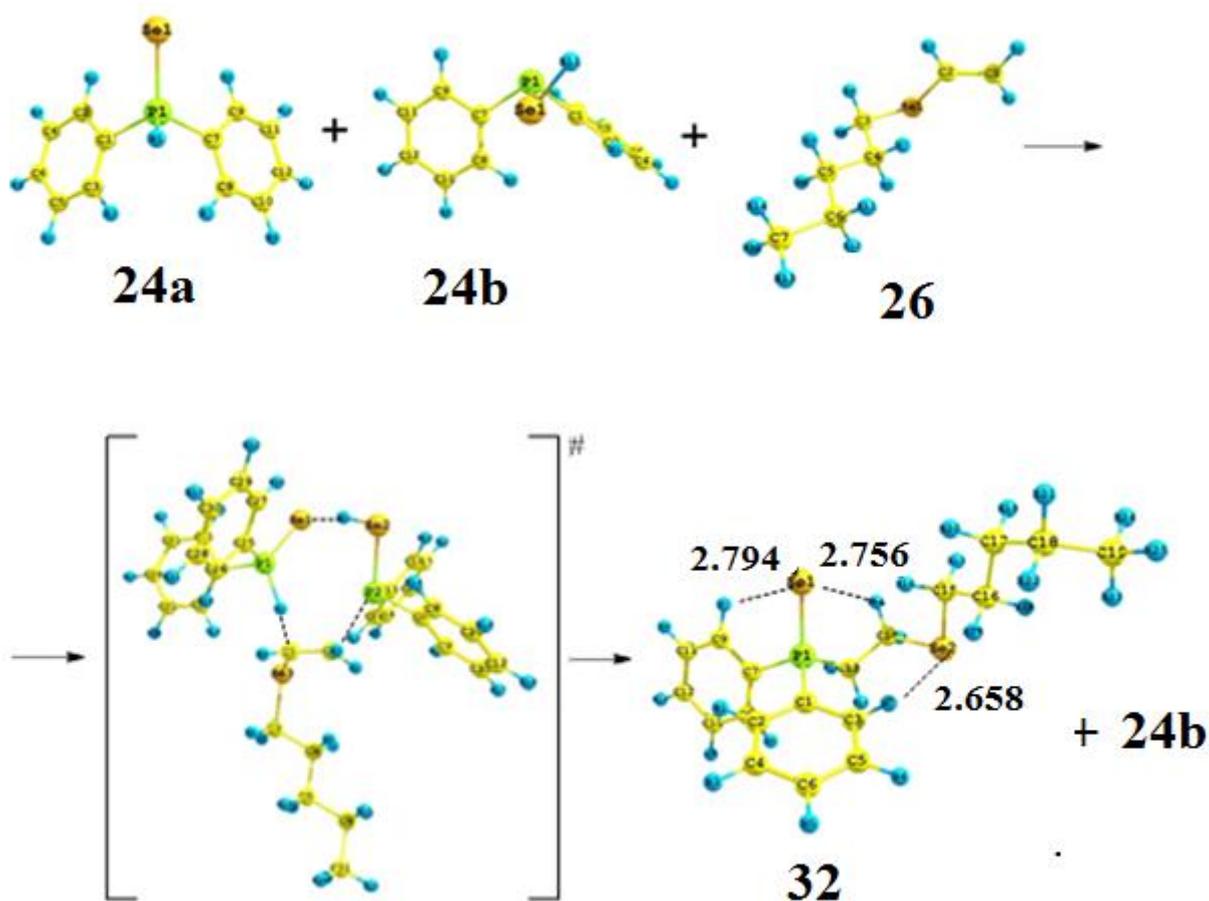


Рисунок 24 – Механизм реакции присоединения фосфинселенида **24** к винилселениду **26** по данным DFT расчетов

Наблюдаются следующие изменения межатомных расстояний по сравнению с параметрами исходных реагентов: длины связей P=S, P=Se, P–H, S–H, Se–H и C=C увеличиваются, тогда как P–S и P–Se – уменьшаются (табл. 12). В переходных состояниях образуются новые межмолекулярные контакты S··H, Se··H, C··H и P··C.

Согласно квантово-химическим расчетам для реагентов **20-25** таутомеры со связью P=X энергетически предпочтительны, однако энергетический барьер ниже для реакций присоединения с участием P–XH форм. Совместный учёт двух факторов – величины барьера переходного состояния и энергетической предпочтительности таутомеров – позволяет выбрать в качестве оптимального именно путь **C**: атом водорода от группы P–Se–H уходит к P=Se, еще один водород – от H–P=Se уходит к алкenu и затем к P–Se–H (уходит из реакции в неизменном

виде). В таком случае, оба таутомера участвуют в превращении, образуя совместно с молекулой винилселенида переходное состояние, трансформирующееся в стабильный продукт реакции. Восьмичленные переходные состояния на пути С (как и предреакционные комплексы) стабилизированы благодаря наличию водородных контактов (табл. 12).

Таблица 12 – Межатомные расстояния (Å) в переходных состояниях реакций соединений **20-25** с винилселенидами **26, 27** (путь С)<sup>a</sup>

	P1=X1	P1-H1	P2-X2	X2-H2	X1-H2	C1-H1	P2-C2
<b>20</b>	1.957	1.419	2.151	1.347			
<b>20 + 26</b>	2.004	1.657	2.150	1.383	2.283	1.402	2.294
<b>20 + 27</b>	2.004	1.657	2.150	1.383	2.283	1.402	2.295
<b>21</b>	1.959	1.418	2.149	1.348			
<b>21 + 26</b>	2.013	1.751	2.101	1.429	2.046	1.355	2.404
<b>21 + 27</b>	2.013	1.752	2.102	1.429	2.048	1.353	2.405
<b>22</b>	1.961	1.421	2.153	1.347			
<b>22 + 26</b>	2.012	1.691	2.107	1.427	2.025	1.400	2.355
<b>22 + 27</b>	2.060	1.636	2.060	1.580	2.138	1.445	2.301
<b>23</b>	2.092	1.418	2.275	1.483			
<b>23 + 26</b>	2.145	1.632	2.278	1.540	2.271	1.437	2.287
<b>23 + 27</b>	2.145	1.631	2.278	1.540	2.269	1.438	2.287
<b>24</b>	2.094	1.417	2.268	1.484			
<b>24 + 26</b>	2.155	1.637	2.227	1.593	2.035	1.503	2.342
<b>24 + 27</b>	2.153	1.596	2.228	1.600	2.085	1.569	2.178
<b>25</b>	2.098	1.420	2.275	1.481			
<b>25 + 26</b>	2.143	1.636	2.251	1.561	2.140	1.444	2.302
<b>25 + 27</b>	2.143	1.636	2.251	1.562	2.138	1.445	2.301

<sup>a</sup> Нумерация атомов в переходных состояниях на пути С приведена на схеме 3

Рассчитанные энергии активации реакций присоединения фосфинхалькогенидов **20-25** к винилселенидам **26** и **27**, а также длины водородных контактов в молекулах предпочтительных конформеров образующихся аддуктов **28-39** приведены в табл. 13.

Таблица 13 – Энергии активации и энтальпии реакции (кДж·моль<sup>-1</sup>) и длины Н-контактов (Å) аддуктов **28-39**.

	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta E_{реакции}$	Конформер	X···H–C–Se	X···H–C <sub>арил</sub>	Se···H
<b>28</b>	104.1	-140.5	<i>гош,гош,гош</i>	-	-	2.853
<b>29</b>	104.1	-140.5	<i>гош,гош,гош</i>	-	-	2.854
<b>30</b>	100.8	-129.9	<i>гош,цис,цис</i>	2.956	2.776	2.735
<b>31</b>	100.8	-129.9	<i>гош,цис,цис</i>	2.929	2.776	2.635
<b>32</b>	92.8	-129.1	<i>гош,гош,гош</i>	2.982	-	2.823
<b>33</b>	92.9	-129.1	<i>гош,гош,гош</i>	2.981	-	2.820
<b>34</b>	61.0	-144.1	<i>гош,гош,гош</i>	-	-	3.085
<b>35</b>	61.0	-144.2	<i>гош,гош,гош</i>	-	-	3.085
<b>36</b>	72.9	-128.1	<i>гош,цис,цис</i>	2.756	2.794	2.658
<b>37</b>	73.0	-128.0	<i>цис,цис,гош</i>	2.880	2.780	2.861
<b>38</b>	50.8	-148.8	<i>транс,гош,цис</i>	2.813, 2.894	2.988	2.807
<b>39</b>	50.7	-148.9	<i>гош,транс,гош</i>	2.825, 2.917, 2.973	-	2.817

Аддукты **28-39** представляют собой третичные фосфинхалькогениды с пирамидальным атомом фосфора и преимущественно *гош*- или *цис*-ориентированными заместителями при нем (диэдральные углы X=P–C(R<sup>1</sup>) и X=P–C–C). Конформации молекул аддуктов **28-39** стабилизированы внутримолекулярными водородными контактами между атомом серы/селена группы P=X (X = S, Se) или атомом селена алкил(винил)селанильного фрагмента и различными атомами водорода алкильных, фенильных и фенилэтильных заместителей у атома фосфора (Se···H).

Вторичные фосфинселениды более реакционноспособны по сравнению с фосфинсульфидами, о чем свидетельствуют значения энергии активации реакций (табл. 13). Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися данными по формированию связей С–Р в результате присоединения РН-аддендов к алкенам [72, 96, 97].

Таким образом, механизм присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов к алкилзамещенным винилселенидам в отсутствие катализаторов и растворителей был изучен методом теории дифференциала плотности. Реакции присоединения протекают против правила Марковникова по молекулярному механизму через энергетически выгодное восьмичленное переходное состояние, приводя к образованию третичных фосфинсульфидов или фосфинселенидов.

\*\*\*

Результаты, представленные в Главе 2, могут быть полезны для развития конформационного анализа как необходимого этапа в синтезе фосфорорганических соединений, содержащих связи фосфор-сера и фосфор-селен, например, полифункциональных производных селенофосфиновых и диселенофосфиновых кислот, обладающих определенными координационными и биологическими свойствами, а также для объяснения и прогнозирования реакционной способности таких соединений.

## ГЛАВА 3

### Механизм реакций соединений гипервалентных кремния и германия с нуклеофильными реагентами

Гетероциклические соединения гипервалентных атомов, прежде всего внутрикомплексные соединения триэтанолamina – металлaтpаны обладают уникальными физическими и химическими свойствами, которые обусловлены их необычной тригонально-бипирамидальной структурой с трансаннулярной связью азот-элемент и наличием аксиального фрагмента. В настоящее время известны комплексы триэтанолamina с кремнием, германием, оловом, углеродом, бором, фосфором, мышьяком, а также висмутом, титаном, ванадием, алюминием и железом [106, 107]. Наиболее изучены соединения элементов 14 группы – силатpаны и герматpаны, а также их бициклические аналоги –оканы и моноциклические – гипoaтpаны. Разнообразная биологическая активность таких атpановых систем зависит от природы заместителей, и они могут являться как эффективными иммуностимуляторами и адаптогенами, так и иммунодепрессантами, оказывая стимулирующее либо ингибирующее действие на жизнедеятельность микро- и макроорганизмов [108-115]. Кроме того, атpаны нашли применение в качестве важных функциональных реагентов [116-120], катализаторов в процессе получения полиуретанов [121, 122].

Недавние достижения, проблемы и перспективы использования атpанов приведены в [123-125]. В литературе имеются данные по теоретическому исследованию структуры и гипервалентной внутримолекулярной координации  $N \rightarrow X$  ( $X = C, Si, Ge, B, P$ ) некоторых атpановых систем [126-136], оканов [137-144] и гипoaтpанов [141, 145-148].

Длина и прочность внутримолекулярной трансаннулярной связи  $N \rightarrow X$  определяются числом и природой электроотрицательных заместителей у центрального атома X: увеличение числа высокоэлектроотрицательных заместителей у атома кремния или германия существенно сокращает длину связи  $N \rightarrow X$  и, следовательно, повышает ее прочность [127].

Несмотря на долгую историю развития химии атрановых систем, вопросы, касающиеся их пространственного и электронного строения, а также механизмов реакций с их участием не теряют актуальности, чему во многом способствует развитие методов квантовой химии. Новые результаты позволяют обосновывать имеющиеся экспериментальные данные. Различные аспекты реакционной способности атранов рассмотрены в обзорах [124, 148], изучение электронодонорной способности гетероатомов силатранильной группы расчетными методами описано в работах [149-151]. Публикации, в которых рассматриваются механизмы реакций металлатранов и их аналогов с нуклеофилами, крайне ограничены. Результаты теоретических исследований реакций гидролиза некоторых атранов, оканов и гипоатранов приведены в [127, 147, 151-156].

Мы провели теоретическое исследование реакций 1-замещенных атранов, 2,2-дизамещенных оканов и 1,1,1-тризамещенных гипоатранов с нуклеофильными реагентами – водой и спиртами (метанолом и этанолом).

### **3.1 Механизм реакций гидролиза 1-замещенных силатранов и герматранов, 2,2-дизамещенных силоканов и гермокканов, 1,1,1-тризамещенных гипосилатранов и гипогерматранов**

В литературе имеется незначительное количество работ, в которых исследованы механизмы реакций атранов и их бициклических и моноциклических аналогов с нуклеофильными реагентами. Механизм реакций гидролиза силатранола и герматранола, изученный методом Хартри-Фока, обсуждался в работе [127]. Недавно опубликованы результаты теоретического исследования гидролиза 1-гидроксисила- и герматрана, 2,2-дигидроксисило- и гермоккана [154] и 1-галоген(метил) замещенных атранов и оканов [155] методами теории дифференциала плотности.

Известно, что атрановые структуры достаточно устойчивы к влаге воздуха по сравнению с триалкоксисилатранами. Экспериментальные данные по

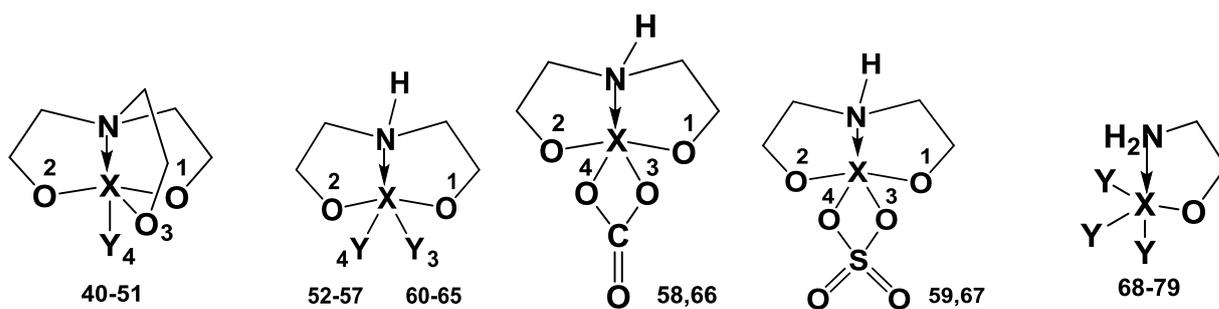
гидролитической устойчивости силатранов и герматранов крайне ограничены, например, для 1-метил- и 1-гидроксисилатранов и -герматранов они приведены в работе [127], кинетика гидролиза 1-замещенных силатранов изучена в [157, 158]. Авторы [127] выявили важную роль в стабилизации *эндо*-конфигурации силатранов и герматранов не только атомов кремния, германия и азота (наличие трансаннулярного связывания), но и кислорода, а также других атомов каркаса, что проявляется в параметрах молекулярных орбиталей. Авторы считают, что стабильность силатранов и герматранов в реакциях гидролиза определяется не столько внутренними факторами, сколько внешними – энтропия системы увеличивается, и свободная энергия уменьшается.

Ряд моноциклических 1,1,1-тризамещенных гипонатранов был получен в ходе реакции Воронкова [141] в среде этанола, а также в воде, что свидетельствует об их гидролитической устойчивости.

Для теоретического исследования реакций атранов и их аналогов с нуклеофильными реагентами был использован метод теории функционала плотности с гибридным функционалом B3PW91 и расширенным базисным набором 6-311++G(df,p), который ранее успешно использовался для изучения реакций гидролиза атрановых, окановых и гипонатрановых систем [99, 154-156]. Во всех случаях проводилась полная оптимизация геометрических параметров молекул – исходных реагентов, переходных состояний и продуктов реакций. Соответствие найденных структур минимумам энергии доказывалось всеми положительными собственными значениями матрицы Гессе (для устойчивых молекул) и наличием одного отрицательного собственного значения матрицы Гессе в случае переходных состояний. Во всех случаях для подтверждения соответствия найденной структуры переходного состояния изучаемых реакций выполнялись спуски из переходного состояния в сторону исходной молекулы и в сторону продукта реакции.

Для начала мы провели теоретический конформационный анализ исходных атрановых структур:

1-замещенных силатранов и герматранов – 1-фтор-2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]-ундекана **40**, 1-хлор-2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундекана **41**, 1-бром-2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]-ундекана **42**, 2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундекан-1-ил перхлората **43**, 2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундекан-1-ил нитрата **44**, 1-тиоцианат-2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундекана **45**, 1-фтор-2,8,9-триокса-5-аза-1-гермабицикло[3.3.3]ундекана **46**, 1-хлор-2,8,9-триокса-5-аза-1-гермабицикло[3.3.3]ундекана **47**, 1-бром-2,8,9-триокса-5-аза-1-гермабицикло[3.3.3]ундекана **48**, 2,8,9-триокса-5-аза-1-гермабицикло[3.3.3]ундекан-1-ил перхлората **49**, 2,8,9-триокса-5-аза-1-гермабицикло[3.3.3]ундекан-1-ил нитрата **50**, 1-тиоцианат-2,8,9-триокса-5-аза-1-гермабицикло[3.3.3]ундекана **51**; дизамещенных силоканов и гермоканов – 2,2-дифтор-1,3,6,2-диоксазасилокана **52**, 2,2-дихлор-1,3,6,2-диоксазасилокана **53**, 2,2-дибром-1,3,6,2-диоксазасилокана **54**, 1,3,6,2-диоксазасилокан-2,2-диил диперхлората **55**, 1,3,6,2-диоксазасилокан-2,2-диил динитрата **56**, 2,2-дитиоцианат-1,3,6,2-диоксазасилокана **57**, 1,3,5,11-тетраокса-8-аза-4-силаспиро[3,7]ундекан-2-она **58**, 1,3,5,11-тетраокса-2-тиа-8-аза-4-силаспиро[3,7]ундекан 2,2-диоксида **59**, 2,2-дифтор-1,3,6,2-диоксазагермокана **60**, 2,2-дихлор-1,3,6,2-диоксазагермокана **61**, 2,2-дибром-1,3,6,2-диоксазагермокана **62**, 1,3,6,2-диоксазагермокан-2,2-диил диперхлората **63**, 1,3,6,2-диоксазагермокан-2,2-диил динитрата **64**, 2,2-дитиоцианат-1,3,6,2-диоксазагермокана **65**, 1,3,5,11-тетраокса-8-аза-4-гермаспиро[3,7]ундекан-2-она **66**, 1,3,5,11-тетраокса-2-тиа-8-аза-4-гермаспиро[3,7]ундекан 2,2-диоксида **67**; 1,1,1-замещенных гипосилатранов и гипогерматранов – 2-((трифторсилил)окси)этанамина **68**, 2-((трихлорсилил)окси)этанамина **69**, 2-((трибромсилил)окси)этанамина **70**, (2-амино-этокси)силантриил триперхлората **71**, (2-аминоэтокси)силантриилтринитрата **72**, 2-((третиоцианат-силил)окси)этанамина **73**, 2-((трифторгермил)окси)этанамина **74**, 2-((трихлоргермил)окси)этанамина **75**, 2-((трибромгермил)окси)этанамина **76**, (2-аминоэтокси)германтриил триперхлората **77**, (2-аминоэтокси)германтриил тринитрата **78**, 2-((третиоцианатгермил)окси)этанамина **79**.



X = Si, Y = F **40, 52, 68**; Y = Cl **41, 53, 69**; Y = Br **42, 54, 70**; Y = OClO<sub>3</sub> **43, 55, 71**;  
 Y = ONO<sub>2</sub> **44, 56, 72**; Y = SCN **45, 57, 73**; X = Ge, Y = F **46, 60, 74**; Y = Cl **47, 61, 75**;  
 Y = Br **48, 62, 76**; Y = OClO<sub>3</sub> **49, 63, 77**; Y = ONO<sub>2</sub> **50, 64, 78**; Y = SCN **51, 65, 79**;  
 X = Si **58, 59**; X = Ge **66, 67**

Конформационный анализ участников реакций является необходимым этапом в изучении их реакционной способности и установлении механизмов реакций. Для каждого соединения **40-79** были найдены энергетически наиболее предпочтительные конформеры, структуры которых в дальнейшем были использованы в качестве исходных реагентов при расчете механизмов реакций с их участием. Разница в энергиях конформеров составила 5-15 кДж·моль<sup>-1</sup>. Энергетические барьеры переходов между конформерами оказались чуть выше – 18-46 кДж·моль<sup>-1</sup>. Исследовались реакции с участием конформеров как с нулевыми относительными энергиями, так и энергетически менее предпочтительных структур. При этом энергетические барьеры для последних оказались на 5-25 кДж·моль<sup>-1</sup> выше по сравнению с первыми.

Согласно квантово-химическим расчетам [156], 1-замещенные атраны **40-51** представляют собой классические атрановые системы, где атом Si или Ge имеют конфигурацию уплощенного тетраэдра, атом N также уплощен; заместители при атоме Si(Ge) занимают аксиальное положение. Восьмичленные Si,N,O-содержащие циклы в них имеют конформации *короны* (*кресло-кресло*, *кресло-ванна*), в молекулах присутствует трансаннулярная связь N→X (X = Si, Ge).

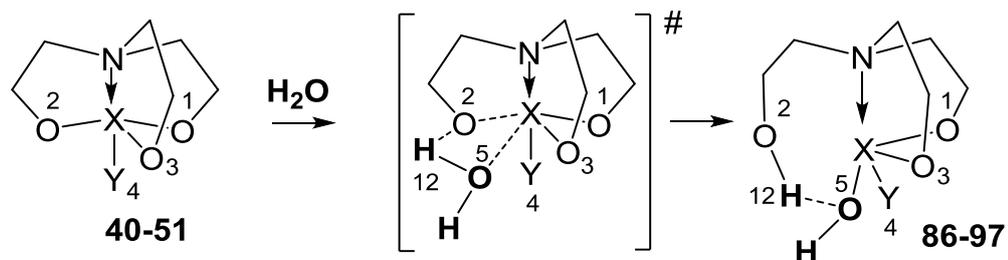
Исследование строения галогензамещенных гермоканов **60-62** проведено в [154, 159]. 2,2-Дизамещенные 1,3,6,2-диоксазасилоканы **52-59** и 1,3,6,2-

диоксазагермоканы **60-67** имеют конформацию симметричной *короны* (*кресло-кресло*), где наблюдается сближение атомов кремния или германия и азота [156]. Структура атомов кремния и германия представляет собой тетраэдр, где один из заместителей занимает аксиальное положение, а другой – экваториальное, в случае соединений **52-57** и **60-65**, в производных **58**, **59**, **66** и **67** аксиальное и экваториальное положения занимают связи между атомами кремния (германия) и кислорода фрагментов  $O_2C=O$  или  $O_2SO_2$ .

Исходные гипоатраны **68-79** [141] представляют собой молекулы, в которых атомы кремния или германия являются уплощенными тетраэдрами и сближены с атомом азота; атом кислорода и два заместителя при атоме Si (Ge) находятся в экваториальных положениях, а третий заместитель – в аксиальном. Соединения с перхлоратными (**71**, **77**), нитратными (**72**, **78**) и тиоцианатными (**73**, **79**) заместителями стабилизированы благодаря наличию водородных контактов между одним из атомов водорода аминогруппы и гетероатомом (кислородом или азотом) одной из функциональных групп при атоме кремния или германия. В галогензамещенных гипоатранах (**68-70**, **74-76**) возможно образование контактов с участием галогена и атомом водорода аминогруппы. *Эндо*-конфигурация гипоатранов **68-79** обусловлена наличием трансаннулярного взаимодействия  $N \rightarrow Si$  или  $N \rightarrow Ge$ , так же, как и в атранах **40-51** и оканах **52-67**.

### 3.1.1 Реакции гидролиза 1-замещенных силатранов и герматранов

Механизм реакций 1-замещенных силатранов **40-45** и герматранов **46-51** с одной молекулой воды по данным квантово-химических расчетов представлен на схеме 6 [156, 159-162].



X = Si, Y = F **40, 86**; Y = Cl **41, 87**; Y = Br **42, 88**; Y = OClO<sub>3</sub> **43, 89**; Y = ONO<sub>2</sub> **44, 90**; Y = SCN **45, 91**; X = Ge, Y = F **46, 92**; Y = Cl **47, 93**; Y = Br **48, 94**; Y = OClO<sub>3</sub> **49, 95**; Y = ONO<sub>2</sub> **50, 96**; Y = SCN **51, 97**

Схема 6 – Гидролиз атранов **40-51**

В качестве примеров на рис. 25 представлены схемы реакций гидролиза соединений **43** и **48** по данным теоретических расчетов.

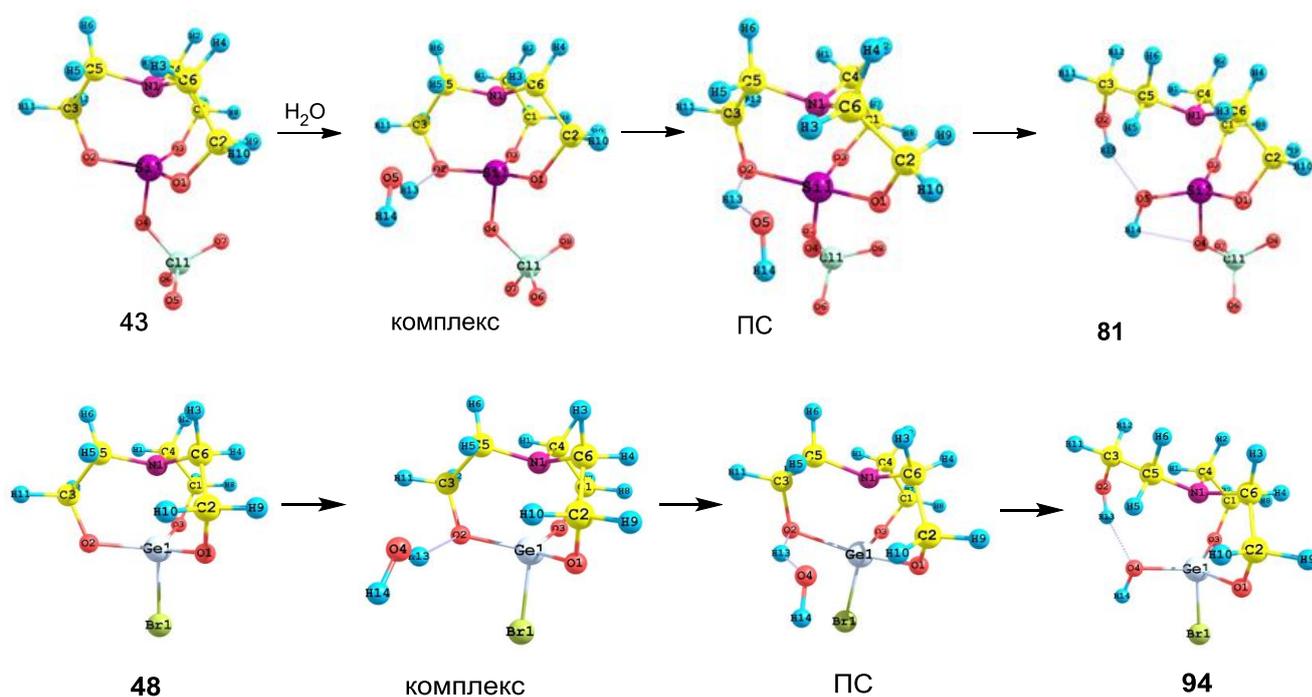


Рисунок 25 – Механизм реакций гидролиза силатрана **43** и герматрана **48** по данным DFT расчетов

По данным квантово-химических расчетов реакции гидролиза атранов **40-51** протекают в одну стадию с образованием предреакционного комплекса между

исходным атраном и молекулой воды, который трансформируется в переходное состояние, и в результате разрыва одной из связей Si(Ge)–O образуется продукт реакции.

Первоначально при взаимодействии атрана с молекулой воды возникает предреакционный комплекс, в котором образуется контакт между одним из протонов молекулы воды и атомом O2 или O1 атрана, наблюдается сокращение длины связи N–Si (N–Ge) (табл. 14). Трансформация предреакционных комплексов приводит к переходным состояниям, для которых характерно дальнейшее сокращение расстояния N–Si (N–Ge), растяжение связи Si(Ge)–O2 и уплощение гетероатомных фрагментов; возникает контакт O2–H12, а связь O5–H12 растягивается (табл. 14).

Таблица 14 – Реакции гидролиза соединений **40-51**: длины связей X–N (реагент, предреакционный комплекс, переходное состояние, продукт), Å и O5–H12 (водородная связь, продукт), Å

№	X	Y	r(X–N)	r(X–N) <sup>комплекс</sup>	r(X–N) <sup>ПС</sup>	r(X–N) <sup>продукт</sup>	r(O5–H12)
<b>40</b>	Si	F	2.344	2.260	2.104	2.421	1.817
<b>41</b>		Cl	2.382	2.360	2.111	2.478	1.837
<b>42</b>		Br	2.377	2.351	2.106	2.439	1.836
<b>43</b>		OCIO <sub>3</sub>	2.210	2.190	2.064	2.220	1.852
<b>44</b>		ONO <sub>2</sub>	2.248	2.184	2.082	2.276	1.835
<b>45</b>		SCN	2.240	2.223	2.078	2.305	1.854
<b>46</b>	Ge	F	2.283	2.260	2.201	2.287	1.787
<b>47</b>		Cl	2.315	2.291	2.221	2.330	1.794
<b>48</b>		Br	2.322	2.297	2.224	2.331	1.798
<b>49</b>		OCIO <sub>3</sub>	2.211	2.194	2.174	2.203	1.821
<b>50</b>		ONO <sub>2</sub>	2.241	2.224	2.194	2.230	1.803
<b>51</b>		SCN	2.254	2.236	2.192	2.269	1.811

В результате разрыва связи Si(Ge)–O2 и раскрытия одного из полуколец атранового остова образуются продукты гидролиза – окановые структуры: 2-фтор-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,6,2-диоксазасилокан-2-ол **86**, 2-хлор-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,6,2-диоксазасилокан-2-ол **87**, 2-бром-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,6,2-диоксазасилокан-2-ол **88**, 2-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,6,2-диоксазасилокан-2-ил перхлорат **89**, 2-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,6,2-диоксазасилокан-2-ил нитрат **90**, 6-(2-гидроксиэтил)-2-тиоцианато-1,3,6,2-диоксазасилокан-2-ол **91**, 2-фтор-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,6,2-диоксазагермокан-2-ол **92**, 2-хлор-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,6,2-диоксазагермокан-2-ол **93**, 2-бром-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,6,2-диоксазагермокан-2-ол **94**, 2-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,6,2-диоксазагермокан-2-ил перхлорат **95**, 2-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,6,2-диоксазагермокан-2-ил нитрат **96**, 6-(2-гидроксиэтил)-2-тиоцианато-1,3,6,2-диоксазагермокан-2-ол **97** (схема 6).

Согласно результатам теоретических расчетов молекулы продуктов **86-97** стабилизированы трансаннулярным взаимодействием N→Si или N→Ge, а также внутримолекулярными водородными связями O5···H12 (табл. 14). Окановый фрагмент молекул продуктов имеет структуру симметричной *короны* (*ванна-ванна*) для силоканов **86-91** или *ванны-кресла* для гермоканов **92-97**. Атом кремния (германия) является уплощенным тетраэдром, заместитель при нем занимает аксиальное положение, азотсодержащий фрагмент также достаточно уплощен. Длина связи N→Si (N→Ge) в молекулах продуктов больше (табл. 14), чем в молекулах исходных атранов, за исключением перхлорат- и нитропроизводных **49** и **50**.

Реакции гидролиза соединений **40-51** контролируются термодинамическими факторами. Симбатное изменение энтальпий активации и энергий Гиббса активации (табл. 15) свидетельствует о существенной роли в процессе энтальпийной составляющей. Энтропийная составляющая остается практически постоянной, то есть существенного вклада не вносит. Данный вывод справедлив как для активационных параметров, так и для энтальпии реакции (тепловой эффект) и энергии Гиббса реакции.

Таблица 15 – Энергетические (кДж·моль<sup>-1</sup>) и геометрические (для переходных состояний, Å) характеристики соединений **40-51**

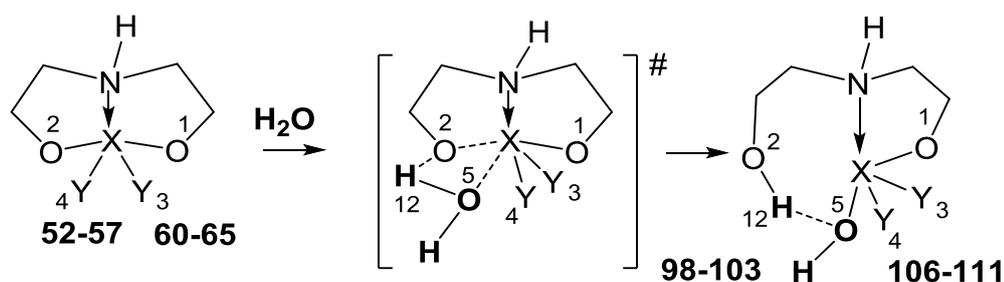
№	X	Y	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_r$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G_r$	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	r(X–O5)	r(X–O2)	r(O5–H12)	r(H12–O2)
<b>40</b>	Si	F	71.4	-2.0	126.3	39.7	-919	1.941	1.915	1.216	1.193
<b>41</b>		Cl	73.5	-2.7	129.0	37.6	-949	1.939	1.914	1.210	1.199
<b>42</b>		Br	72.9	-3.9	128.3	37.4	-961	1.936	1.914	1.209	1.201
<b>43</b>		OCIO <sub>3</sub>	66.4	-4.1	120.0	37.6	-982	1.911	1.893	1.195	1.216
<b>44</b>		ONO <sub>2</sub>	75.1	-4.9	127.9	37.5	-958	1.920	1.905	1.195	1.215
<b>45</b>		SCN	81.0	10.6	133.9	50.8	-975	1.941	1.908	1.203	1.203
<b>46</b>	Ge	F	61.8	-12.9	112.3	30.0	-826	2.054	2.063	1.223	1.184
<b>47</b>		Cl	66.9	-2.3	117.6	39.7	-836	2.073	2.070	1.220	1.185
<b>48</b>		Br	67.3	-2.1	117.8	39.9	-842	2.078	2.075	1.218	1.187
<b>49</b>		OCIO <sub>3</sub>	57.7	-10.1	108.3	32.1	-899	2.030	2.037	1.210	1.198
<b>50</b>		ONO <sub>2</sub>	67.8	-8.1	117.2	34.0	-862	2.047	2.050	1.211	1.193
<b>51</b>		SCN	73.1	8.8	122.0	48.3	-844	2.086	2.072	1.218	1.184

$\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  – энтальпия и энергия Гиббса активации;  $\Delta H_r$ ,  $\Delta G_r$  – энтальпия (тепловой эффект) и энергия Гиббса реакции; X = Si, Ge в переходном состоянии; r – длины связей в переходном состоянии;  $\nu_1$  – мнимая частота колебания переходного состояния

В ряду галогензамещенных герматранов и силатранов (F, Cl, Br) с уменьшением электроотрицательности заместителей [155] величина энтальпии активации увеличивается (табл. 15), исключение составляет 1-хлорсилатран **41**. Гидролиз силатранов **40-45** протекает с большими значениями энтальпии и энергии Гиббса активации по сравнению с гидролизом герматранов **46-51**. Наименьшее расстояние N–X (X = Si, Ge) в переходных состояниях реакций и наименьшая энтальпия активации (табл. 15) наблюдаются в случае перхлоратзамещенных атранов **43** и **49**.

### 3.1.2 Реакции гидролиза 2,2-дизамещенных силоканов и гермоканов

Механизм реакции гидролиза дизамещенных силоканов **52-59** и гермоканов **60-67** с одной молекулой воды по данным квантово-химических расчетов представлен на схеме 7 [156, 159-161, 163].

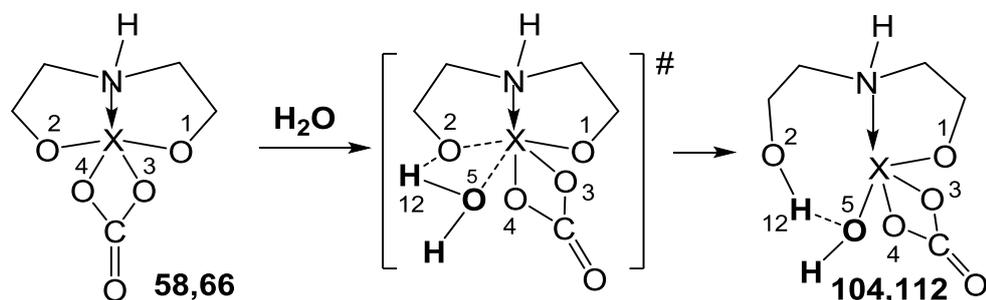


X = Si, Y = F **52, 98**; Y = Cl **53, 99**; Y = Br **54, 100**; Y = OClO<sub>3</sub> **55, 101**;

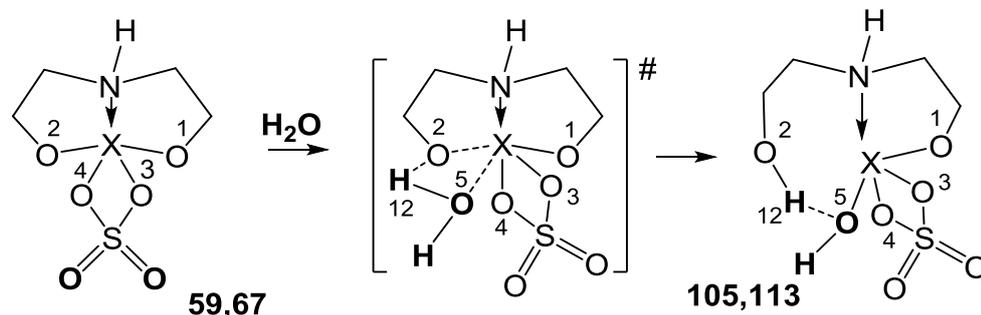
Y = ONO<sub>2</sub> **56, 102**; Y = SCN **57, 103**;

X = Ge, Y = F **60, 106**; Y = Cl **61, 107**; Y = Br **62, 108**; Y = OClO<sub>3</sub> **63, 109**;

Y = ONO<sub>2</sub> **64, 110**; Y = SCN **65, 111**;



X = Si **58, 104**; X = Ge **66, 112**



X = Si **59, 105**; X = Ge **67, 113**

Схема 7 – Механизм реакций гидролиза оканов **52-67**

Согласно результатам квантово-химических расчетов гидролиз оканов **52-67**, как и в случае атранов **40-51**, протекает в одну стадию: между исходным реагентом

и молекулой воды образуется предреакционный комплекс, трансформирующийся в переходное состояние, затем в результате разрыва одной из связей Si(Ge)–O образуется продукт гидролиза.

Далее предреакционные комплексы преобразуются в переходные состояния, связь N–Si (N–Ge) продолжает сокращаться (табл. 16), наблюдается увеличение длины связи Si–O<sub>2</sub> (Ge–O<sub>2</sub>) и уплощение кремний(германий)содержащего и азотсодержащего фрагментов гетероцикла. Образуется связь O<sub>2</sub>–H<sub>12</sub> с одновременным ослаблением связи O<sub>5</sub>–H<sub>12</sub>.

В качестве примера на рис. 26 представлена схема реакции гидролиза **52** и **62** по данным теоретических расчетов.

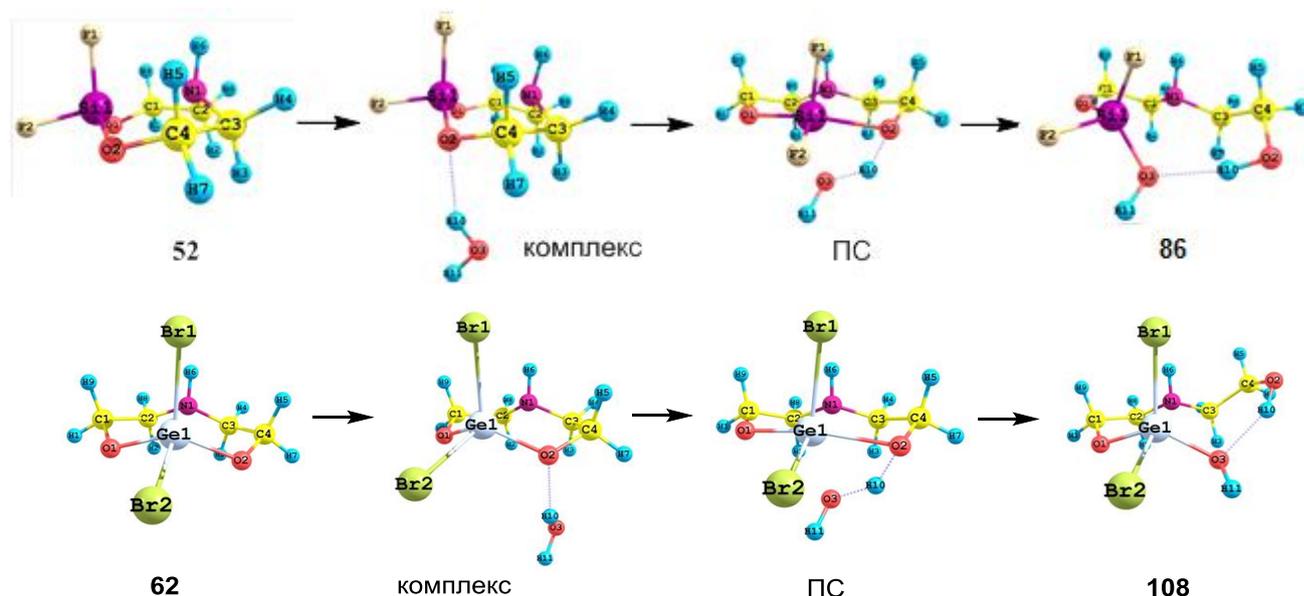


Рисунок 26 – Механизм реакций гидролиза силокана **52** и гермокана **62** по данным DFT расчетов

Полученные энергетические характеристики реакций и некоторые геометрические параметры участников реакций приведены в табл. 16 [156].

Таблица 16 – Энергетические (кДж·моль<sup>-1</sup>) и геометрические (для переходных состояний, Å) характеристики соединений **52-67**

№	X	Y	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_p$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G_p$	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	r(X–O5)	r(X–O2)	r(O5–H12)	r(H12–O2)
52	Si	F	50.9	-14.5	104.8	27.1	-948	1.919	1.912	1.216	1.199
53		Cl	57.5	-7.4	112.1	34.4	-988	1.912	1.908	1.217	1.200
54		Br	56.8	-7.1	111.0	34.5	-1008	1.907	1.908	1.213	1.206
55		OCIO <sub>3</sub>	29.7	9.1	84.1	58.2	-1068	1.848	1.872	1.219	1.204
56		ONO <sub>2</sub>	59.4	11.3	110.7	55.8	-1079	1.840	1.890	1.183	1.241
57		SCN	44.8	17.4	99.2	66.1	-1091	1.864	1.887	1.201	1.224
58		O <sub>2</sub> C=O	39.5	-27.0	92.4	15.7	-972	1.870	1.908	1.169	1.249
59		O <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	37.5	0.8	91.1	48.7	-1008	1.864	1.887	1.174	1.244
60	Ge	F	26.2	-14.8	78.1	26.0	-937	2.021	2.025	1.221	1.200
61		Cl	38.6	-6.8	91.1	33.9	-934	2.038	2.046	1.226	1.193
62		Br	41.1	-5.7	93.5	34.8	-941	2.041	2.055	1.222	1.195
63		OCIO <sub>3</sub>	7.6	-13.2	63.3	36.6	-1054	1.956	1.990	1.225	1.205
64		ONO <sub>2</sub>	48.6	-17.0	104.0	40.0	-1023	1.962	2.014	1.193	1.228
65		SCN	31.8	8.5	85.1	55.7	-1026	2.002	2.032	1.209	1.213
66		O <sub>2</sub> C=O	20.7	-23.9	71.2	17.5	-957	1.983	2.025	1.186	1.233
67		O <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	18.6	-14.8	69.5	31.0	-996	1.973	2.000	1.194	1.227

$\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  – энтальпия и энергия Гиббса активации;  $\Delta H_p$ ,  $\Delta G_p$  – энтальпия (тепловой эффект) и энергия Гиббса реакции;

X = Si, Ge в переходном состоянии; r – длины связей в переходном состоянии;  $\nu_1$  – мнимая частота колебания переходного состояния

В ходе реакции гидролиза соединений **52-67** первоначально образуются предреакционные комплексы, в которых происходит сокращение длины связи N–Si (N–Ge) (табл. 17), а молекула воды приближается со стороны атома O2 силокана или гермокана (соединения **52-54**, **58-62**, **66**, **67**) или со стороны гетероатома (O или N) заместителя у атома кремния, занимающего экваториальное положение

(соединения **55-57** и **63-65**), в результате чего возникает контакт  $\text{H}\cdots\text{O}_2$  или  $\text{H}\cdots\text{O}(\text{N})_{\text{заместитель}}$ .

Таблица 17 – Реакции гидролиза соединений **52-67**: длины связей X–N (реагент, предреакционный комплекс, переходное состояние, продукт), Å и O5–H12 (водородная связь, продукт), Å

№	X	Y	r(X–N)	r(X–N) <sup>комплекс</sup>	r(X–N) <sup>#</sup>	r(X–N) <sup>прод</sup>	r(O5–H12) <sup>прод</sup>
<b>52</b>	Si	F	2.262	2.212	2.033	2.164	1.888
<b>53</b>		Cl	2.344	2.258	2.038	2.210	1.904
<b>54</b>		Br	2.318	2.240	2.032	2.197	1.904
<b>55</b>		OCIO <sub>3</sub>	2.109	1.996	1.984	1.984	2.005
<b>56</b>		ONO <sub>2</sub>	2.099	2.015	2.011	2.040	2.604
<b>57</b>		SCN	2.123	2.093	1.992	1.988	2.092
<b>58</b>		O <sub>2</sub> C=O	2.074	2.056	1.999	2.020	1.951
<b>59</b>		O <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	2.063	2.032	1.995	1.990	2.026
<b>60</b>		F	2.244	2.167	2.115	2.216	1.903
<b>61</b>	Ge	Cl	2.324	2.281	2.141	2.309	1.896
<b>62</b>		Br	2.336	2.292	2.144	2.322	1.890
<b>63</b>		OCIO <sub>3</sub>	2.172	2.099	2.075	2.072	2.018
<b>64</b>		ONO <sub>2</sub>	2.196	2.097	2.104	2.123	1.630
<b>65</b>		SCN	2.229	2.147	2.109	2.106	2.011
<b>66</b>		O <sub>2</sub> C=O	2.151	2.206	2.107	2.121	2.016
<b>67</b>		O <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	2.137	2.180	2.101	2.084	2.030

Далее предреакционные комплексы преобразуются в переходные состояния, связь N–Si (N–Ge) продолжает сокращаться (табл. 17), наблюдается увеличение длины связи Si–O2 (Ge–O2) и уплощение кремний(германий)содержащего и азотсодержащего фрагментов гетероцикла. Образуется связь O2–H12 с одновременным ослаблением связи O5–H12.

В результате нуклеофильной атаки молекулы воды на молекулы соединений **55-67** связь Si–O2 (Ge–O2) разрывается, возникает новая связь Si–O5 (Ge–O5), и образуются продукты гидролиза **98-113**: дифтор(2-((2-гидроксиэтил)амино)-

этокси)силанол **98**, дихлор(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)силанол **99**, дибром(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)силанол **100**, диперхлорат гидрокси(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)силандиил **101**, динитрат гидрокси(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)силандиила **102**, (2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)дитиоцианатосиланол **103**, 2-гидрокси-2-(2-((2-гидроксиэтил)амино)-этокси)-1,3,2-диоксасилетан-4-он **104**, 2,2-диоксид 4-гидрокси-4-(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)-1,3,2,4-диоксатиасилетана **105**, дифтор(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)германол **106**, дихлор(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)германол **107**, дибром(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)германол **108**, диперхлорат гидрокси(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)германдиила **109**, динитрат гидрокси(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)германдиила **110**, (2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)дитиоцианатогерманол **111**, 2-гидрокси-2-(2-((2-гидроксиэтил)амино)-этокси)-1,3,2-диоксагерметан-4-он **112**, 2,2-диоксид 4-гидрокси-4-(2-((2-гидроксиэтил)амино)этокси)-1,3,2,4-диоксатиа-герметана **113**.

Молекулы продуктов **98-113** представляют собой кольцевые десятичленные системы, конфигурация которых стабилизирована дативным взаимодействием  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) и внутримолекулярной водородной связью  $O5-H12$  (табл. 17). О возможности трансаннулярного взаимодействия  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) свидетельствует как пространственный фактор (длина связи  $N-Si$  или  $N-Ge$ ), так и наличие электроотрицательных заместителей у акцепторного атома кремния или германия. Атомы кремния или германия в молекулах **98-113** являются уплощенными тетраэдрами, азотсодержащие фрагменты также уплощены. В продуктах гидролиза как силоканов, так и гермоканов расстояние  $N-Si(Ge)$  меньше, чем в исходных реагентах (табл. 17). Следует отметить, что для гермоканов характерно закономерное уменьшение расстояния  $N-Si(Ge)$  по мере увеличения электроотрицательности экзоциклического галогенового заместителя в ряду  $Br, Cl, F$  для силоканов данная закономерность нарушена в случае хлорзамещенного производного **53**.

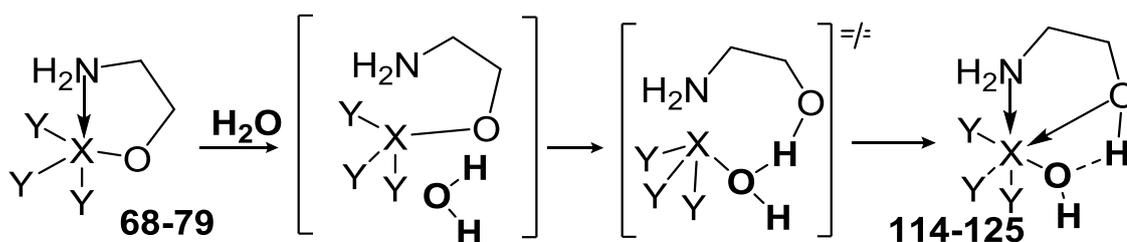
Так же, как и в случае атранов, реакции гидролиза оканов **52-67** контролируются термодинамическими факторами. В ряду галогензамещенных

реагентов (F, Cl, Br) энергия активации увеличивается (табл. 16), что закономерно связано с уменьшением электроотрицательности заместителей (за исключением силокана **53**), полученные результаты согласуются с данными [155]. Значения энтальпии и энергии Гиббса активации гидролиза гермоканов **60-67** несколько ниже по сравнению с теми же значениями для реакции силоканов **52-59**. Самое низкое значение энтальпии активации соответствует самому короткому расстоянию N–Si или N–Ge в переходных состояниях реакций (табл. 16). Этот факт согласуется с результатами теоретических расчетов реакций гидролиза 2,2-дигидроксисилокана (N–Si 2.023 Å,  $\Delta E^\ddagger$  72.1 кДж·моль<sup>-1</sup>) и 2,2-дигидроксигермокана (N–Ge 2.113 Å,  $\Delta E^\ddagger$  45.4 кДж·моль<sup>-1</sup>) [154]. Наименьшее расстояние N–X (X = Si, Ge) и наименьшая энтальпия активации наблюдаются в случае диперхлорат производных **55** и **63**. Можно предположить, что на реакционную способность оканов в реакциях гидролиза определенное влияние оказывает наличие у атома кремния или германия электроноакцепторных заместителей, обладающих отрицательными мезомерным и индуктивным эффектами.

### 3.1.3 Механизм реакции гидролиза 1,1,1-тризамещенных гипосилатранов и гипогерматранов

Мы провели теоретическое изучение реакций гидролиза 1,1,1-замещенных гипосилатранов **68-73** и гипогерматранов **74-79** с одной молекулой воды (схема 8) [99].

Согласно теоретическим расчетам гидролиз гипоатранов, как и аналогичных атранов и оканов, протекает в несколько этапов. На первом этапе образуется предреакционный комплекс, в котором происходит сближение молекул воды и гипоатрана и сокращение связи N→X (X = Si, Ge) (табл. 18). На следующем этапе комплекс трансформируется в переходное состояние с образованием новой связи кремний (германий) – кислород молекулы воды, наблюдается дальнейшее сокращение длины связи N→X (X = Si, Ge) и удлинение связи X–O1 (X = Si, Ge) (схема 8, табл. 18).



X = Si: Y = F **68, 114**; Cl **69, 115**; Br **70, 116**; OClO<sub>3</sub> **71, 117**;

ONO<sub>2</sub> **72, 118**; SCN **73, 119**;

X = Ge: Y = F **74, 120**; Cl **75, 121**; Br **76, 122**; OClO<sub>3</sub> **77, 123**;

ONO<sub>2</sub> **78, 124**; SCN **79, 125**

### Схема 8 – Механизм реакций гидролиза гиподиазотанов **68-79**

Таблица 18 – Реакции гидролиза соединений **68-79**: длины связей X–N (реагент, предреакционный комплекс, переходное состояние, продукт), Å и O1–Н6, O2–Н6 (водородная связь, продукт), Å

№	X	Y	r(X–N)	r(X–N) <sup>комплекс</sup>	r(X–N) <sup>#</sup>	r(X–N) <sup>продукт</sup>	r(X–O1) <sup>продукт</sup>
<b>68</b>	Si	F	2.138	2.040	2.023	2.027	1.884
<b>69</b>		Cl	2.171	2.092	2.026	2.022	1.882
<b>70</b>		Br	2.158	2.085	2.025	2.017	1.882
<b>71</b>		OClO <sub>3</sub>	2.018	1.970	1.972	1.972	1.830 <sup>1</sup>
<b>72</b>		ONO <sub>2</sub>	2.036	1.968	1.970	1.955	1.840 <sup>1</sup>
<b>73</b>		SCN	2.033	1.984	1.981	1.977	1.856
<b>74</b>	Ge	F	2.168	2.114	2.100	2.112	1.997
<b>75</b>		Cl	2.286	2.157	2.140	2.142	2.021
<b>76</b>		Br	2.307	2.174	2.149	2.149	2.030
<b>77</b>		OClO <sub>3</sub>	2.093	2.059	2.058	2.060	1.949 <sup>1</sup>
<b>78</b>		ONO <sub>2</sub>	2.074	2.039	2.064	2.044	1.963 <sup>1</sup>
<b>79</b>		SCN	2.173	2.112	2.110	2.108	2.007

На рис. 27 в качестве примера приведена схема механизма реакций гидролиза силатрана **73** и герматрана **77**.

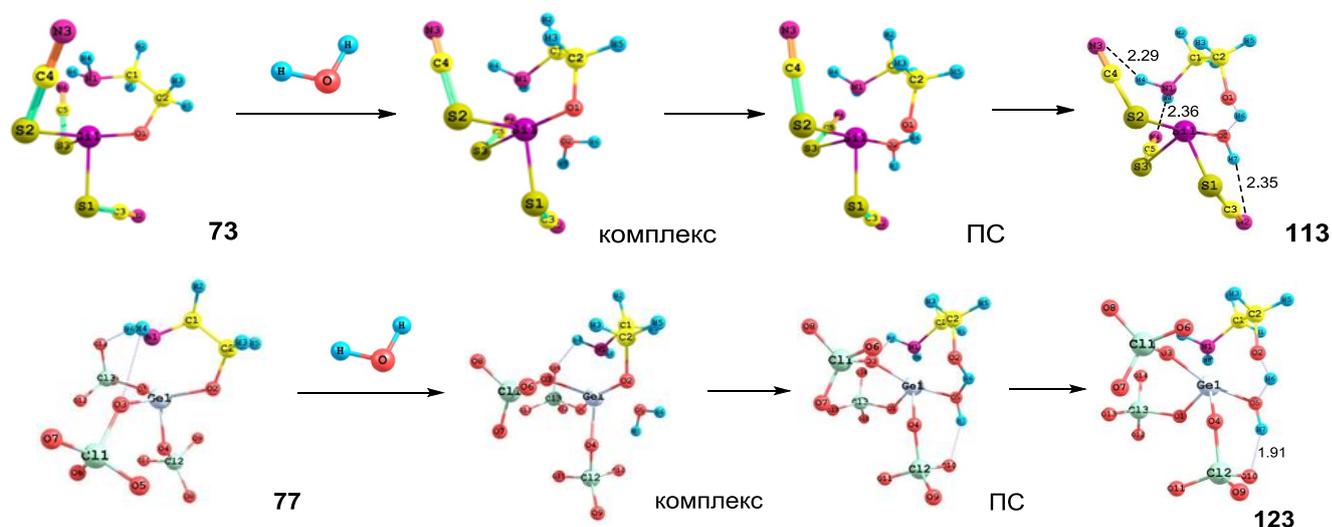


Рисунок 27 – Механизм реакций гидролиза гипоатранов **73**, **77** по данным DFT расчетов

Нуклеофильная атака молекулы воды на молекулы гипоатранов **68-79** приводит к разрыву связи Si–O1 (Ge–O1) и возникновению новой связи Si–O2 (Ge–O2), в результате чего образуются продукты гидролиза **114-125**, представляющие собой комплексы 2-аминоэтанола с трифторсиланолом **114**, трихлорсиланолом **115**, трибромсиланолом **116**, триперхлоратом гидроксисилантриила **117**, тринитратом гидроксисилантриила **118**, тритиоцианатом **119**, трифторгерманолом **120**, трихлоргерманолом **121**, трибромгерманолом **122**, триперхлоратом гидроксигермантриила **123**, тринитратом гидроксигермантриила **124**, тритиоцианатом **125**. Во всех случаях расстояние N–Si(Ge) в молекулах продуктов меньше, чем в реагентах (табл. 18).

В табл. 19 приведены энергетические и некоторые геометрические параметры реакций гидролиза замещенных гипоатранов **68-79**.

Таблица 19 – Энергетические (кДж·моль<sup>-1</sup>) и геометрические (для переходных состояний, Å) характеристики соединений **68-79**

№	X	Y	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta H_p$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G_p$	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	r(X–O)	r(X–O1)	r(O2–H6)	r(O1–H6)
<b>68</b>	Si	F	34.2	10.0	87.2	56.6	-1017	1.887	1.884	1.217	1.210
<b>69</b>		Cl	39.9	13.0	93.2	60.7	-1056	1.888	1.882	1.212	1.215
<b>70</b>		Br	42.2	13.6	95.0	60.7	-1075	1.886	1.882	1.210	1.218
<b>71</b>		OCIO <sub>3</sub>	1.4	-29.7	59.2	23.9	-1173	1.810 <sup>1</sup>	1.830 <sup>3</sup>	1.223 <sup>4</sup>	1.221 <sup>6</sup>
<b>72</b>		ONO <sub>2</sub>	45.0	-46.7	100.4	10.6	-1099	1.844 <sup>2</sup>	1.840 <sup>3</sup>	1.224 <sup>5</sup>	1.207 <sup>6</sup>
<b>73</b>		SCN	21.4	-12.6	74.1	35.7	-1160	1.832	1.855	1.203	1.234
<b>74</b>	Ge	F	16.2	-8.4	67.9	37.3	-1010	1.988	1.997	1.220	1.213
<b>75</b>		Cl	30.8	83.8	6.4	52.8	-1007	2.019	2.021	1.217	1.210
<b>76</b>		Br	35.6	10.6	88.6	56.1	-1010	2.026	2.030	1.216	1.210
<b>77</b>		OCIO <sub>3</sub>	-8.9	-39.9	46.7	11.6	-1159	1.921 <sup>1</sup>	1.949 <sup>3</sup>	1.227 <sup>4</sup>	1.221 <sup>6</sup>
<b>78</b>		ONO <sub>2</sub>	40.4	-43.3	88.2	5.8	-1057	1.963 <sup>2</sup>	1.963 <sup>3</sup>	1.223 <sup>5</sup>	1.209 <sup>6</sup>
<b>79</b>		SCN	15.9	-12.9	69.0	34.5	-1093	1.971	2.007	1.212	1.221

$\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  – энтальпия и энергия Гиббса активации;  $\Delta H_p$ ,  $\Delta G_p$  – энтальпия (тепловой эффект) и энергия Гиббса реакции;  $\nu_1$  – мнимая частота колебания переходного состояния; r – длины связей в переходном состоянии; <sup>1</sup> X–O5, <sup>2</sup> X–O3, <sup>3</sup> X–O2, <sup>4</sup> O5–H6, <sup>5</sup> O3–H6, <sup>6</sup> O2–H6

Нуклеофильная атака молекулы воды на молекулы гипохлоритов **68-79** приводит к разрыву связи Si–O1 (Ge–O1) и возникновению новой связи Si–O2 (Ge–O2), в результате чего образуются продукты гидролиза **114-125**, представляющие собой комплексы 2-аминоэтанола с трифторсиланолом **114**, трихлорсиланолом **115**, трибромсиланолом **116**, триперхлоратом гидроксисилантриила **117**, тринитратом гидроксисилантриила **118**, тритиоцианатом **119**, трифторгерманолом **120**, трихлоргерманолом **121**, трибромгерманолом **122**, триперхлоратом гидроксигермантриила **123**, тринитратом гидроксигермантриила **124**, тритиоцианатом **125**. Во всех случаях расстояние N–Si(Ge) в молекулах продуктов меньше, чем в реагентах (табл. 18).

Конфигурация комплексов – продуктов реакции – обусловлена наличием трансаннулярного взаимодействия N→Si или N→Ge (табл. 18), дативного взаимодействия O→Si или O→Ge (табл. 19) и водородного связывания между

атомом кислорода гидроксила кремний- или германийсодержащего фрагмента и атомом водорода гидроксильной группы 2-аминоэтанола. Следует отметить, что, водородные контакты между атомами водорода аминогруппы и гетероатомами (галоген, кислород или азот) заместителей у кремния или германия наблюдаются как в исходных молекулах **68-79**, так и в продуктах гидролиза **114-125**. Также возможно образование внутримолекулярных водородных связей в силанольных и германольных фрагментах между атомом водорода гидроксила и г\*етероатомом третьего заместителя.

В продуктах гидролиза **114-125** происходит расширение полиэдра кремния или германия: четырехвалентный атом Si или Ge имеет степень координации шесть и структуру искаженной тетрагональной бипирамиды, в экваториальной плоскости которой лежат два заместителя у кремния (германия) и атомы кислорода, а аксиальные положения занимают азот и третий заместитель у Si (Ge). Вероятно, именно дативные взаимодействия и образование внутримолекулярных водородных связей в результате благоприятной ориентации заместителей у кремния или германия способствуют стабилизации предпочтительной формы продукта гидролиза.

Энергетические диаграммы реакций гидролиза соединений **68-79** приведены на рис. 28 и 29. Для оценки теплового эффекта реакций за ноль выбирались энергии бесконечно удаленных друг от друга молекул исходного реагента и воды.

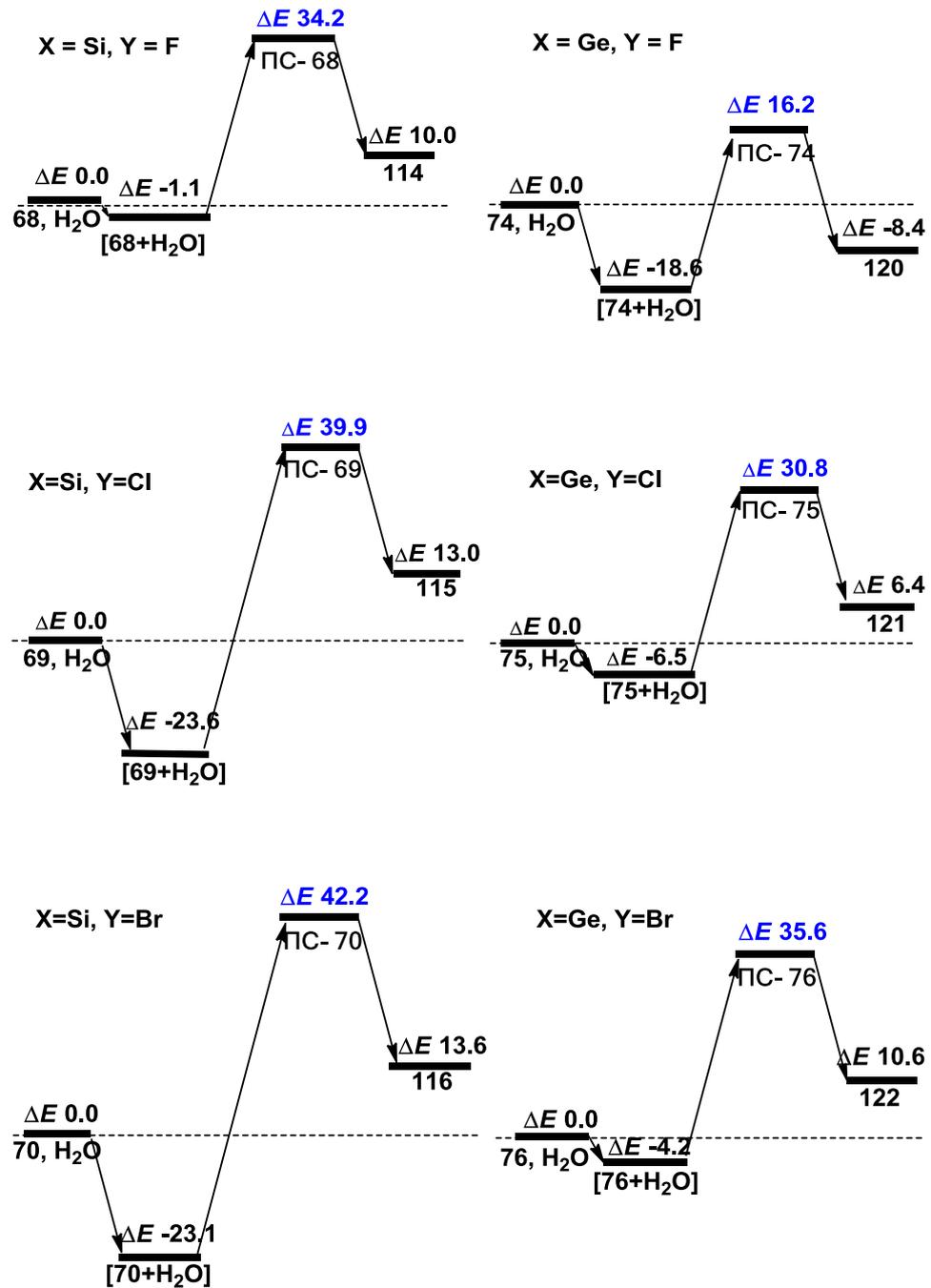


Рисунок 28 – Энергетические диаграммы образования продуктов гидролиза **68-70** и **74-76** ( $\Delta E$ , кДж·моль<sup>-1</sup>)

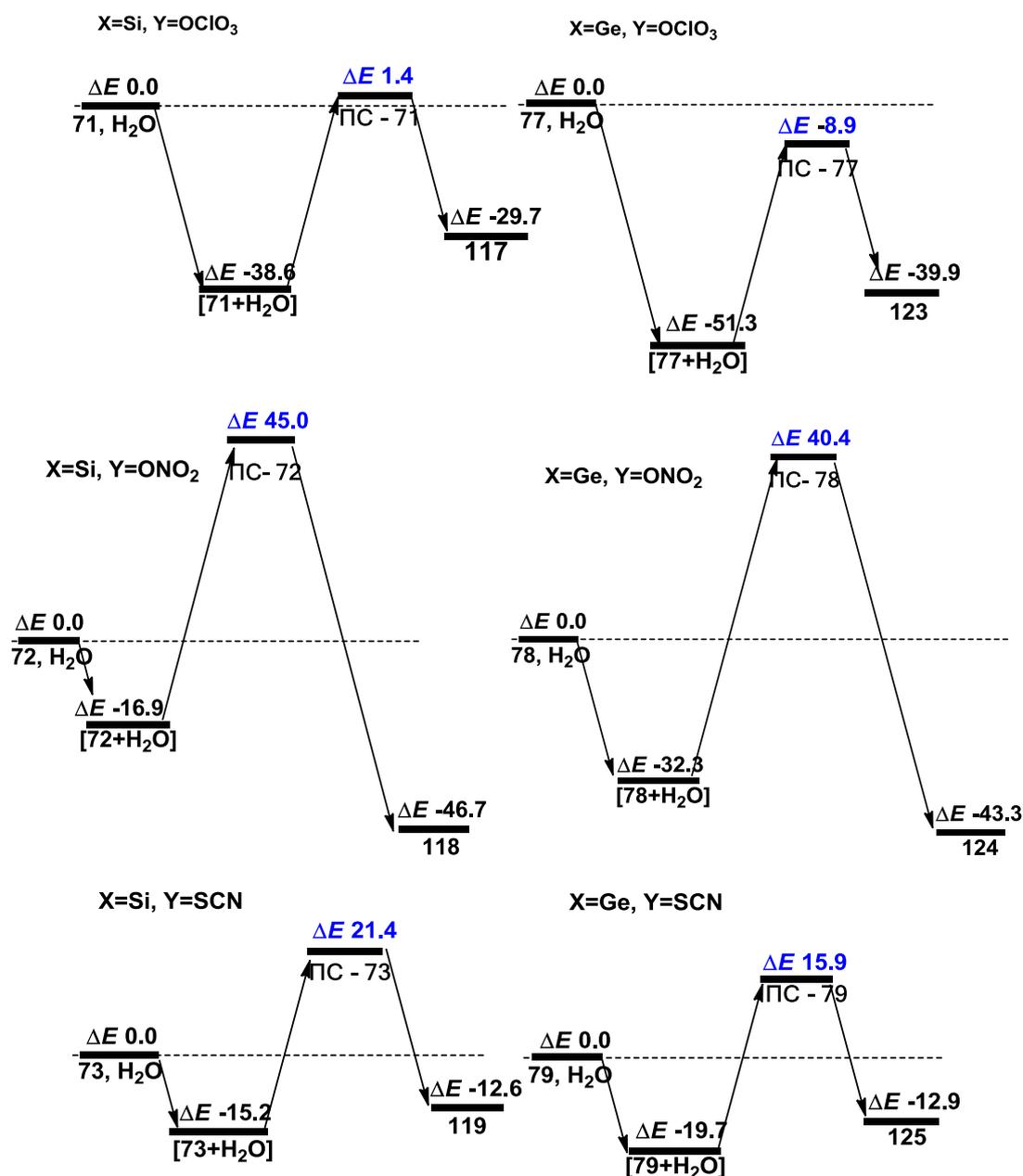


Рисунок 29 – Энергетические диаграммы образования продуктов гидролиза **71-73** и **77-79** ( $\Delta E$ , кДж·моль<sup>-1</sup>)

Реакции гидролиза гипоатранов **68-79**, как и в случае 1-замещенных атранов и 2,2-дизамещенных оканов [156], контролируются термодинамическими факторами. В рядах галогензамещенных гипосилатранов и гипогерматранов (F, Cl, Br) величина энергии активации увеличивается (табл. 19), что закономерно связано с уменьшением электроотрицательности заместителей и согласуется с данными [155, 156]. В случае реакций гипогерматранов **71-79** энтальпии и энергии Гиббса активации имеют несколько меньшие значения по сравнению с реакциями

гипосилатранов **68-73** (табл. 19). Как видно из табл. 18, для триперхлорат производных **71** и **77** характерны наименьшее расстояние N–X (X = Si, Ge) в переходных состояниях реакций и наименьшая энтальпия активации.

Сопоставление энергетических характеристик (табл. 14, 17, 19) реакций гидролиза атранов, оканов и гипоатранов показало, что в случае 1,1,1-тризамещенных гипоатранов энтальпии и энергии Гиббса активации имеют меньшие значения. Увеличение числа высокоэлектроотрицательных заместителей (обладающих отрицательными мезомерным и индуктивным эффектами) у атома кремния или германия и, соответственно, уменьшение числа циклов в молекуле в ряду атраны – оканы – гипоатраны ([146, 156]) приводит к сокращению длины связи N–Si (N–Ge) (табл. 15, 16, 18) и, следовательно, повышению ее прочности. Вероятно, этот факт объясняет высокую гидролитическую устойчивость тризамещенных гипоатранов, получаемых в водно-спиртовой среде при повышенной температуре.

### 3.2 Реакции 1-замещенных атранов, 2,2-дизамещенных оканов и 1,1,1-тризамещенных гипоатранов с метанолом

Механизм реакций атранов **40-51**, **80**, **81** с одной молекулой метанола по данным квантово-химических расчетов представлен на схеме 9 [164, 165].

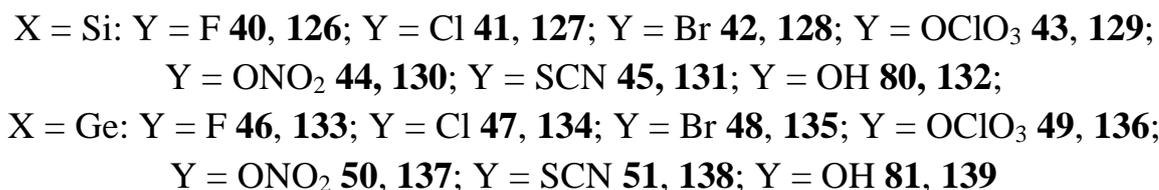
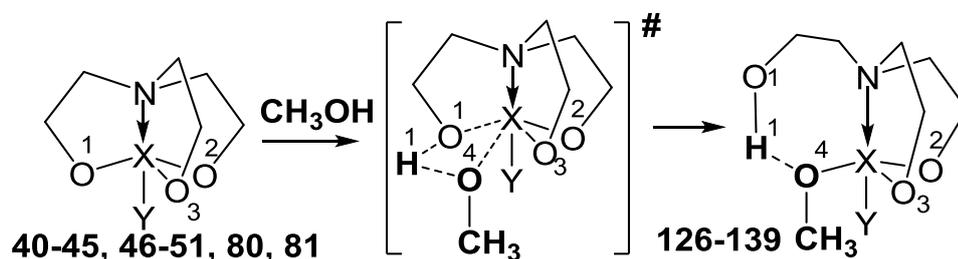


Схема 9 – Механизм реакций атранов **40-45**, **46-51**, **80**, **81** с метанолом

Взаимодействие атранов **40-51, 80, 81** с метанолом, аналогично реакции гидролиза, протекает в одну стадию. Первоначально образуются предреакционные комплексы между молекулами атрана и метанола, в которых длина связи  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) уменьшается, возникает контакт между протоном гидроксильной группы метанола и атомом  $O1$  атранового остова (табл. 20). Предреакционные комплексы трансформируются в переходные состояния, в которых происходит дальнейшее сокращение расстояния  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ), растяжение связей  $Si(Ge)-O1$  и  $O4-H1$  в метаноле, контакт  $H1 \cdots O1$  сокращается (схема 9, табл. 20); в переходном состоянии связи частично связанные [164, 165].

Третий этап взаимодействия – раскрытие одного из полуколец атранового остова, в результате связь  $Si(Ge)-O1$  разрывается, а связи  $Si(Ge)-O4$  и  $O1-H1$  образуются.

Продуктами реакции присоединения метанола к атранам являются замещенные оканы — *2-R-6-(2-гидроксиэтил)-1,3,2,6-диоксазасил(герм)окан-2-олы* **126-139**.

Полученные энергетические характеристики реакций и некоторые геометрические параметры участников реакций приведены в табл. 20, 21.

Таблица 20 – Выбранные межатомные расстояния (Å) в исходных реагентах, предреакционных комплексах, переходных состояниях и продуктах реакции взаимодействия атранов **40-51**, **80**, **81** с метанолом. В скобках указан порядок связи X–N по данным NBO-анализа [166, 167].

	X–N <sup>реар</sup>	X– N <sup>комплекс</sup>	X–N <sup>ПС</sup>	X–N <sup>прод</sup>	X–O1 <sup>ПС</sup>	X–O1 <sup>прод</sup>	X–O4 <sup>ПС</sup>	X–O4 <sup>прод</sup>	O1– H1 <sup>ПС</sup>	O1– H1 <sup>прод</sup>	O4– H1 <sup>ПС</sup>	O4– H1 <sup>прод</sup>
<b>80</b>	2.463 (0.1258)	2.405 (0.1496)	2.198 (0.2594)	3.053 (0.0286)	1.957	4.004	2.031	1.643	1.203	0.972	1.194	1.839
<b>40</b>	2.344 (0.1673)	2.323 (0.1806)	2.120 (0.2832)	2.521 (0.1246)	1.920	3.709	1.913	1.658	1.186	0.972	1.219	1.793
<b>41</b>	2.382 (0.1595)	2.359 (0.1727)	2.136 (0.2733)	2.689 (0.0854)	1.914	3.773	1.913	1.650	1.196	0.971	1.207	1.814
<b>42</b>	2.378 (0.1626)	2.354 (0.1761)	2.133 (0.2708)	2.981 (0.0389)	1.912	3.954	1.911	1.636	1.200	0.970	1.204	1.884
<b>43</b>	2.210 (0.2308)	2.191 (0.2442)	2.077 (0.3030)	2.279 (0.2276)	1.898	3.605	1.880	1.653	1.209	0.970	1.198	1.823
<b>44</b>	2.248 (0.2128)	2.232 (0.2252)	2.097 (0.2942)	2.362 (0.1918)	1.909	3.633	1.890	1.653	1.209	0.971	1.196	1.811
<b>45</b>	2.240 (0.2179)	2.223 (0.2307)	2.100 (0.2878)	2.400 (0.1822)	1.909	3.665	1.911	1.658	1.208	0.970	1.193	1.826
<b>81</b>	2.343 (0.1997)	2.321 (0.2134)	2.251 (0.2691)	2.423 (0.1932)	2.090	3.730	2.031	1.794	1.196	0.976	1.204	1.747
<b>46</b>	2.280 (0.2220)	2.259 (0.2357)	2.212 (0.2798)	2.316 (0.2326)	2.065	3.743	2.031	1.790	1.180	0.976	1.222	1.747
<b>47</b>	2.315 (0.2155)	2.291 (0.2298)	2.235 (0.2746)	2.386 (0.2120)	2.070	3.769	2.053	1.793	1.184	0.975	1.215	1.758
<b>48</b>	2.322 (0.2135)	2.297 (0.2276)	2.239 (0.2719)	2.407 (0.2051)	2.074	3.772	2.060	1.794	1.186	0.974	1.212	1.762
<b>49</b>	2.210 (0.2578)	2.193 (0.2688)	2.179 (0.2960)	2.224 (0.2777)	2.040	3.677	2.003	1.778	1.196	0.974	1.206	1.778
<b>50</b>	2.242 (0.2446)	2.223 (0.2566)	2.200 (0.2872)	2.251 (0.2639)	2.051	3.697	2.022	1.782	1.191	0.975	1.208	1.763
<b>51</b>	2.254 (0.2434)	2.237 (0.2551)	2.212 (0.2863)	2.292 (0.2513)	2.069	3.756	2.062	1.797	1.190	0.974	1.204	1.768

Таблица 21 – Энергии активации ( $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), частоты колебания ( $\text{см}^{-1}$ ) переходных состояний реакции атранов **40-51**, **80**, **81** с метанолом

№	X	Y	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\nu_1$ ,
<b>80</b>	Si	OH	91.3	149.4	877i
<b>40</b>		F	69.3	128.1	-910
<b>41</b>		Cl	72.4	131.9	-951
<b>42</b>		Br	73.2	132.8	-966
<b>43</b>		OCIO <sub>3</sub>	62.4	120.4	-992
<b>44</b>		ONO <sub>2</sub>	71.9	129.1	-969
<b>45</b>		SCN	78.8	135.8	-972
<b>81</b>	Ge	OH	56.4	113.2	-821
<b>46</b>		F	61.5	115.6	-803
<b>47</b>		Cl	67.3	121.4	-815
<b>48</b>		Br	68.7	122.7	-819
<b>49</b>		OCIO <sub>3</sub>	56.1	110.9	-891
<b>50</b>		ONO <sub>2</sub>	66.3	119.4	-851
<b>51</b>		SCN	72.4	124.8	-822

В качестве примера на рис. 30 представлены схемы реакций для некоторых атранов по данным теоретических расчетов.

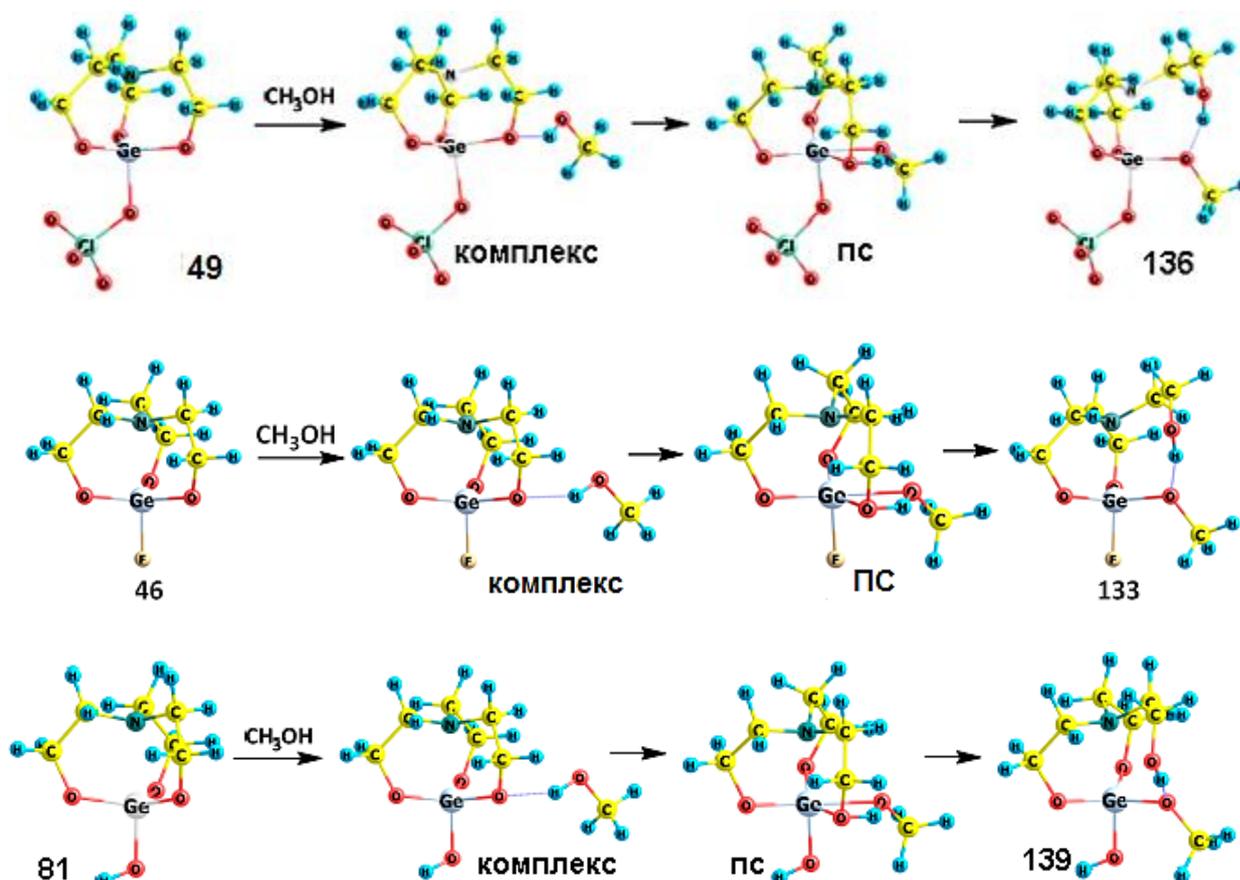


Рисунок 30 – Механизм реакций атранов **46**, **49**, **81** с метанолом

Согласно теоретическим расчетам, структуры молекул продуктов **126-139** стабилизированы внутримолекулярной водородной связью  $O_4 \cdots H_1 O_1$  и трансаннулярным взаимодействием  $N \rightarrow Si$  или  $N \rightarrow Ge$  (схема 9, табл. 20). Оксидные фрагменты молекул продуктов **126-139** имеют конформацию *короны* (*кресло-ванна* для силокана **126** и гермоканов **133-139** и симметричная *ванна-ванна* для силоканов **127-132**). Атомы кремния (германия) имеют структуру уплощенного тетраэдра, азотсодержащий фрагмент также уплощен.

Связь  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) в молекулах продуктов **126-139** длиннее, чем в молекулах исходных атранов (табл. 20), что в целом согласуется с изменением длины связи  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) в аналогичных атранах и продуктах их гидролиза (табл. 15). В рядах галогензамещенных продуктов **126-128** и **133-135** длина  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) увеличивается от фтор- к бромпроизводным, наименьшее расстояние наблюдается для перхлоратпроизводных. Внутримолекулярные водородные связи  $O_4 \cdots H_1 O_1$  в молекулах **126-139** достаточно прочные, о чем свидетельствуют их длины, наиболее сильные связи – в гидроксил- и фторпроизводных **126**, **132**, **133** и **139**, причем величина угла  $O_4 \cdots H_1 O_1$  составляет  $161-176^\circ$ .

На схеме 10 в качестве примера представлены энергетические диаграммы взаимодействия гидрокси-, фтор- и перхлоратзамещенных сил- и герматранов с метиловым спиртом. Для оценки теплового эффекта реакций за ноль выбирались энергии бесконечно удаленных друг от друга молекул исходного реагента и метанола.

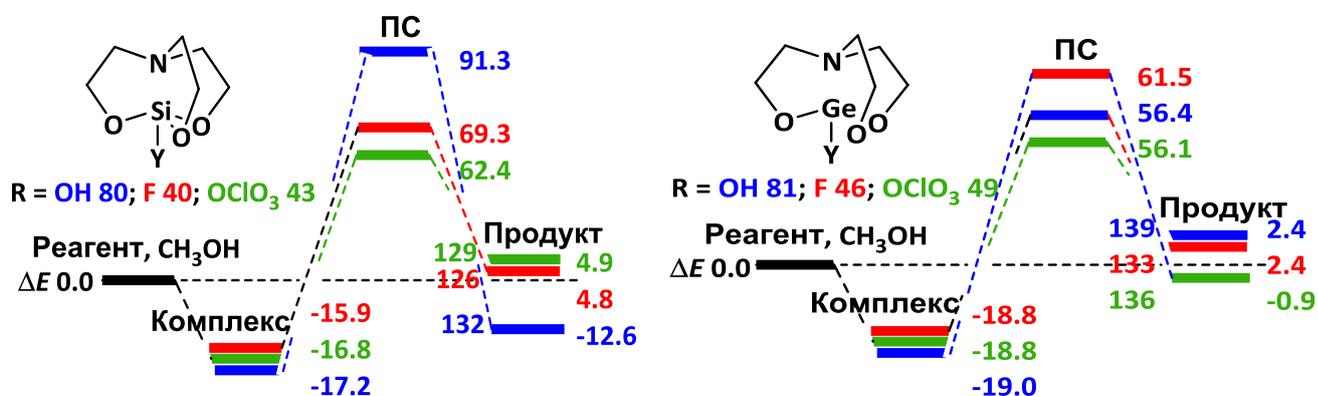


Схема 10 – Энергетические диаграммы реакций атранов **40**, **43**, **46**, **49**, **80**, **81**

с метанолом

Анализ табл. 21 показал, что реакции соединений **40-51**, **80**, **81** с метанолом контролируются термодинамическими факторами, наиболее существенен вклад энтальпийной составляющей, поскольку энтальпия активации и энергия Гиббса активации меняются симбатно. Этот вывод справедлив не только для активационных параметров, но и для энтальпии реакции (тепловой эффект) и энергии Гиббса реакции.

В рядах галогензамещенных силатранов и герматранов (F, Cl, Br) величина энергии активации увеличивается (табл. 21) закономерно с уменьшением электроотрицательности заместителей [155, 156]. Реакции герматранов **46-51**, **81** протекают с несколько меньшими энергиями активации по сравнению с реакциями силатранов **40-45**, **80**. В переходных состояниях наименьшее расстояние N–X (X = Si, Ge) и наименьшая энергия активации (табл. 21) наблюдаются для перхлоратзамещенных атранов **43** и **49**.

Механизм реакций оканов **53-57**, **60-65**, **82**, **83** с одной молекулой метанола по данным квантово-химических расчетов представлен на схеме 11.

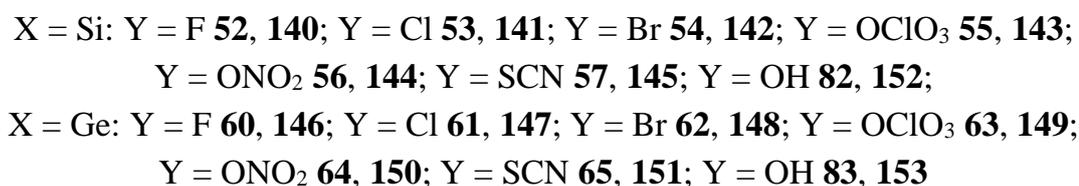
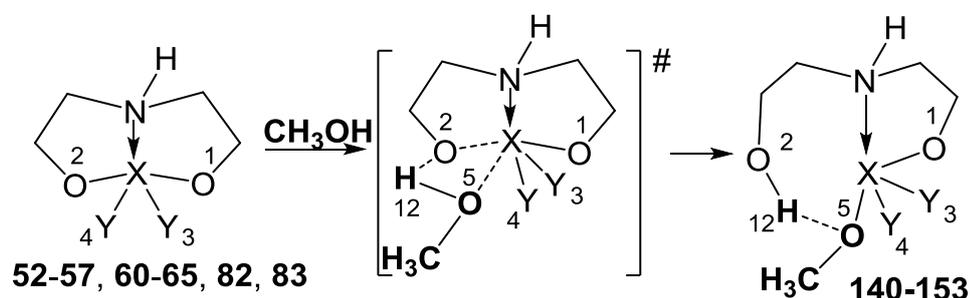


Схема 11 – Механизм реакций оканов **52-57**, **60-65**, **82**, **83** с метанолом

Взаимодействие оканов **52-57**, **60-65**, **82**, **83** с метанолом протекает также в одну стадию. Первоначально образуются предреакционные комплексы между молекулами оканов и метанола, в которых длина связи N–Si (N–Ge) уменьшается, возникает контакт между протоном гидроксильной группы метанола и атомом O1.

Предреакционные комплексы трансформируются в переходные состояния, в которых происходит дальнейшее сокращение N–Si (N–Ge), в то же время удлиняется связь Si–O1 (Ge–O1), кремний(германий)содержащий и азотсодержащий фрагменты уплощаются, что приводит к искажению конформации *короны*. Связь O3–H2 растягивается, и возникает контакт O1–H2.

Ниже приведена схема реакции взаимодействия силоканов **53**, **56** и **82** с молекулой метилового спирта по данным DFT расчетов (рис. 31).

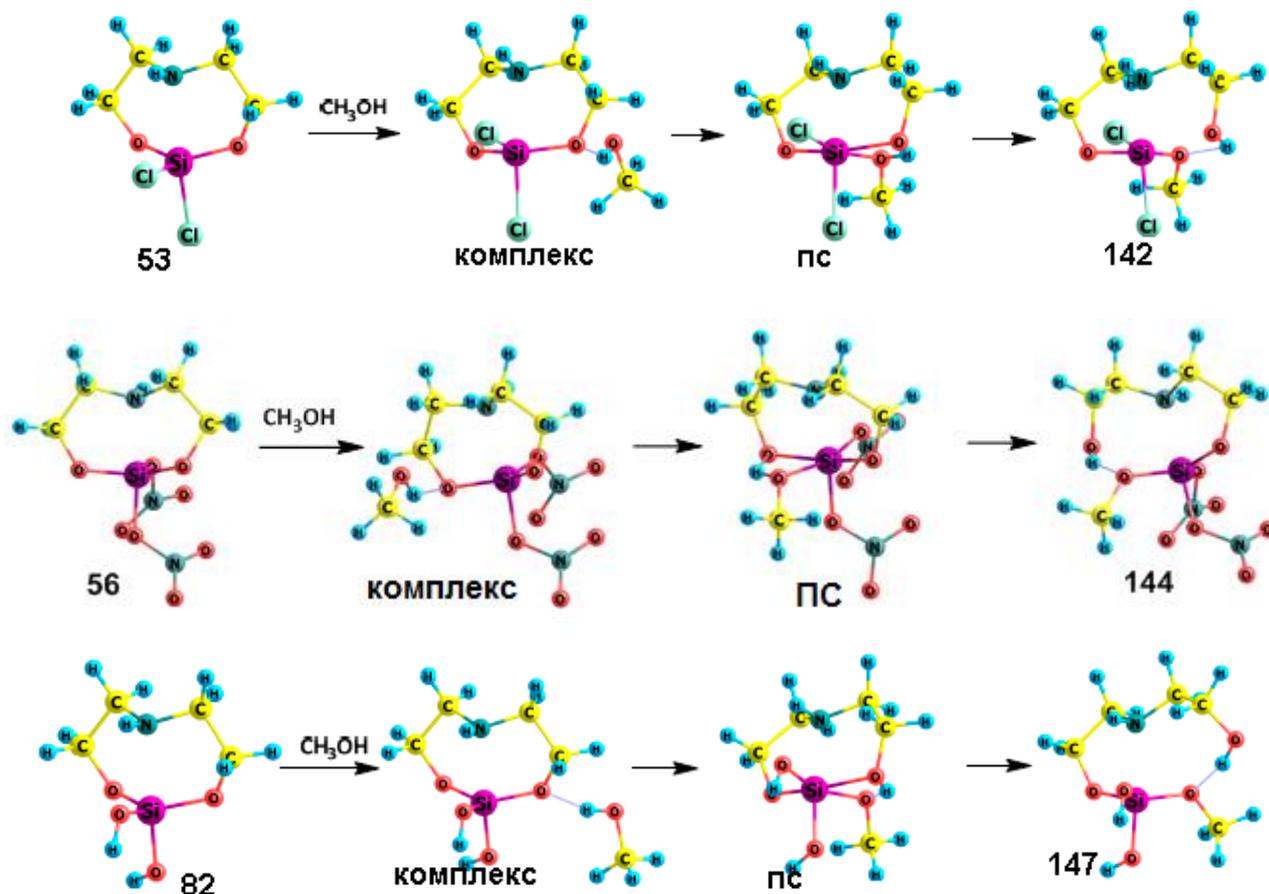


Рисунок 31 – Механизм реакций оканов **53**, **56**, **82** с метанолом

Нуклеофильная атака молекулы метанола приводит к разрыву связи Si–O1 (Ge–O1) в молекулах оканов **52-57**, **60-65**, **82**, **83** и возникновению новой связи Si–O3 (Ge–O3). Кольцевая конфигурация молекул продуктов **140-153** стабилизирована благодаря дативному взаимодействию N→Si (N→Ge) и внутримолекулярной водородной связи O2…H3. Возможность трансаннулярного взаимодействия N→Si (N→Ge) обусловлена как пространственным фактором (расстояние N–Si (N–Ge) меньше суммы ван-дер-ваальсовских радиусов этих

элементов), так и наличием электроотрицательных заместителей у акцепторного атома кремния (германия). Кроме того, вклад в стабилизацию *корона*-подобной десятичленной конфигурации молекул вносят короткие контакты между атомом водорода у азота и гетероатомом аксиального заместителя у атома кремния (германия): кислородом в гидроксил-, перхлорат- и нитропроизводных **82 (83)**, **55 (63)** и **56 (64)**, галогеном в галогензамещенных **52-54 (60-62)** и азотом тиоцианатной группы в **57 (65)**.

Полученные энергетические характеристики реакций и некоторые геометрические параметры участников реакций приведены в табл. 22 и 23.

Таблица 22 – Энергетические ( $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и геометрические (для переходных состояний) параметры оканов **52-57**, **60-65**, **82**, **83**

№	X	Y	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\nu_1, \text{см}^{-1}$
<b>82</b>	Si	OH	67.7	125.6	-835
<b>52</b>		F	48.1	106.0	-942
<b>53</b>		Cl	55.1	114.0	-990
<b>54</b>		Br	55.8	113.4	-1020
<b>55</b>		OCIO <sub>3</sub>	33.7	93.3	-1041
<b>56</b>		ONO <sub>2</sub>	48.6	104.6	-1000
<b>57</b>		SCN	49.9	107.6	-1035
<b>83</b>		OH	42.1	97.3	-802
<b>60</b>	Ge	F	24.4	79.8	-922
<b>61</b>		Cl	38.0	93.9	-917
<b>62</b>		Br	41.5	97.3	-928
<b>63</b>		OCIO <sub>3</sub>	14.2	70.8	-1010
<b>64</b>		ONO <sub>2</sub>	37.6	92.6	-950
<b>65</b>		SCN	38.5	95.3	-952

Таблица 23 – Выбранные межатомные расстояния (Å) в исходных реагентах, предреакционных комплексах, переходных состояниях и продуктах реакции взаимодействия оканов **52-57, 60-65, 82, 83** с метанолом. В скобках указан порядок связи X–N по данным NBO-анализа [166, 167].

	X–N <sup>реаг</sup>	X–N <sup>комплекс</sup>	X–N <sup>ПС</sup>	X–N <sup>прод</sup>	X–O1 <sup>ПС</sup>	X–O1 <sup>прод</sup>	X–O3 <sup>ПС</sup>	X–O3 <sup>прод</sup>	O1–H2 <sup>ПС</sup>	O1–H2 <sup>прод</sup>	O3–H2 <sup>ПС</sup>	O3–H2 <sup>прод</sup>
<b>82</b>	2.271 (0.2137)	2.227 (0.2372)	2.032 (0.3366)	2.231 (0.2399)	1.940	3.683	1.946	1.671	1.167	0.970	1.238	1.847
<b>52</b>	2.262 (0.2170)	2.207 (0.2470)	2.043 (0.3322)	2.195 (0.2562)	1.919	3.687	1.892	1.660	1.190	0.969	1.222	1.877
<b>53</b>	2.344 (0.2080)	2.257 (0.2478)	2.050 (0.3304)	2.042 (0.3234)	1.910	2.206	1.885	1.732	1.196	0.973	1.218	1.922
<b>54</b>	2.318 (0.2223)	2.236 (0.2582)	2.044 (0.3250)	2.033 (0.3183)	1.907	2.181	1.880	1.728	1.203	0.972	1.211	1.941
<b>55</b>	2.109 (0.3193)	2.067 (0.3411)	1.984 (0.3827)	1.967 (0.3732)	1.866	1.962	1.840	1.692	1.194	0.963	1.229	2.778
<b>56</b>	2.139 (0.2887)	2.105 (0.3086)	2.018 (0.3518)	2.134 (0.3038)	1.890	3.439	1.863	1.650	1.191	0.966	1.224	1.976
<b>57</b>	2.123 (0.3220)	2.088 (0.3381)	1.993 (0.3606)	2.004 (0.3417)	1.896	2.097	1.855	1.698	1.197	0.969	1.222	2.085
<b>83</b>	2.265 (0.2495)	2.235 (0.2698)	2.120 (0.3301)	2.257 (0.2661)	2.060	3.752	2.052	1.790	1.172	0.973	1.234	1.809
<b>60</b>	2.245 (0.2572)	2.168 (0.2957)	2.122 (0.3274)	2.219 (0.2854)	2.031	3.761	1.997	1.778	1.192	0.971	1.225	1.832
<b>61</b>	2.323 (0.2450)	2.280 (0.2693)	2.151 (0.3253)	2.343 (0.2512)	2.048	3.810	2.016	1.786	1.188	0.970	1.225	1.839
<b>62</b>	2.336 (0.2423)	2.290 (0.2663)	2.159 (0.3194)	2.388 (0.2366)	2.056	3.833	2.020	1.788	1.192	0.970	1.220	1.837
<b>63</b>	2.162 (0.3313)	2.098 (0.3528)	2.070 (0.3814)	2.058 (0.3826)	1.984	2.160	1.952	1.821	1.195	0.974	1.232	1.983
<b>64</b>	2.182 (0.2965)	2.168 (0.3082)	2.143 (0.3387)	2.151 (0.3191)	2.013	2.281	1.967	1.814	1.204	0.971	1.211	1.995
<b>65</b>	2.229 (0.3124)	2.195 (0.3307)	2.110 (0.3574)	2.115 (0.3441)	2.044	2.422	1.997	1.837	1.191	0.973	1.226	1.913

Атомы кремния, германия и азота в молекулах продуктов **140-153** являются уплощенными тетраэдрами. Расстояние N–Si (N–Ge) в молекулах продуктов меньше, чем в реагентах, как и в реакциях гидролиза этих соединений [156], за исключением дихлор- и дибромзамещенных гермоканов **61** и **62** (табл. 23). Для силоканов характерно закономерное уменьшение расстояния N–X по мере увеличения электроотрицательности экзоциклического галогенового заместителя в ряду F, Cl, Br, однако для продуктов реакции гермоканов с метанолом **147-149** наблюдается обратная закономерность.

В качестве примера на схеме 12 приведены энергетические диаграммы реакции взаимодействия **52**, **58**, **60**, **63** с метиловым спиртом.

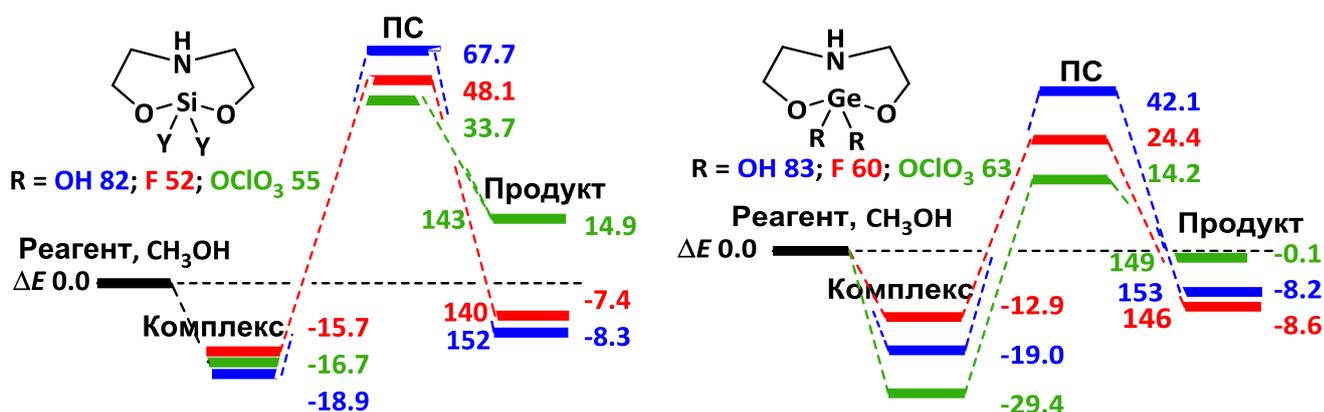


Схема 12 – Энергетические диаграммы реакции силоканов **52**, **55**, **82** и гермоканов **60**, **63**, **83** с метанолом

Реакции оканов **52-57**, **60-65**, **82**, **83** контролируются термодинамическими факторами. Энергия активации в ряду галогензамещенных оканов **52-54**, **60-62** (F, Cl, Br) увеличивается закономерно с уменьшением электроотрицательности заместителей. В случае реакций гермоканов **60-65**, **83** энергии активации и энергии Гиббса активации имеют меньшие значения по сравнению с реакциями силоканов **52-57**, **82** (табл. 22). Наименьшие расстояния N–Si (N–Ge) и наименьшие величины энергии активации (энергии Гиббса активации) наблюдаются для дихлорат производных **55** и **63**. Такая же закономерность была выявлена для реакций гидролиза аналогичных оканов [156].

Механизм реакций 1,1,1-тризамещенных гипосилатранов **68-73**, **84** и гипогерматранов **74-79**, **85** с одной молекулой метанола по данным квантово-химических расчетов представлен на схеме 13 [164, 165].

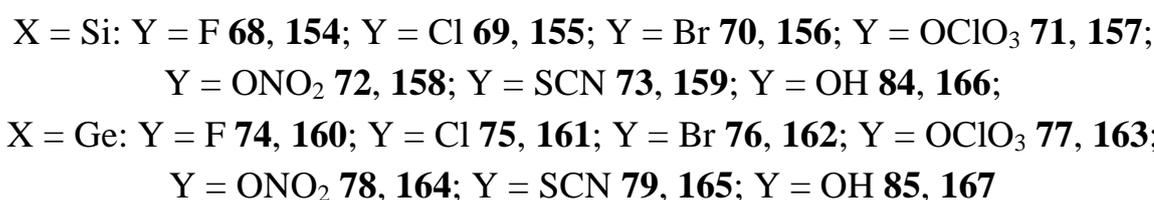
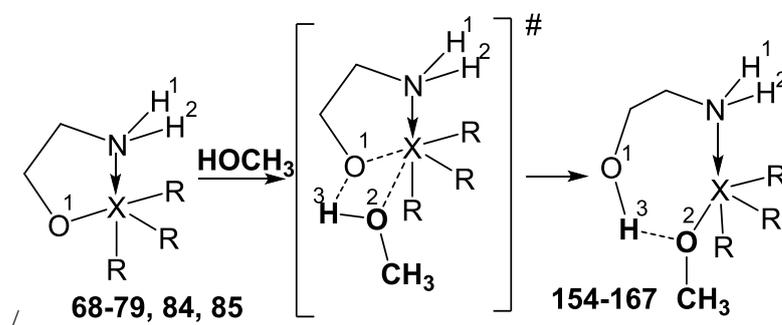


Схема 13 – Механизм реакций гипоатранов **68-79**, **84**, **85** с метанолом

Взаимодействие гипоатранов **68-79**, **84**, **85** с метанолом протекает в несколько этапов, как и в случае атранов **40-51**, **80**, **81** и оканов **52-67**, **82**, **83**. На первом этапе образуются предреакционные комплексы, в которых молекулы реагентов сближаются, расстояние N→X (X = Si, Ge) сокращается (схема 13, табл. 24). Затем предреакционные комплексы трансформируются в переходные состояния, расстояния N→X (X = Si, Ge) и O1...H3 сокращаются, а связь X–O1 растягивается, возникает новый контакт между атомом кремния (германия) и атомом кислорода метанола (схема 13, табл. 24). На заключительном этапе связь Si–O1 (Ge–O1) разрывается, и возникает новая связь Si–O2 (Ge–O2), в результате образуются продукты реакции – комплексы 2-аминоэтанола с тризамещенными метоксисиланами и метоксигерманами, в которых расстояние N–Si(Ge) меньше, чем в молекулах реагентов.

Полученные энергетические характеристики реакций и некоторые геометрические параметры участников реакций приведены в табл. 24 и 25.

Таблица 24 – Выбранные межатомные расстояния (Å) в исходных реагентах, предреакционных комплексах, переходных состояниях и продуктах реакции взаимодействия гипохлоритов **68-79**, **84**, **85** с метанолом. В скобках указан порядок связи X–N по данным NBO-анализа [166, 167].

	X–N <sup>реагент</sup>	X–N <sup>к-кс</sup>	X–N <sup>ПС</sup>	X–N <sup>прод</sup>	X–O1 <sup>ПС</sup>	X–O1 <sup>прод</sup>	X–O2 <sup>ПС</sup>	X–O2 <sup>прод</sup>	O1–H3 <sup>ПС</sup>	O1–H3 <sup>прод</sup>	O2–H3 <sup>ПС</sup>	O2–H3 <sup>прод</sup>
<b>84</b>	2.099 (0.3012)	2.114 (0.2951)	2.049 (0.3471)	2.072 (0.3248)	1.929	3.740	1.904	1.690	1.198	0.973	1.218	1.785
<b>68</b>	2.138 (0.2813)	2.046 (0.3416)	2.033 (0.3528)	2.042 (0.3385)	1.891	2.116	1.863	1.724	1.197	0.971	1.228	2.019
<b>69</b>	2.172 (0.2939)	2.041 (0.3579)	2.037 (0.3631)	2.033 (0.3547)	1.887	2.128	1.866	1.718	1.201	0.970	1.221	2.050
<b>70</b>	2.158 (0.2996)	2.081 (0.3425)	2.036 (0.3557)	2.028 (0.3476)	1.886	2.133	1.865	1.712	1.204	0.970	1.218	2.083
<b>71</b>	2.021 (0.3981)	1.967 (0.4346)	1.965 (0.4429)	1.956 (0.4364)	1.838	1.969	1.810	1.684	1.220	0.967	1.220	2.299
<b>72</b>	2.037 (0.3618)	1.969 (0.4119)	1.968 (0.4179)	1.958 (0.4125)	1.863	2.086	1.828	1.684	1.203	0.966	1.226	2.287
<b>73</b>	2.026 (0.3861)	1.988 (0.4034)	1.991 (0.4040)	1.990 (0.3924)	1.873	2.080	1.832	1.700	1.200	0.971	1.227	2.038
<b>85</b>	2.175 (0.3004)	2.162 (0.3213)	2.135 (0.3414)	2.152 (0.3246)	2.049	3.757	2.016	1.808	1.199	0.974	1.220	1.786
<b>74</b>	2.168 (0.3060)	2.121 (0.3388)	2.107 (0.3519)	2.123 (0.3335)	2.005	2.225	1.967	1.826	1.200	0.972	1.229	2.030
<b>75</b>	2.286 (0.2773)	2.159 (0.3419)	2.149 (0.3513)	2.154 (0.34010)	2.025	2.307	2.000	1.842	1.200	0.972	1.222	2.014
<b>76</b>	2.307 (0.2693)	2.173 (0.3323)	2.159 (0.3417)	2.161 (0.3317)	2.034	2.348	2.009	1.845	1.201	0.971	1.220	2.021
<b>77</b>	2.089 (0.4084)	2.054 (0.4347)	2.048 (0.4455)	2.042 (0.4381)	1.956	2.105	1.920	1.795	1.217	0.969	1.225	2.226
<b>78</b>	2.119 (0.3613)	2.063 (0.4047)	2.059 (0.4134)	2.050 (0.4087)	1.983	2.209	1.944	1.800	1.202	0.967	1.230	2.256
<b>79</b>	2.168 (0.3689)	2.116 (0.3943)	2.113 (0.3998)	2.119 (0.3845)	2.020	2.270	1.980	1.831	1.200	0.972	1.225	2.008

Таблица 25 – Энергетические (кДж·моль<sup>-1</sup>) и геометрические (для переходных состояний) параметры гипохалитов **68-79, 84, 85**

№	X	Y	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\nu_1$ , см <sup>-1</sup>
<b>84</b>		OH	79.9	136.0	-963
<b>68</b>	Si	F	30.8	-95.1	-1020
<b>69</b>		Cl	35.5	92.9	-1049
<b>70</b>		Br	39.3	96.3	-1064
<b>71</b>		OCIO <sub>3</sub>	-4.7	56.0	-1145
<b>72</b>		ONO <sub>2</sub>	13.9	72.6	-1074
<b>73</b>		SCN	28.4	83.9	-1103
<b>85</b>			OH	56.9	110.7
<b>74</b>	Ge	F	13.4	68.3	-1000
<b>75</b>		Cl	27.7	84.2	-995
<b>76</b>		Br	33.4	89.9	-994
<b>77</b>		OCIO <sub>3</sub>	-15.1	44.8	-1120
<b>78</b>		ONO <sub>2</sub>	3.6	61.2	-1037
<b>79</b>		SCN	21.7	79.2	-1034

$\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  – энтальпия и энергия Гиббса активации;  $\Delta H_p$ ,  $\Delta G_p$  – энтальпия (тепловой эффект) и энергия Гиббса реакции;  $\nu_1$  – мнимая частота колебания переходного состояния

В качестве примера на рис. 32 приведены механизмы реакций некоторых оканов с метанолом по данным квантово-химических расчетов.

Энергетические диаграммы реакций для **68, 71, 74, 77** приведены на схеме 14 [164].

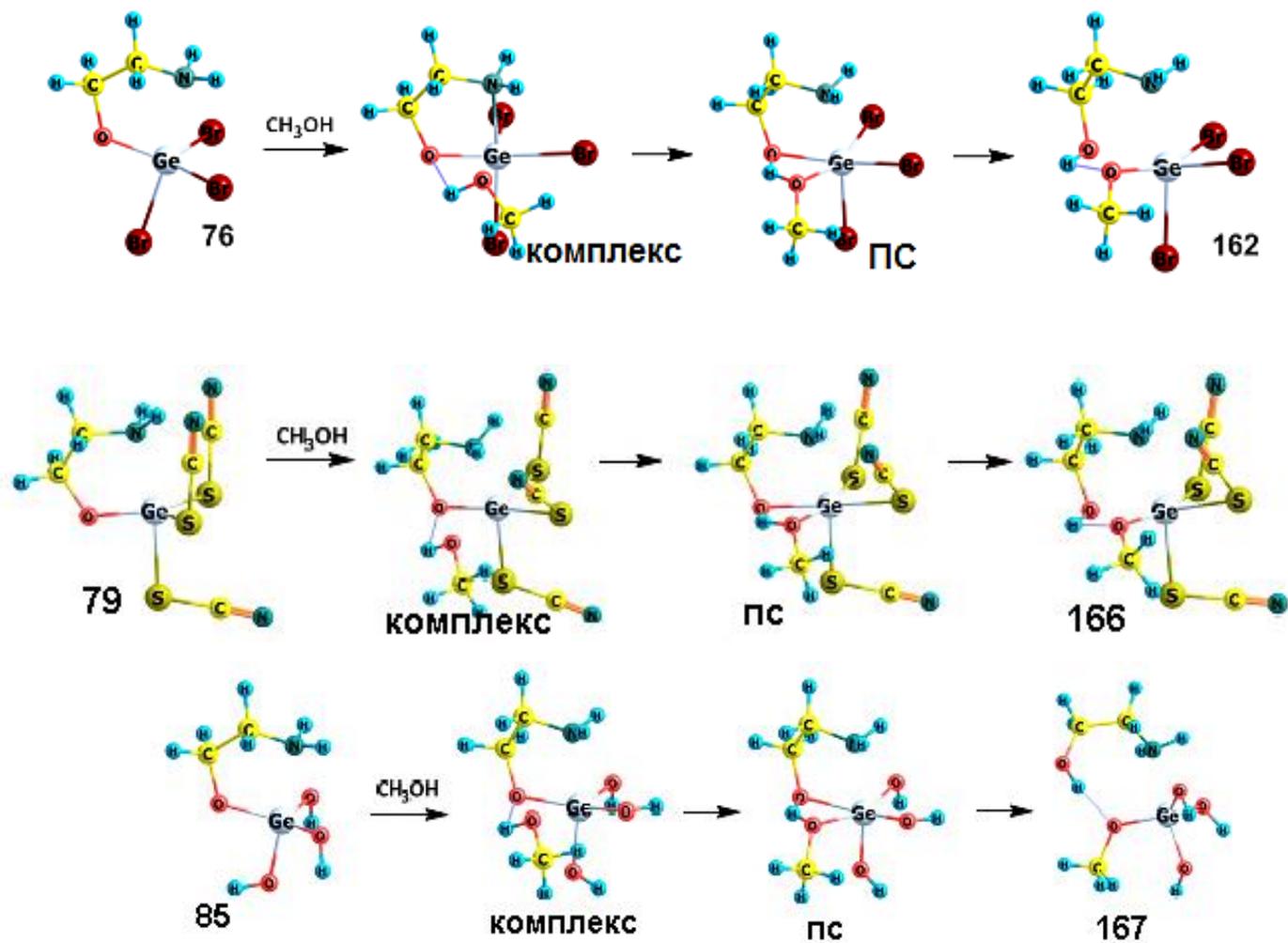


Рисунок 32 – Механизм реакций гипогерманов 76, 79, 85 с метанолом

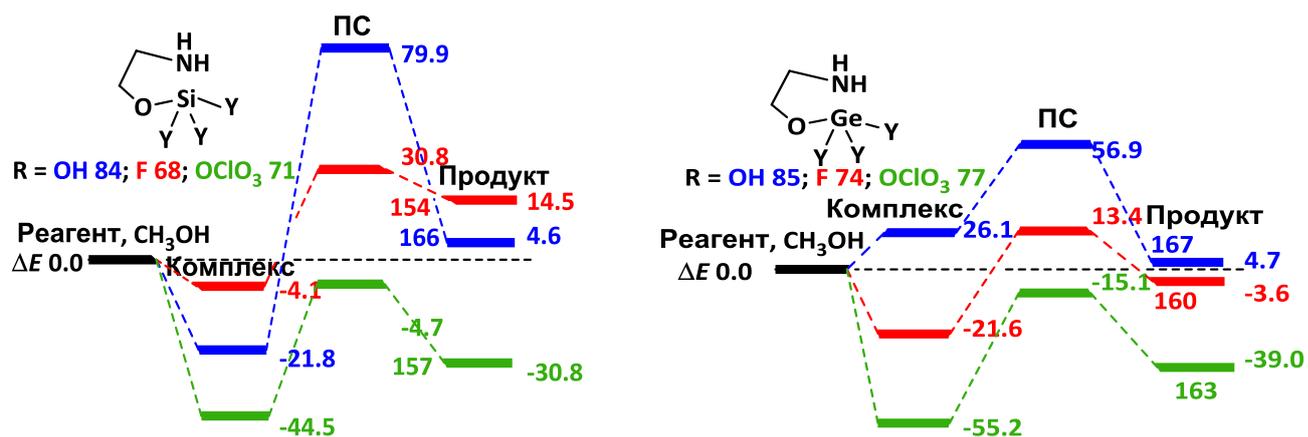


Схема 14 – Энергетические диаграммы реакции гипосилатранов **68**, **71**, **84** и гипогерматранов **74**, **77**, **85** с метанолом

Конфигурация молекул продуктов реакции **154-167** обусловлена трансаннулярной связью N→Si или N→Ge, дативным взаимодействием O→Si или O→Ge и водородным связыванием O<sub>2</sub>…H<sub>3</sub> между атомом кислорода метоксильного заместителя у кремния (германия) и атомом водорода гидроксильной группы 2-аминоэтанола (за исключением тринитропроизводного **164**) (схема 13, табл. 24). Кроме того, как и в исходных молекулах **68-79**, **84**, **85**, так и в комплексах **154-167** возможны водородные контакты между атомами водорода аминогруппы и гетероатомами (галоген, кислород перхлоратной или нитро групп, азот тиоцианатных групп) заместителей у кремния или германия. В комплексах продуктов **154-167** полиэдр кремния или германия расширяется (схема 13): четырехвалентный атом Si или Ge имеет степень координации шесть и структуру искаженной тетрагональной бипирамиды, в экваториальной плоскости которой лежат два заместителя у кремния (германия) и атомы кислорода, а аксиальные положения занимают азот и третий заместитель у Si (Ge) (схема 13, рис. 32). Вероятно, предпочтительная конфигурация комплексов (продуктов) **154-167** стабилизирована именно благодаря дативным взаимодействиям и внутримолекулярным водородным связям, возникающих в результате благоприятной ориентации заместителей у кремния или германия.

Механизм взаимодействия гипоатранов **68-79, 84, 85** с метанолом, как и в случае 2,2-дизамещенных оканов **52-57, 60-65, 82, 83** и 1-замещенных атранов **40-51, 80, 81** контролируются термодинамическими факторами. В рядах галогензамещенных гипосилатранов и гипогерматранов (F, Cl, Br) величина энергии активации увеличивается (табл. 25) с уменьшением электроотрицательности заместителей, что согласуется с соответствующими данными для атранов и оканов. В случае реакций гипогерматранов **74-79** и **85** энергии активации имеют меньшие значения по сравнению с реакциями гипосилатранов **68-73, 84**. Наименьшее расстояние N–X (X = Si, Ge) в переходных состояниях реакций и наименьшая энергия активации наблюдаются в случае триперхлорат производных **72** и **77**.

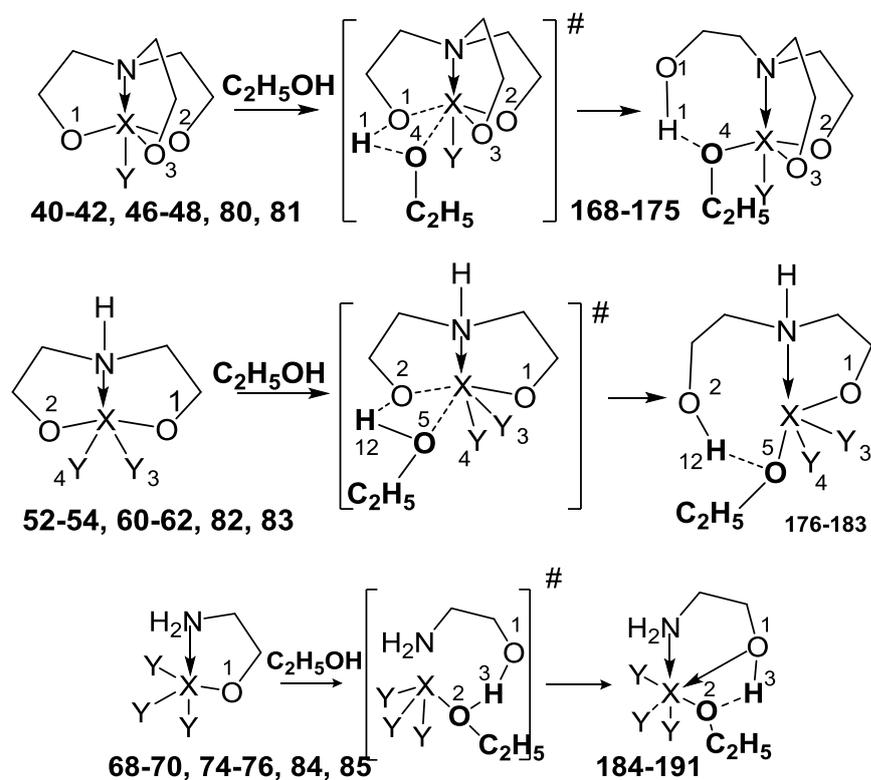
Сопоставление полученных результатов для 1-замещенных атранов **40-51, 80, 81**, 2,2-дизамещенных оканов **52-57, 60-65, 82, 83** и 1,1,1-тризамещенных гипоатранов **68-79, 84, 85** показало, что значения энергии активации и энергии Гиббса активации уменьшаются в ряду атраны – оканы – гипоатраны (табл. 21, 22, 25). Уменьшение числа циклов в молекуле в этом ряду и увеличение числа высокоэлектроотрицательных заместителей (обладающих отрицательными мезомерным и индуктивным эффектами) у атома кремния или германия приводит к сокращению длины связи N–Si или N–Ge (табл. 20, 23, 24) и, следовательно, повышению ее прочности. Вероятно, этот факт наряду с наличием дативных и внутримолекулярных водородных взаимодействий объясняет высокую устойчивость тризамещенных гипоатранов, получаемых в водно-спиртовой среде при повышенной температуре [141, 145-147].

### 3.3 Реакции атранов, оканов и гипоатранов с этиловым спиртом

Взаимодействие галоген- и гидроксизамещенных атранов и их аналогов с этанолом было рассмотрено на примере реакций гидрокси- и галогенпроизводных [164]. Механизм реакций 1-замещенных силатранов **40-42, 80** и герматранов **46-48**,

**81**, 2,2-дизамещенных силоканов **52-54**, **82** и гермоканов **60-62**, **83**, 1,1,1-тризамещенных гипосилатранов **68-70**, **84** и гипогерматранов **74-76**, **85** с одной молекулой этанола по данным теоретических расчетов представлен на схеме 15.

Как и в случае взаимодействия с метанолом, реакции с этиловым спиртом протекают в одну стадию: первоначально образуются предреакционные комплексы, трансформирующиеся в переходные состояния, в результате разрыва одной связи Si–O (Ge–O) и возникновения новой связи Si–O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) или Ge–O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) образуются продукты реакций.



X = Si: Y = F **40**, **52**, **68**, **168**, **176**, **184**; Y = Cl **41**, **53**, **69**, **169**, **177**, **185**;

Y = Br **42**, **54**, **70**, **170**, **178**, **186**; Y = OH **80**, **82**, **84**, **174**, **182**, **190**;

X = Ge: Y = F **46**, **60**, **74**, **171**, **179**, **187**; Y = Cl **47**, **61**, **75**, **172**, **180**, **188**;

Y = Br **48**, **62**, **76**, **173**, **181**, **189**; Y = OH **81**, **83**, **85**, **175**, **183**, **191**

Схема 15 – Механизмы взаимодействия замещенных атранов, оканов и гипоатранов с этиловым спиртом

Переходные состояния характеризуются уменьшением расстояния  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ), растяжением связей  $Si(Ge)-O1$  и  $O-H$  в этаноле, контакт  $H1 \cdots O1$  сокращается (схема 15, табл. 26-28).

Молекулы продуктов реакций присоединения этанола **168-191** имеют конфигурацию, подобную конфигурации соответствующих молекул продуктов, образующихся при взаимодействии с метанолом (схема 15). Связь  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) в молекулах продуктов длиннее, чем в молекулах исходных атранов.

Продуктами взаимодействия атранов **40-42, 46-48, 80, 81** с метанолом являются силоканы **168-170, 174** и гермоканы **171-173, 175** (схема 15). Согласно квантово-химическим расчетам, окановый фрагмент молекул продуктов **168-175** имеет структуру симметричной *короны – ванна-ванна* для силоканов **168-170, 174** и *ванна-кресло* для гермоканы **171-173, 175**. Атом кремния (германия) и азотсодержащий фрагмент уплощены. Структуры **168-175** дополнительно стабилизированы трансаннулярными взаимодействиями  $N \rightarrow Si$  или  $N \rightarrow Ge$ , а также внутримолекулярными водородными связями  $O4 \cdots H1O1$  (табл. 26, схема 15). Связь  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) в молекулах продуктов **168-175** длинее, чем в исходных соединениях атранах **40-42, 46-48, 80, 81** атранах (табл. 26).

Кольцевая конфигурация молекул продуктов **176-183** стабилизирована благодаря наличию трансаннулярной связи  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) и внутримолекулярной водородной связи  $O2 \cdots H3$ . Кроме того, вклад в стабилизацию *корона-подобной* десятичленной конфигурации молекул вносят короткие контакты между атомом водорода у азота и гетероатомом аксиального заместителя у атома кремния (германия): кислородом в гидроксизамещенных **182, 183** или галогеном в галогензамещенных **176-181**. Расстояние  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) в молекулах продуктов **176-183** меньше, чем в молекулах исходных оканов **52-54, 60-62, 82, 83**, как и в случае реакций с метанолом (табл. 27).

Конфигурация молекул продуктов реакции **184-191** обусловлена трансаннулярным взаимодействием  $N \rightarrow Si$  или  $N \rightarrow Ge$ , дативным взаимодействием  $O \rightarrow Si$  или  $O \rightarrow Ge$  и водородным связыванием  $O2 \cdots H3$  между атомом кислорода

этоксильного заместителя у кремния (германия) и атомом водорода гидроксигруппы 2-аминоэтанола (схема 15, табл. 28). Кроме того, как и в исходных молекулах **68-70**, **74-76**, **84**, **85**, в продуктах **184-191** наблюдаются водородные контакты между атомами водорода аминогруппы и гетероатомами (кислород или галоген) заместителей у кремния или германия. В комплексах **184-191** (схема 15) четырехвалентный шестикоординированный атом Si или Ge имеет структуру искаженной тетрагональной бипирамиды, в экваториальной плоскости которой лежат два заместителя у кремния (германия) и атомы кислорода, а аксиальные положения занимают азот и третий заместитель у Si (Ge).

Трансаннулярное взаимодействие  $N \rightarrow Si$  ( $N \rightarrow Ge$ ) в молекулах продуктов **184-191** обусловлено как пространственным фактором, так и наличием электроотрицательных заместителей у акцепторного атома кремния (германия). Во всех молекулах продуктов **184-191** образуются достаточно прочные водородные связи между атомом кислорода этоксильного заместителя у кремния (германия) и атомом водорода гидроксигруппы (схема 15, табл. 28).

Таблица 26 – Некоторые межатомные расстояния (Å) в исходных реагентах, предреакционных комплексах, переходных состояниях и продуктах реакции атранов **40-42, 46-48, 80, 81** с этанолом

№	X–N <sup>реаг</sup>	X–N <sup>комплекс</sup>	X–N <sup>ПС</sup>	X–N <sup>прод</sup>	X–O <sup>1,ПС</sup>	X–O <sup>1,прод</sup>	X–O <sup>4,ПС</sup>	X–O <sup>4,прод</sup>	O <sup>1</sup> –H <sup>1,ПС</sup>	O <sup>1</sup> –H <sup>1,прод</sup>	O <sup>4</sup> –H <sup>1,ПС</sup>	O <sup>4</sup> –H <sup>1,прод</sup>
<b>40</b>	2.470	2.446	2.160	2.954	1.953	3.976	1.907	1.639	1.195	0.973	1.208	1.826
<b>41</b>	2.345	2.323	2.121	2.536	1.922	3.686	1.912	1.658	1.185	0.972	1.221	1.816
<b>42</b>	2.382	2.357	2.137	2.691	1.916	3.732	1.912	1.650	1.195	0.970	1.210	1.849
<b>80</b>	2.378	2.351	2.135	2.714	1.914	3.743	1.910	1.649	1.199	0.970	1.206	1.860
<b>46</b>	2.344	2.319	2.253	2.437	2.091	3.712	2.029	1.793	1.197	0.976	1.205	1.762
<b>47</b>	2.281	2.259	2.213	2.328	2.065	3.721	2.030	1.790	1.179	0.976	1.224	1.763
<b>48</b>	2.314	2.289	2.237	2.405	2.071	3.741	2.052	1.793	1.183	0.974	1.218	1.777
<b>81</b>	2.322	2.295	2.242	2.426	2.074	3.747	2.059	1.794	1.185	0.974	1.215	1.782

Таблица 27 – Некоторые межатомные расстояния (Å) в исходных реагентах, предреакционных комплексах, переходных состояниях и продуктах реакции оканов **52-54, 60-62, 82, 83** с этанолом

№	X-N <sup>реаг</sup>	X-N <sup>комплекс</sup>	X-N <sup>ПС</sup>	X-N <sup>прод</sup>	X-O <sup>1,ПС</sup>	X-O <sup>1,прод</sup>	X-O <sup>3,ПС</sup>	X-O <sup>3,прод</sup>	O <sup>1</sup> -H <sup>2,ПС</sup>	O <sup>1</sup> -H <sup>2,прод</sup>	O <sup>3</sup> -H <sup>2,ПС</sup>	O <sup>3</sup> -H <sup>2,прод</sup>
<b>52</b>	2.271	2.225	2.036	3.088	1.991	4.060	1.924	1.643	1.176	0.969	1.230	2.034
<b>53</b>	2.262	2.205	2.043	2.202	1.921	3.672	1.890	1.660	1.189	0.969	1.224	1.884
<b>54</b>	2.344	2.253	2.050	2.043	1.911	2.204	1.883	1.733	1.195	0.973	1.220	1.916
<b>82</b>	2.318	2.233	2.044	2.033	1.909	2.172	1.877	1.729	1.202	0.973	1.213	1.935
<b>60</b>	2.240	2.213	2.158	2.226	2.081	3.753	2.012	1.796	1.215	0.976	1.198	1.760
<b>61</b>	2.216	2.163	2.163	2.187	2.029	2.295	1.976	1.833	1.206	0.974	1.216	1.943
<b>62</b>	2.284	2.259	2.198	2.213	2.040	2.453	2.005	1.838	1.215	0.971	1.201	1.958
<b>83</b>	2.295	2.270	2.205	2.303	2.044	3.763	2.017	1.794	1.214	0.973	1.200	1.800

Таблица 28 – Некоторые межатомные расстояния (Å) в исходных реагентах, предреакционных комплексах, переходных состояниях и продуктах реакции гипонатранов **68-70**, **74-76**, **84**, **85** с этанолом

№	X–N <sup>реаг</sup>	X–N <sup>комплекс</sup>	X–N <sup>ПС</sup>	X–N <sup>прод</sup>	X–O <sup>1,ПС</sup>	X–O <sup>1,прод</sup>	X–O <sup>2,ПС</sup>	X–O <sup>2,прод</sup>	O <sup>1</sup> –H <sup>3,ПС</sup>	O <sup>1</sup> –H <sup>3,прод</sup>	O <sup>2</sup> –H <sup>3,ПС</sup>	O <sup>2</sup> –H <sup>3,прод</sup>
<b>68</b>	2.099	2.092	2.008	2.098	1.991	3.689	1.910	1.681	1.185	0.971	1.222	1.843
<b>69</b>	2.138	2.047	2.034	2.042	1.892	2.119	1.860	1.724	1.196	0.971	1.230	2.018
<b>70</b>	2.171	2.039	2.038	2.032	1.889	2.138	1.862	1.717	1.199	0.970	1.224	2.057
<b>84</b>	2.158	2.080	2.036	2.027	1.888	2.144	1.860	1.717	1.203	0.969	1.221	2.094
<b>74</b>	2.175	2.161	2.094	2.127	2.104	3.839	2.029	1.810	1.191	0.974	1.221	1.857
<b>75</b>	2.168	2.121	2.108	2.124	2.006	2.228	1.964	1.826	1.200	0.972	1.231	2.027
<b>76</b>	2.286	2.159	2.150	2.155	2.026	2.313	1.996	1.842	1.199	0.972	1.224	2.012
<b>85</b>	2.308	2.172	2.159	2.161	2.035	2.357	2.005	1.843	1.199	0.971	1.222	2.024

Анализ полученных данных показал, что реакции атрановых систем **40-42**, **46-48**, **52-54**, **60-62**, **68-70**, **74-76**, **80-85** с этанолом контролируются термодинамическими факторами (табл. 29-31).

Таблица 29 – Энергетические (кДж·моль<sup>-1</sup>) и геометрические (для переходных состояний) параметры атранов **40-42**, **46-48**, **80**, **81**

X	№	Y	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\nu_1$ , см <sup>-1</sup>
Si	<b>40</b>	F	71.4	130.5	-917
	<b>41</b>	Cl	74.8	134.5	-956
	<b>42</b>	Br	75.7	134.7	-973
	<b>80</b>	OH	76.4	137.4	-893
Ge	<b>46</b>	F	63.3	117.9	-814
	<b>47</b>	Cl	69.5	124.1	-820
	<b>48</b>	Br	71.1	125.6	-828
	<b>81</b>	OH	58.3	115.5	-833

Таблица 30 – Энергетические (кДж·моль<sup>-1</sup>) и геометрические (для переходных состояний) параметры оканов **52-54**, **60-62**, **82**, **83**

X	№	Y	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\nu_1$ , см <sup>-1</sup>
Si	<b>52</b>	F	50.0	108.1	-951
	<b>53</b>	Cl	57.1	116.1	-998
	<b>54</b>	Br	57.9	116.5	-1028
	<b>82</b>	OH	74.1	130.9	-857
Ge	<b>60</b>	F	33.4	88.3	-976
	<b>61</b>	Cl	43.4	99.1	-968
	<b>62</b>	Br	47.6	103.1	-965
	<b>83</b>	OH	53.4	107.9	-905

Таблица 31 – Энергетические (кДж·моль<sup>-1</sup>) и геометрические (для переходных состояний) параметры гипохлоритов **68-70, 74-76, 84, 85**

X	№	Y	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$
Si	<b>68</b>	F	32.1	88.8	-1030
	<b>69</b>	Cl	36.8	93.6	-1056
	<b>70</b>	Br	40.6	97.4	-1072
	<b>84</b>	OH	78.4	131.9	-914
Ge	<b>74</b>	F	14.6	69.7	-1012
	<b>75</b>	Cl	29.3	86.1	-1003
	<b>76</b>	Br	35.2	91.9	-1001
	<b>85</b>	OH	54.8	106.6	-883

Величина энергии активации закономерно растет в рядах галогензамещенных (F, Cl, Br) соединений **40-42, 46-48, 52-54, 60-62, 68-70, 74-76** с уменьшением электроотрицательности заместителей. Реакции германийсодержащих производных **46-48, 60-62, 74-76, 81, 83, 85** протекают с несколько меньшими энергиями активации по сравнению с реакциями кремнийсодержащих производных **40-42, 52-54, 68-70, 80, 82, 84**. Кроме того, величины энергии активации уменьшаются в рядах атраны – оканы – гипохлориты (табл. 29-31). Такая же тенденция наблюдается и в случае реакции с водой аналогичных атранов, оканов [156] и гипохлоритов [99].

Сравнительный анализ результатов для реакций атранов **40-42, 46-48, 80, 81**, оканов **52-54, 60-62, 82, 83** и гипохлоритов **68-70, 74-76, 84, 85** с этанолом (табл. 29-31) с соответствующими данными для реакций с метанолом (табл. 21, 22, 25) позволило заключить, что величины энергии активации отличаются незначительно, причем в случае оканов **52-54, 60-62, 82, 83** они немного выше в реакциях с этанолом.

На схеме 16 приведены энергетические диаграммы для реакций некоторых атранов, оканов и гипоатранов с этанолом.

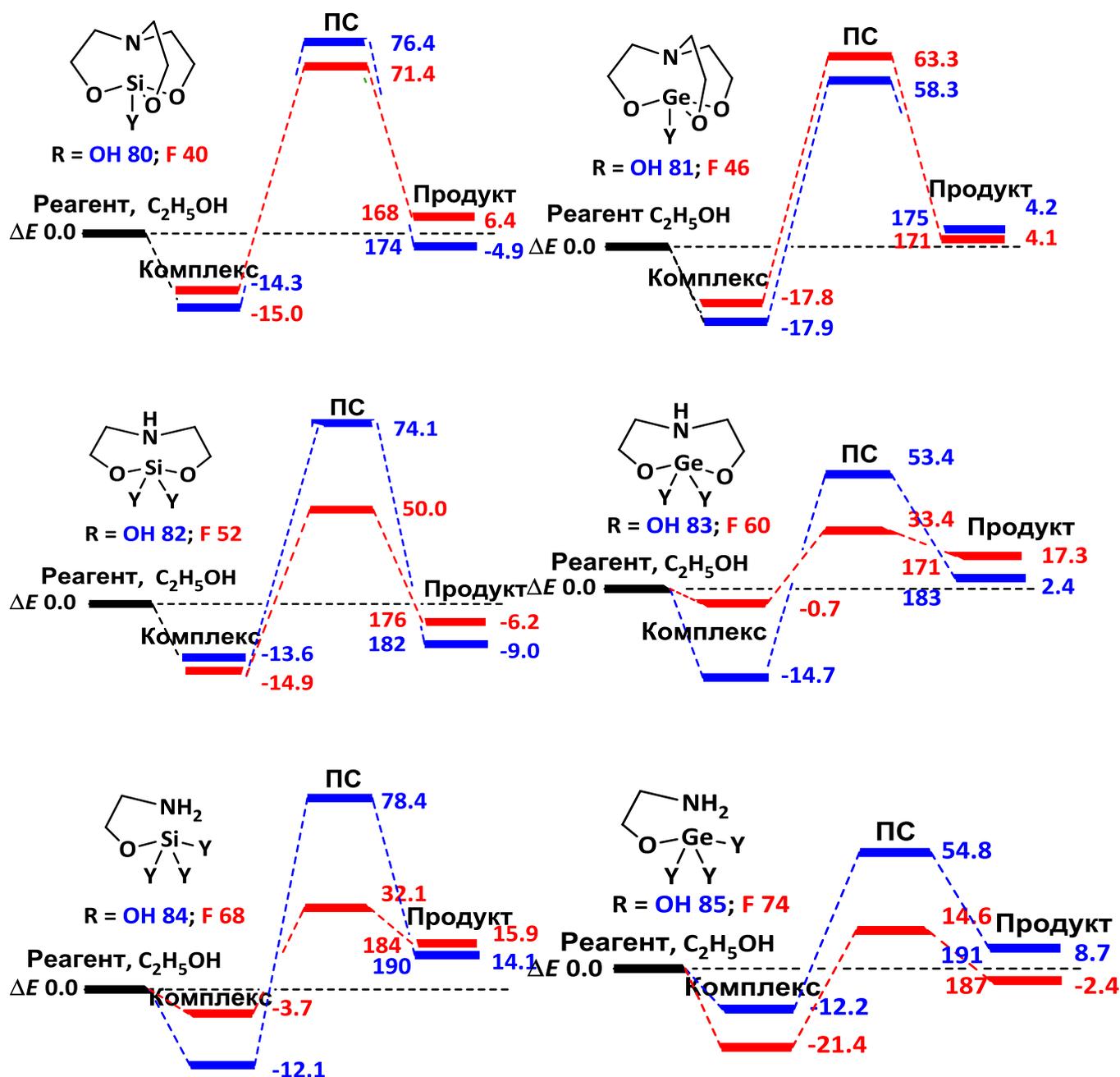


Схема 16 – Энергетические диаграммы реакций атранов 40, 46, 80, 81, оканов 52, 60, 82, 83 и гипоатранов 68, 74, 84, 85 с этанолом

Таким образом, мы изучили реакции 1-замещенных сил(герм)атранов, 2,2-дизамещенных сил(герм)оканов, 1,1,1-тризамещенных гипосил(герм)атранов с одной молекулой метанола или этанола DFT B3PW91/6-311++G(df,p). Реакции атрановых структур со спиртами (метанол, этанол) так же, как и с водой, протекают в одну стадию через четырехцентровые предреакционные комплексы и переходные состояния с последующим раскрытием гетероатомного (кремний или германий) остова и образованием продуктов [164].

Сопоставление результатов для реакций атранов, оканов и гипоатранов с водой с соответствующими данными для реакций со спиртами (метанол, этанол) показало, что величины энергий активации и энергий Гиббса активации уменьшаются в рядах атраны – оканы – гипоатраны в реакциях с нуклеофильными реагентами. Реакции германийсодержащих производных характеризуются меньшими энергиями активации по сравнению с кремнийсодержащими соединениями. Результаты теоретического конформационного анализа свидетельствуют, что кольцевые конфигурации молекул продуктов с электроотрицательными заместителями стабилизированы благодаря трансаннулярному взаимодействию  $N \rightarrow X$  ( $X = Si, Ge$ ) и внутримолекулярным водородным контактам с участием гетероатомов заместителей у кремния или германия.

## ГЛАВА 4

### Экспериментальная часть

Автор выражает искреннюю признательность за предоставленные для исследования вещества сотрудникам Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск) и Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва). Список исследованных соединений приведен в приложении А.

Соединения **1-3**, **4-7** были предоставлены к.х.н. Артюшиным О.И. и к.х.н. Шаровой Е.В. (лаборатория фосфорорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва). Методики синтеза, спектральные характеристики соединений **1-3** описаны в работе [6, 7], соединений **4-7** в [15, 16].

Фосфинселениды **8-12** и фосфиндиселениды **13-18** синтезированы под руководством академика РАН Трофимова Б.А., проф. Гусаровой Н.К. и д.х.н. Малышевой С.Ф. (лаборатория непердельных гетероатомных соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск). Методики синтеза, физические свойства, спектральные характеристики, данные элементного анализа фосфинселенидов **8-12** приведены в работах [48, 54-55], фосфиндиселенидов **13-18** в [53, 61-63]. Соединение **19** было использовано в качестве модели (для сравнения с соединением **14**) в теоретических расчетах.

Метод получения третичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов **28-39** путем присоединения вторичных фосфинсульфидов **20-22** и фосфинселенидов **23-25** к алкенам без участия катализаторов и растворителей был предложен академиком РАН Трофимовым Б.А., проф. Гусаровой Н.К. и д.х.н. Малышевой С.Ф. [96, 97].

Силатраны **40-45** и герматраны **46-51**, а также их квази- **52-67** и гипоаналоги **68-79** были исследованы теоретически с помощью квантово-химических расчетов. Синтез, физические свойства, спектральные характеристики атрановых структур представлены в работах группы академика Воронкова М.Г. [141, 145-148].

#### 4.1 Метод дипольных моментов

Для определения полярности соединений **1-18** были проведены измерения физико-химических характеристик серий растворов этих веществ в неполярных растворителях при температуре 25°C. Концентрация растворов составляла 0.001-0.025 моль·л<sup>-1</sup>. В качестве растворителей были использованы бензол и диоксан, абсолютированные непосредственно перед измерениями согласно стандартным методикам [168]. Физические константы растворителей приведены в табл. 32.

Таблица 32 – Физические константы растворителей [168]

Растворитель	$d_4^{25}$	$n_D^{25}$	$\epsilon_0$
Бензол	0.8737	1.4973	2.27
Диоксан	1.0269	1.4202	2.21

Определение экспериментальных дипольных моментов проводилось с применением второго метода Дебая, основанного на измерении диэлектрической проницаемости разбавленных растворов полярных веществ в неполярных растворителях. Диэлектрическую проницаемость растворов соединений определяли на приборе VI-870 (Brookhaven Instruments Corporation, США), точность измерения составляет  $\pm 0.01$ . Показатели преломления растворов определяли на рефрактометре RA-500 (Kyoto Electronics, Япония), точность измерения  $\pm 0.0001$ .

Величины экспериментальных дипольных моментов ( $\mu_{\text{эксп}}$ ) были рассчитаны по формуле (1), выведенной из уравнения Дебая [169]:

$$\mu = 0.01283 \sqrt{P_{\text{ор}} T}, \quad (1)$$

где  $P_{\text{ор}}$  – ориентационная поляризация, T – температура (K).

Ориентационные поляризации ( $P_{\text{оп}}$ ) рассчитывались по формуле Гуттенгейма-Смита (2) [169]:

$$P_{\text{оп}} = \frac{M}{d} \left[ \frac{3\alpha}{(\varepsilon_0+2)^2} - \frac{3\gamma}{(n_0^2+2)^2} \right], \quad (2)$$

где  $M$  – молекулярная масса вещества,  $d$  – плотность растворителя,  $\varepsilon_0$  и  $n_0$  – соответственно диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя,  $\alpha$  и  $\gamma$  – тангенсы углов наклона прямых на графиках  $\varepsilon_i - \omega_i$  и  $n_i^2 - \omega_i$  соответственно; где  $\varepsilon_i$ ,  $n_i$  и  $\omega_i$  – соответственно диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и массовая доля растворенного вещества  $i$ -раствора.

Коэффициенты расчетных уравнений ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ) рассчитывали по формулам (3) и (4):

$$\alpha = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\omega_i}, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{n_i^2 - n_0^2}{\omega_i}. \quad (4)$$

В качестве примера в Приложении Б приведены графики зависимостей диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ) и квадрата показателя преломления ( $n^2$ ) растворов соединений **1**, **6**, **11** и **13** от массовой доли вещества в растворе ( $\omega$ ).

При вычислении дипольного момента по векторно-аддитивной схеме использовали способ расчета, основанный на векторном сложении проекций вектора дипольного момента на произвольно выбранные оси координат:

$$\mu_{\text{выч}} = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}. \quad (5)$$

Молекула помещается в систему координат, проекция вектора дипольного момента на соответствующую ось складывается из суммы проекций на эту ось векторов всех моментов отдельных связей или атомных групп. Таким образом, для молекулы, включающей  $n$  отдельных связей или атомных групп

$$\mu_{\text{выч}} = \sqrt{(\sum_{i=1}^n m_{xi})^2 + (\sum_{i=1}^n m_{yi})^2 + (\sum_{i=1}^n m_{zi})^2}. \quad (6)$$

Углы, под которыми наклонены векторы отдельных связей или атомных групп к осям координат, необходимые для вычислений по формуле (6), были взяты из данных РСА и результатов квантово-химических расчетов.

Количественное соотношение конформеров в растворе соединения вычисляли по формуле (7) или используя величины константы равновесия, которые определяли из уравнения Гиббса (8):

$$\mu_{\text{эксп}}^2 = \mu_1^2 \cdot n + \mu_2^2 \cdot (1 - n), \quad (7)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – вычисленные по векторно-аддитивной схеме дипольные моменты участвующих в равновесии первого и второго конформеров соответственно,  $n$  – количественное содержание конформера в смеси.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p, \quad (8)$$

где  $\Delta G$  – энергия Гиббса конформеров по данным теоретических расчетов,  $K_p$  – константа равновесия.

Выбор метода определения соотношения конформеров основывался на степени согласия экспериментальных данных по полярности конформеров с теоретическими значениями их ДМ и со значениями ДМ, вычисленными по векторно-аддитивной схеме. При заметных отличиях  $\mu_{\text{теор}}$  от  $\mu_{\text{эксп}}$  и  $\mu_{\text{выч}}$ , использовался первый подход с расчетом по формуле (7). При хорошем согласии теоретических данных с экспериментальными был применен расчет по формуле (8).

## 4.2 Спектроскопические методы анализа

ИК спектры соединений **1-3** получены на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70. Интерферограммы регистрировали в области 400-4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{см}^{-1}$  и усредняли по 128 сканированиям. Изучены спектры соединений как в жидком (расплав и раствор в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), так и в кристаллическом состоянии. Тонкая пленка расплава получена путем нагрева кристаллов между пластинами KBr. Процесс кристаллизации визуально контролировался при помощи скрещенных поляризаторов. Отсутствие разложения соединений устанавливалось путем сравнения спектров кристаллов, полученных после плавления и спектров кристаллических образцов в таблетках из KBr. Спектры сняты в кюветах из KBr толщиной 0.2-1.0 мм. Растворы изучались в кюветах с толщиной 1 мм из  $\text{CaF}_2$ . Концентрации образцов варьировались от 0.001 до 0.1 моль·л<sup>-1</sup>.

ИК спектры зарегистрированы к.ф.-м.н. Климовицким А.Е. (Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, г. Казань).

## 4.3 Теоретические расчеты

Теоретический конформационный анализ соединений, а также установление механизма реакций с их участием, описанные в диссертационной работе, были осуществлены путем квантово-химических расчетов с использованием метода теории функционала плотности (density functional theory – DFT). Для проведения расчетов была использована программа Gaussian 09 [170].

Гибридный метод B3PW91 прекрасно описывает такие геометрические параметры молекул, как длины связей и величины углов, а также значения дипольных моментов. Широкое практическое использование гибридных DFT методов обусловлено уникальным сочетанием низкой затратности приближения и высокой степени точности результатов расчетов.

Во всех расчетах был использован метод V3PW91 [171, 172], с применением расширенного базиса 6-311++G(df,p) [173]. Исключение – теоретическое исследование взаимодействия сложных фенил- и фенилэтилзамещенных фосфинов **21-25** с винилселенидами **26** и **27**, в которых был использован базис 6-31G(d) для достижения оптимального времени расчета.

При проведении конформационного анализа соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось отсутствием отрицательных собственных значений матрицы вторых производных. Во всех случаях оптимизировались все геометрические параметры молекул. При теоретическом исследовании механизмов реакций соответствие найденных структур минимумам энергии доказывалось всеми положительными собственными значениями матрицы Гессе (для устойчивых молекул) и наличием одного отрицательного собственного значения матрицы Гессе в случае переходных состояний. Для подтверждения соответствия найденной структуры переходного состояния изучаемых реакций выполнялись спуски из переходного состояния в сторону исходной молекулы и в сторону продукта реакции.

Квантово-химические расчеты частично выполнены совместно с к.х.н. Чачковым Д.В. в вычислительном центре Казанского отделения Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиале Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате комплексного исследования установлено, что в растворе (тио)фосфорилзамещенные енаминокетоны существуют в виде смеси изомеров, в которой преобладают *E*-изомеры с внутримолекулярной водородной связью  $P=X\cdots H-N$  ( $X = O, S$ ). 3-{2-[(Дифенилфосфорил)метил]фениламино}-1-фенилпроп-2-ен-1-он конформационно однороден и существует в виде *Z*-изомера с внутримолекулярной водородной связью  $C=O\cdots H-N$ .
2. Определена полярность и осуществлен конформационный анализ  $P(X)$ -модифицированных ( $X = O, S$ ) *N*-арилкарбобоилметилфосфиноксидов и сульфидов методами дипольных моментов и квантовой химии. Для дифенил(тио)фосфорилфункционализированных ацетамидов в растворе реализуется конформационное равновесие нескольких форм с внутримолекулярными водородными связями  $P=X\cdots H-N$  ( $X = O, S$ ),  $P=O\cdots H-C_{sp^3}$  и  $C=O\cdots H-C_{Ph}$ , в котором преобладает энергетически предпочтительный конформер с *цис,гош*-ориентацией заместителей относительно (тио)фосфорильных групп.
3. Впервые определена полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ бис(2-фенилэтил)(*O*-фенил)фосфинселенида, бис(2-фенилэтил)(*O*-(1-нафтил))фосфинселенида, бис(2-фенилэтил)(*S*-этил)фосфинселенида, бис(2-фенилэтил)(*S*-фенил)фосфинселенида и бис(2-фенилэтил)(*N*-фенил)фосфинселенида методом дипольных моментов и квантово-химических расчетов. Дифенилэтилфосфиноселеноаты существуют в конформационном равновесии незаслоненных *гош*- и *транс*-форм с пропеллерным расположением заместителей относительно связи  $P=Se$ ; заслоненная *цис*-ориентация тиоэтильного заместителя в *S*-этилдифенилэтилфосфиноселеноате обусловлена образованием внутримолекулярной водородной связи  $P=Se\cdots H-C_{sp^3}$ .

4. Впервые исследована полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ *Se*-эфиров диселенофосфиновых кислот методами дипольных моментов и квантовой химии ВЗРW91/6-311++G(df,p)+СРСМ. Установлено существование диселенофосфинатов в растворе в виде равновесной смеси конформеров с заторможенными *гош*- и *транс*- или заслоненной *цис*-ориентациями заместителей относительно связи P=Se. Наличие заслоненных *цис*-конформаций обусловлено образованием внутримолекулярных связей H...Se с участием атома водорода *Se*-алкильных(бензильных) или фенильных заместителей у атома фосфора и атомом селена группы P=Se.
5. Согласно расчетам методом DFT ВЗРW91/6-31G(d), реакции присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов с алкильными, фенильными и фенилалкильными заместителями к винилпентил- и винилгексилселенидам протекают против правила Марковникова по молекулярному механизму через энергетически выгодное восьмичленное переходное состояние, приводя к образованию третичных фосфинхалькогенидов. Вторичные фосфинселениды более реакционноспособны по сравнению с соответствующими фосфинсульфидами.
6. а) Установлен механизм реакций 1-замещенных сил(герм)атранов, 2,2-дизамещенных сил(герм)оканов и 1,1,1-тризамещенных гипосил(герм)атранов с одной молекулой воды, метанола или этанола методом DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p): они протекают в одну стадию через четырехцентровые предреакционные комплексы и переходные состояния с последующим раскрытием гетероатомного (кремний, германий) остова и образованием продуктов.  
б) Согласно квантово-химическим расчетам энергии активации и энергии Гиббса активации реакций как с водой, так и со спиртами (метанолом, этанолом) уменьшаются в рядах атраны–оканы–гипоатраны. Реакции

германийсодержащих производных характеризуются меньшими энергиями активации по сравнению с кремнийсодержащими соединениями.

в) По результатам теоретического конформационного анализа кольцевые конфигурации молекул продуктов реакций 1-замещенных сил(герм)атранов, 2,2-дизамещенных сил(герм)оканов и 1,1,1-тризамещенных гипосил(герм)атранов с нуклеофильными реагентами (вода, метанол, этанол) стабилизированы благодаря наличию трансаннулярного взаимодействия  $N \rightarrow X$  ( $X = Si, Ge$ ) и различных внутримолекулярных водородных контактов с участием гетероатомов электроотрицательных заместителей у кремния или германия.

При выполнении диссертационной работы получены фундаментальные данные по экспериментальной полярности в растворе новых или не изученных соединений четырехкоординированного фосфора со связями  $P=X$  ( $X = O, S, Se$ ), пространственному строению обширного массива фосфор-, кремний-, германийорганических соединений, для которых в стабилизации реализующихся структур большое значение имеет возможность образования внутримолекулярных водородных контактов.

Результаты настоящего исследования полезны как для развития конформационного анализа элементоорганических и органических соединений, так и для объяснения и прогнозирования реакционной способности таких соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozlov, V.A. Effective modular assembling of novel ligands starting from (thio)phosphorylated anilines / V.A Kozlov, V.Yu. Aleksenko, D.V. Aleksanyan, E.V. Sharova, O.I. Artyushin, I.L. Odinets // Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 2013. – V. 188. – P. 79–83.
2. Bourget-Merle, L. The chemistry of  $\beta$ -diketiminatometal complexes / L. Bourget-Merle, M.F. Lappert and J.R. Severn // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – P. 3031–3065.
3. Lee, I.-M. Focus on organometallic chemistry research / I.-M. Lee in: M.A. Cato (Ed.) // Nova Science Publishers Inc., New York, USA. – 2005. – P. 133-142.
4. Pugh, D. Group 13  $\beta$ -ketoiminate compounds: gallium hydride derivatives as molecular precursors to thin films of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / D. Pugh, P. Marchand, I.P. Parkin, C.J. Carmalt // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51 (11). – P. 6385– 6395.
5. Aleksanyan, D.V. Lithium, zinc and scandium complexes of phosphorylated salicylaldimines: synthesis, structure, thermochemical and photophysical properties, and application in OLEDs / D.V. Aleksanyan, V.A. Kozlov, B.I. Petrov, T.V. Balashova, A.P. Pushkarev, A.O. Dmitrienko, G.K. Fukin, A.V. Cherkasov, M.N. Bochkarev, N.M. Lazarev, Yu.A. Bessonova, G.A. Abakumov, // RSC Advances. – 2013. – V. 3. – N. 46. – P. 24484-24491.
6. Aleksanyan, D.V. (Thio)phosphoryl-functionalized enamino ketones: synthesis, structure, and complexing properties towards transition metal ions / D.V. Aleksanyan, V.Yu. Aleksenko, Y.V. Nelyubina, Z.S. Klemenkova, V.A. Kozlov // J. Organometallic Chem. – 2014. – V. 752. – P. 183-190.
7. Алексенко, В.Ю. Новые типы олигодентатных лигандов на основе *o*-(тио)фосфорилированных анилинов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.08 / Алексенко Валентина Юрьевна. – М., 2014. – 164 с.
8. Верещагина, Я.А. Фосфорил- и тиофосфорилфункционализованные енаминокетоны: полярность и конформационный анализ / Я.А. Верещагина,

- А.З. Алимова, Д.В. Чачков, Р.Р. Ханафиева\*, В.А. Козлов, Э.А. Ишмаева // Журн. орг. химии. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1290-1293.
9. Khanafieva, R.R. Phosphoryl and thiophosphoryl substituted enamino ketones: polarity and conformational analysis / R.R. Khanafieva, Ya.A. Vereshchagina, E.A. Ishmaeva, D.V. Chachkov, V.A. Kozlov // Book of Abstracts of the 21st International Conference on Phosphorus Chemistry. – Kazan, Russia, 2016. – P. 226.
  10. Khanafieva, R.R. Polarity of (thio)phosphorylated enamino ketones in solution / R.R. Khanafieva, A.Z. Alimova, D.V. Chachkov, E.A. Ishmaeva, D.V. Aleksanyan, V.A. Kozlov, Ya.A. Vereshchagina // Abstracts of the IX International conference of young scientists on chemistry “MENDELEEV 2015”. – St. Petersburg, 2015. – P. 344.
  11. Ишмаева, Э.А. Справочник по дипольным моментам фосфорорганических соединений / Э.А. Ишмаева, А.П. Тимошева, Н.В. Тимошева, Я.А. Верещагина. – Казань: Изд-во Казанского университета, 1998. – 120 с.
  12. Ишмаева, Э.А. Бензоилфосфонаты, бензоилфосфинаты и окиси бензоилфосфинов / Э.А. Ишмаева, М.Г. Зимин, Р.М. Галеева, А.Н. Пудовик // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1971. – № 3. – С. 538-543.
  13. Осипов, О.А. Справочник по дипольным моментам / О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Гарновский. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая Школа, 1971. – 414 с.
  14. Грибов, Л.А. Валентно-оптическая схема и теоретические исследования интенсивностей и поляризаций в спектрах поглощения основных колебаний многоатомных молекул / Л.А. Грибов, Е.М. Попов // Докл. АН СССР. – 1962. – Т. 145. – № 4. – С. 761-763.
  15. Kozlov, V.A. Effective modular assembling of novel ligands starting from (thio)phosphorylated anilines / V.A. Kozlov, V.Yu. Aleksenko, D.V. Aleksanyan,

---

\* Фамилия Ханафиева была изменена на Исмагилову 03.08.2017 г.

- E.V. Sharova, O.I. Artyushin, I.L. Odinets // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 2013. – V. 188. – P 79-83.
16. Aleksenko, V.Yu. Coordination of P(X)-modified (X = O, S) *N*-aryl-carbamoylmethylphosphine oxides and sulfides with Pd(II) and Re(I) ions: Facile formation of 6,6-membered pincer complexes featuring atropisomerism / V.Yu. Aleksenko, E.V. Sharova, O.I. Artyushin, D.V. Aleksanyan, Z.S. Klemenkova, Yu.V. Nelyubina, P.V. Petrovskii, V.A. Kozlov, I.L. Odinets // *Polyhedron.* – 2013. – V. 51. – P. 168-179.
  17. Верещагина, Я.А. Полярность и строение P(X)-модифицированных (X = O, S) *N*-арилкарбамоилметилфосфиноксидов и -сульфидов / Я.А. Верещагина, Р.Р. Ханафиева, Д.В. Чачков, О.И. Артющин, Е.В. Шарова, Э.А. Ишмаева // *Журн. орг. химии.* - 2016. - Т.52. - Вып. 10. - С. 1425-1429.
  18. Ханафиева, Р.Р. Полярность и строение фосфорилированных ацетамидов / Р.Р. Ханафиева, Я.А. Верещагина, Э.А. Ишмаева, А.З. Алимова, Д.В. Чачков, О.И. Артющин // *Сборник тезисов I Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века».* – Казань, 2015. – С. 583.
  19. Vassiliou, S. Computer-aided optimization of phosphinic inhibitors of bacterial ureases / S. Vassiliou, P. Kosikowska, A. Grabowiecka, A. Yiotakis, P. Kafarski, L. Berlicki // *J. Med. Chem.* – 2010. – V. 53. – P. 5597-5606.
  20. Alexandre, F.-R. Synthesis and biological evaluation of aryl-phospho-indole as novel HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors / F.-R. Alexandre, A. Amador, S. Bot, C. Caillet, T. Convard, J. Jakubik, C. Musiu, B. Poddesu, L. Vargiu, L. Miuzzi, A. Roland, M. Seifer, D. Standring, R. Storer, C.B. Dousson // *J. Med. Chem.* – 2011. – V 54. – P. 392-395.
  21. Bhattacharyya, A. Selective americium (III) complexation by dithiophosphinates: a density functional theoretical validation for covalent interactions responsible for unusual separation behavior / A. Bhattacharyya, T.K. Ghanty, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda // *Inorg. Chem.* – 2011. – V 50. – P. 3913-3921.

22. Pikul, S. Design and synthesis of phosphinamide-based hydroxamic acids as inhibitors of matrix metalloproteinases / S. Pikul, K.L.M. Dunham, N.G. Almstead, B. De, M.G. Natchus, M.V. Anastasio, S.J. McPhail, C.E. Snider, Y.O. Taiwo, L. Chen, C. M. Dunaway, F. Gu, G.E. Mieling // *J. Med. Chem.* – 1999. – V 42. – P. 87-94.
23. Li, C. A fluorene-based diphosphinite ligand, its Ni, Pd, Pt, Fe, Co and Zn complexes and the first structurally characterized diphosphate metal chelates / C.Li, R. Pattacini, P. Braunstein // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363. – P. 4337-4335.
24. Aleksanyan, D.V. Synthesis, catalytic activity, and photophysical properties of 5,6-membered Pd and Pt SCS'-Pincer complexes based on thiophosphorylated 3-amino(hydroxy)benzoic acid thioanilides / D.V. Aleksanyan, V.A. Kozlov, Y.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, L.N. Puntus, E.I. Gutsul, N.E. Shepel, A.A. Vasil'ev, P.V. Petrovskii, I.L. Odinets // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 1535-1546.
25. Williams, D.B.G. Directed ortho metallation chemistry and phosphine synthesis: new ligands for the Suzuki-Miyaura reaction / D.B.G. Williams, S.J. Evans, H. de Bod, M.S. Mokhadinyana, T. Hughes // *Synthesis.* – 2009. – V. 18. – P. 3106-3112.
26. Howell, B.A. Thermal stability of phosphinated diethyl tartrate / B.A. Howell, K.E. Carter // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – V. 102. – P. 493-498.
27. Dunne, K. S. Diastereoselective ring-closing metathesis: synthesis of P-stereogenic phosphinates from prochiral phosphinic acid derivatives / K.S. Dunne, F. Bisaro, B. Odell, J.-M. Paris, V. Gouverneur // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70. – P. 10803-10809.
28. Harvey, J.S. Enantioselective synthesis of *P*-stereogenic phosphinates and phosphine oxides by molybdenum-catalyzed asymmetric ring-closing metathesis / J.S. Harvey, S.J. Malcolmson, K.S. Dunne, S.J. Meek, A.L. Thompson, R.R. Schrock, A.H. Hoveyda, V. Gouverneur // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 762-766.
29. Lam, K. Novel electrochemical deoxygenation reaction using diphenylphosphinates / K. Lam, I.E. Marko // *Org. Lett.* – 2011. – V. 13. – P. 406-409.

30. Piekutowska, M. Synthesis of *S*-glycosyl thiophosphates, thiophosphonates and thiophosphinates by the Michaelis-Arbuzov rearrangement of anomeric thiocyanates / M. Piekutowska, Z. Pakulski // *Carbohydr. Res.* – 2008. – V. 343. – P. 785-792.
31. Sato, A. Regio- and stereoselective synthesis of 1-aryl-1-thio-2-thiophosphinylethene derivatives via a radical process / A. Sato, H. Yorimitsu, K. Oshima // *Tetrahedron.* – 2009. – V. 65. – P. 1553-1558.
32. Song, X. Synthesis of phosphinochalcogenoic amidato complexes of divalent transition metals and their thermolysis to metal selenide and telluride phases / X. Song, M. Bochmann // *Dalton Trans.* – 1997. – P. 2689-2692.
33. Lobana, T.S. Recent advances in the coordination chemistry of diselenophosphates and allied ligands / T.S. Lobana, J.-C. Wang, C.W. Liu // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V. 251. – P. 91-110.
34. Nguyen, C.Q. Metal complexes of selenophosphinates from reactions with  $(R_2PSe)_2Se$ :  $[M(R_2PSe_2)_n]$  ( $M = Zn^{II}, Cd^{II}, Pb^{II}, In^{III}, Ga^{III}, Cu^I, Bi^{III}, Ni^{II}$ ;  $R = iPr, Ph$ ) and  $[MoV_2O_2Se_2(Se_2P^iPr_2)_2]$  / C.Q. Nguyen, A. Adeogun, M. Afzaal, M.A. Malik, P. O'Brien // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 2182-2184.
35. Артемьев, А.В. Новый синтез диселенофосфинатов тяжелых металлов / А.В. Артемьев, С.Ф. Малышева, Н.К. Гусарова, Б.А. Трофимов // *Журн. общ. химии.* – 2011. – Т. 81. – № 7. – С. 15-16.
36. Nguyen, C. Q. Novel inorganic rings and materials deposition / C.Q. Nguyen, M. Afzaal, M.A. Malik, M. Helliwell, J. Raftery, P.J. O'Brien // *Organomet. Chem.* – 2007. – V. 692. – P. 2669-2677.
37. T. Kawai, Y. Hasegawa, T. Adachi, U.S. Patent WO 2007/102271. 2007.
38. Panneerselvam, A. Ligand influence on the formation of P/Se semiconductor materials from metal-organic complexes / A. Panneerselvam, C.Q. Nguyen, J. Waters, M.A. Malik, P. O'Brien, J. Raftery, M. Helliwell // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 4499-4506.

39. Hasegawa, Y. Remarkable magneto-optical properties of europium selenide nanoparticles with wide energy gaps / Y. Hasegawa, T. Adachi, A. Tanaka, M. Afzaal, P. O'Brien, T. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka, T. Kawai // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 5710-5715.
40. Maneepakorn, W. Synthesis of the nickel selenophosphinates  $[\text{Ni}(\text{Se}_2\text{PR}_2)_2]$  ( $\text{R} = \text{iPr}, \text{tBu}$  and  $\text{Ph}$ ) and their use as single source precursors for the deposition of nickel phosphide or nickel selenide nanoparticles / W. Maneepakorn, C. Q. Nguyen, M.A. Malik, P. O'Brien, J. Raftery // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 2103-2108.
41. Panneerselvam, A. The CVD of silver selenide films from dichalcogenophosphinato and imidodichalcogenodiphosphinatosilver(I) single-source precursors / A. Panneerselvam, C.Q. Nguyen, M.A. Malik, P. O'Brien, J. Raftery // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 419-427.
42. Tanaka, C.Q. Crystal growth of nanoscaled europium selenide having characteristic crystal shapes / C.Q. Tanaka, T. Adachi, Y. Hasegawa, T. Kawai, // *J. Alloy. Compd.* – 2009. – V. 488. – P. 538-540.
43. Maneepakorn, W. The preparation of cobalt phosphide and cobalt chalcogenide ( $\text{CoX}$ ,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) nanoparticles from single source precursors / W. Maneepakorn, M. A. Malik, P. O'Brien // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 2329-2335.
44. Cossairt, B.M. CdSe Clusters: at the interface of small molecules and quantum dots / B.M. Cossairt, J.S. Owen // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 3114-3119.
45. Rickelton, W.A. Solvent extraction with organophosphines—commercial & potential applications / W.A. Rickelton, R. Boyd // *J. Sep. Sci. Tech.* – 1988. – V. 23. – P. 1227-1250.
46. Flett, D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants / D.S. Flett // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – V. 690. – P. 2426-2438.
47. Машковский, М.Д. Лекарственные средства. Том 2 / М.Д. Машковский. – М.: Медицина, 1998. – 1216 с.
48. Gusarova, N.K. Oxidative cross-coupling between secondary phosphine selenides and thiols or dithiols: a facile regio-selective synthesis of thioselenophosphinic S-

- esters and *S*-diesters / N.K. Gusarova, P.A. Volkov, N.I. Ivanova, Yu.V. Gatilov, B.A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54. – P. 3543-3545.
49. Kimura, T. *P*-Chiral phosphinoselenoic chlorides and phosphinochalcogenoselenoic acid esters: synthesis, characterization, and conformational studies / T. Kimura, T. Murai // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70. – P. 952-959.
50. Kimura, T. Selenophilic reaction of organolithium and magnesium reagents with phosphinoselenoic chlorides / T. Kimura, T. Murai, N. Mizuhata // *Heteroatom. Chem.* – 2005. – V. 16. – P. 185-191.
51. Moon, J. Synthesis of phosphinodiselenoic acid esters and their application as RAFT agents in styrene polymerization / J. Moon, H. Nam, S. Kim, J. Ryu, C. Han, C. Lee, S. Lee // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – V. 49. – P. 5137-5140.
52. Song, E. Synthesis of phosphinodiselenoic acid ester derivatives and their application in the controlled radical polymerization of styrene / E. Song, Y. Jo, G. Bae, I.-K. Oh, H. M. Jung, S. Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2009. – V. 30. – P.2129-2131.
53. Artem'ev, A.V. Facile atom-economic synthesis of ammonium diselenophosphinates via three-component reaction of secondary phosphines, elemental selenium, and ammonia / A.V. Artem'ev, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, N.A. Belogorlova, B.A. Trofimov // *Synthesis.* – 2010. – № 11. – P. 1777-1780.
54. Gusarova, N.K. Oxidative transition-metal-free cross-coupling of secondary phosphine chalcogenides and alcohols or phenols: a facile, expedient synthesis of phosphinochalcogenoic *O*-esters / N.K. Gusarova, P.A. Volkov, N.I. Ivanova, L.I. Larina, B.A. Trofimov // *Synthesis.* – 2011. – V. 22. – P. 3723-3729.
55. Gusarova, N.K. A simple one-pot synthesis of phosphinoselenoic amides and diamides from secondary phosphine selenides and amines using Et<sub>3</sub>N-CCl<sub>4</sub> / N.K. Gusarova, P.A. Volkov, N.I. Ivanova, L.I. Larina, B.A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V. 52. – P. 2367-2369.
56. Трофимов, Б.А. Системы элементный фосфор–сильные основания в синтезе фосфорорганических соединений / Б.А. Трофимов, Т.Н. Рахматулина, Н.К.

- Гусарова, С.Ф. Малышева // Усп. хим. – 1991. – Т. 60. – Вып. 12. – С. 2619–2632.
57. Гусарова, Н.К. Фосфид- и фосфиит-ионы из фосфора и фосфина: генерирование и синтетическое использование / Н.К. Гусарова, Д.И. Брандсма, С.Н. Арбузова, С.Ф. Малышева, Б.А. Трофимов // Журн. орг. химии. – 1996. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 269-276.
58. Рахманкулов, Д.Л. Современный органический синтез / Д.Л. Рахманкулов и др. –М.: Химия, 2003. – 160 с.
59. Trofimov, B.A. Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free 'green' organophosphorus chemistry / B.A. Trofimov, N.K. Gusarova // Mendeleev Commun. – 2009. – V. 19. – P. 295-305.
60. Gusarova, N.K. Novel general halogen-free methodology for the synthesis of organophosphorus compounds / N. K. Gusarova, S.N. Arbuzova, B.A. Trofimov // Pure Appl. Chem. – 2012. – V. 84. – P. 439 -459.
61. Artem'ev, A.V. An efficient and general synthesis of *Se*-esters of diselenophosphinic acids via reaction of alkali metal diselenophosphinates with organic halide / A.V. Artem'ev, N.A. Chernysheva, N.K. Gusarova, S.F. Malysheva, S.V. Yas'ko, A.I. Albanov, B.A. Trofimov // Synthesis // – 2011. – № 8. – P. 1309-1313.
62. Gusarova, N.K. A three-component reaction between alkenes, secondary phosphanes, and elemental selenium: a novel, efficient, atom-economic synthesis of diselenophosphinic esters / N.K. Gusarova, A.V. Artem'ev, S.F. Malysheva, O.A. Tarasova, B.A. Trofimov // Tetrahedron Lett. – 2011. – V. 52. – P. 6985-6987.
63. Gusarova, N.K. Catalyst- and solvent-free addition of the P–H species to alkenes and alkynes: a green methodology for C–P bond formation / N. K. Gusarova, N.A. Chernysheva, B.A. Trofimov // Synthesis. – 2017. – V. 49. – P. 4783-4807.
64. Верещагина, Я.А. Полярность и колебательные спектры бис(2-фенилэтил)- и бис(2-фенилпропил)фосфинселенидов / Я.А. Верещагина, А.Е. Климовицкий,

- Э.А. Ишмаева, А.З. Алимова, С.Ф. Малышева // Журн. орг. химии. – 2012. – Т. 48. – № 7. – С. 1005-1006.
65. Верещагина, Я.А. Конформационный анализ вторичных арилалкильных фосфинселенидов / Я.А. Верещагина, Д.В. Чачков, А.З. Алимова, Э.А. Ишмаева, С.Ф. Малышева // Журн. орг. химии. – 2012. – Т. 48. – № 10. – С. 1324-1326.
66. Vereshchagina, Ya.A. Dipole moments and conformational analysis of tris(2-pyridyl)phosphine and tris(2-pyridyl)phosphine chalcogenides. Experimental and theoretical study / Ya.A. Vereshchagina, D.V. Chachkov, A.Z. Alimova, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, E.A. Ishmaeva, B.A. Trofimov // J. Mol. Struct. – 2014. – V. 1076. – P. 285-290.
67. Малышева, С.Ф. Синтез и конформационный анализ фосфинселенидов / С.Ф. Малышева, Н.А. Белогорлова, Я.А. Верещагина, А.З. Алимова, Э.А. Ишмаева, Д.В. Чачков // Журн. общ. химии. – 2016. – Т. 86. – № 3. – С. 448-460.
68. Верещагина, Я.А. Конформационный анализ арилфосфинселенидов Я.А. Верещагина, А.З. Алимова, Д.В. Чачков, С.Ф. Малышева, Э.А. Ишмаева / Журн. орг. химии. – 2013. – Т. 49. – № 11. – С. 1725-1727.
69. Vereshchagina, Ya.A. Polarity and conformational analysis of secondary phosphine selenides / Ya.A. Vereshchagina, E.A. Ishmaeva, D.V. Chachkov, N.K. Gusarova, S.F. Malysheva, A.Z. Alimova / Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. – 2013. – V. 188. – P. 95-99.
70. Vereshchagina, Y. Polarity and structure of derivatives of bis(2-phenylethyl)selenophosphinic acid / Y. Vereshchagina, R Khanafieva, D. Chachkov // Pure Appl. Chem. – 2017. – V.89. – Is.3. – P.393-401.
71. Vereshchagina, Ya.A. Polarity and structure of substituted bis(2-phenylethyl)phosphineselenides / Ya.A. Vereshchagina, R.R. Khanafieva, D.V. Chachkov, E.A. Ishmaeva, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov // Book of Abstracts of the 21st International Conference on Phosphorus Chemistry. – Kazan, Russia, 2016. – P. 149.

72. Arunan, E. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011) / E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – V. 83. – P. 1637-1641.
73. Pimentel, G.C. The hydrogen bond / G.C. Pimentel, A.L. McClellan. – San Francisco: WH Freeman, 1960. – 21 p.
74. Верещагина, Я.А. Теоретический конформационный анализ фосфорорганических соединений / Я.А. Верещагина, Э.А. Ишмаева, В.В. Зверев // *Усп. химии.* – 2005. – Т. 74. – № 4. – С. 323-343.
75. Верещагина, Я.А. Полярность некоторых производных диселенофосфиновой кислоты / Я.А. Верещагина, Р.Р. Ханафиева, С.Ф. Малышева, Э.А. Ишмаева // *Журн. общ. химии.* – 2017. – Т. 87. – С. 2122-2123.
76. Верещагина, Я.А. Полярность и структура *Se*-эфиров диселенофосфиновых кислот: экспериментальный и теоретический конформационный анализ в растворе / Я.А. Верещагина, Р.Р. Исмагилова, Д.В. Чачков, С.Ф. Малышева, Н.А. Белогорлова // *Журн. общ. химии.* – 2019. – Т. 89. – № 5. – С. 739-749.
77. Ханафиева Р.Р. Полярность и конформационный анализ производных диселенофосфиновых кислот / Р.Р. Ханафиева // *Материалы VIII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы».* - М.: Изд. «Перо», 2017. - С. 786 [Электронное издание].
78. Vereshchagina, Ya.A. Experimental and theoretical conformational analysis of derivatives of phosphinodiselenoic acid in solution / Ya.A. Vereshchagina, R.R. Ismagilova, D.V. Chachkov, S.F. Malysheva, N.A. Belogorlova // *Abstracts of 22nd International Conference on Phosphorus Chemistry.* – Hungary, Budapest. – July 8-13, 2018. – P. 118. [Electronic edition]
79. Vereshchagina, Ya.A. Conformational analysis of organophosphorus compounds with P=Se and P–Se bonds in solution. Experiment and theory / Ya.A. Vereshchagina, R.R. Ismagilova, D.V. Chachkov, S.F. Malysheva, N.A.

- Belogorlova // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 1: Abstracts. – Saint Petersburg, Russia. – 9-13 September, 2019. – p. 310.
80. Шагидуллин Р.Р. ИК-спектры и структура некоторых тиофосфорорганических соединений / Р.Р. Шагидуллин, И.П. Липатова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1971. – № 5. – С. 1024-1027.
  81. Bellamy, L.J. The infrared spectra of complex molecules, 2nd ed., vol.2 / L. J. Bellamy. London: Chapman and Hall, 1980. – 432 p.
  82. Chittenden, R. A. Characteristic infra-red absorption frequencies of organophosphorus compounds—III. Phosphorus-sulphur and phosphorus-selenium bonds / R.A. Chittenden, L.C. Thomas // Spectrochim. Acta. – 1964. – V. 20. – P. 1679-1696.
  83. Hua, G. Sodium phenyldiselenophosphonate salts and *Se*-alkyl-*O*-alkylphenylphosphonodiselenoates and *Se,Se'*-dialkyl-*O,O'*-dialkyl-bis(phenylphosphonodiselenoate)s / G. Hua, J.D. Woollins // Polyhedron. – 2012. – V. 42. – P.190-195.
  84. Trofimov, B.A. Reaction of secondary phosphine selenides with the system Se/MOH (M = Li, Na, K, Rb, Cs): A novel three-component synthesis of diorganodiselenophosphinates / B.A. Trofimov, A.V. Artem'ev, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova // J. Organomet. Chem. – 2009. – V. 694. – P. 4116-4120.
  85. Foresman, J.B. Solvent Effects. 5. Influence of Cavity Shape, Truncation of Electrostatics, and Electron Correlation on ab Initio Reaction Field Calculations / J.B. Foresman, T.A. Keith, K.B. Wiberg, J. Snoonian, M.J. Frisch // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 16098-16104.
  86. Cossi, M. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone // J. Comp. Chem. – 2003. – V. 24. – P. 669-681.
  87. Börner, A. Phosphorus ligands in asymmetric catalysis: synthesis and applications / A. Börner. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – 1546 p.

88. Lühr, S. The synthesis of chiral phosphorus ligands for use in homogeneous metal catalysis / S. Lühr, J. Holz, A. Börner // *Chem. Cat. Chem.* – 2011. – V. 3. – P. 1708–1730.
89. Fan, Y.C. Advances in nucleophilic phosphine catalysis of alkenes, allenes, alkynes, and MBHADs / Y.C. Fan, O. Kwon // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 11588–11619.
90. Aizawa, S. Effect of phosphine and phosphine sulfide ligands on the cobalt-catalyzed reductive coupling of 2-iodobutane with n-butyl acrylate / S. Aizawa, K. Fukumoto, T. Kawamoto // *Polyhedron.* – 2013. – V. 62. – P. 37–41.
91. Canales, S. Coordination studies of the ferrocenyl phosphine selenide ligand  $\text{FcCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{Se})_2$  / S. Canales, M.D. Villacampa, A. Laguna, M.C. Gimeno // *Organomet. Chem.* – 2014. – V. 760. – P. 84–88.
92. Chapman, C.J. Diphosphine mono-sulfides: readily available chiral monophosphines / C.J. Chapman, C.G. Frost, M.P. Gill-Carey, G. Kociok-Köhn, M.F. Mahon, A.S. Weller, M.C. Willis // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 2003. – V. 14. – P. 705–710.
93. Ichikawa, E. New entries in lewis acid–Lewis base bifunctional asymmetric catalyst: catalytic enantioselective reissert reaction of pyridine derivatives / E. Ichikawa, M. Suzuki, K. Yabu, M. Albert, M. Kanai, M. Shibasaki // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 11808–11809.
94. Gonzalez-Nogal, A.M. Some synthetic applications of vinylphosphane oxides / A.M. Gonzalez-Nogal, P. Cuadrado, M.A. Sarmentero // *Tetrahedron.* – 2010. – V. 66. – P. 9610–9619.
95. Boercker, J.E. Control of PbSe nanorod aspect ratio by limiting phosphine hydrolysis / J.E. Boercker, E.E. Foos, D. Placencia, J.G. Tischler // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 15071–15076
96. Gusarova, N.K. Catalyst- and solvent-free addition of the P–H species to alkenes and alkynes: a green methodology for C–P bond formation / N.K. Gusarova, N.A. Chernysheva, B.A. Trofimov // *Synthesis.* – 2017. – V. 49. – P. 4783–4807.

97. Malysheva, S.F. Facile non-catalyzed synthesis of tertiary phosphine sulfides by regioselective addition of secondary phosphine sulfides to alkenes / S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, A.V. Artem'ev, N.A. Belogorlova, A.I. Albanov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, B.A. Trofimov // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – V. 2014. – P. 2516–2521.
98. Gusarova, N.K. Green synthesis of tertiary alkylselenylphosphine chalcogenides via catalyst- and solvent-free addition of secondary phosphine chalcogenides to vinyl selenides / N.K. Gusarova, N.A. Chernysheva, S.V. Yas'ko, B.A. Trofimov // *J. Sulfur Chem.* – 2015. – V. 36. – P. 526–534.
99. Верещагина, Я.А. Механизм реакций гидролиза 1,1,1-тризамещенных гипосилатранов и гипогерматранов / Я.А. Верещагина, Р.Р. Исмагилова, Д.В. Чачков // *Журн. орг. химии.* - 2019. - Т.55. - № 2. - С.279-286.
100. Medvedev, M.G. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional / M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko // *Science.* – 2017. – V. 355. – P. 49–52.
101. Верещагина, Я.А. Квантово-химическое исследование присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам / Я.А. Верещагина, Р.Р. Исмагилова, Д.В. Чачков, Н.А. Чернышева // *Журн. орг. химии.* - 2020. - Т. 56. - № 10. - С. 1509-1515.
102. Ismagilova, R.R. DFT study of mechanism of the reactions of secondary phosphine chalcogenides with alkenes / R.R. Ismagilova, Ya.A. Vereshchagina, D.V. Chachkov // *Book of Abstracts of Third International School-Seminar “From Empirical to Predictive Chemistry”.* – Kazan, Russia, 2018. – P. 48.
103. Vereshchagina, Ya.A. The addition of secondary phosphine chalcogenides to alkenes: DFT B3PW91/6-31G(d) study / Ya.A. Vereshchagina, R.R. Ismagilova, D.V. Chachkov, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova // *Abstracts of 22 nd International Conference on Phosphorus Chemistry.* – Hungary, Budapest. – July 8-13, 2018. – SO67. – P. 98.

104. Верещагина Я.А. Исследование присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам методом DFT B3PW91/6-31G(d) / Я.А. Верещагина, Р.Р. Исмагилова, Д.В. Чачков, С.Ф. Малышева, Н.К. Гусарова // Тез. докл. научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова. – Казань. – 2018. - С. 28.
105. Davies, R. Chalcogen-phosphorus (and heavier congener) compounds, in handbook of chalcogen chemistry: new perspectives in sulfur, selenium and tellurium. 2<sup>nd</sup> ed. / R. Davies, L. Patel, Eds. F.A. Devillanova. - W.-W. du Mont. Cambridge, RSC, 2013. – 238 p.
106. Voronkov, M.G. Silatranes: intracomplex heterocyclic compounds of pentacoordinated silicon / M.G. Voronkov, G. Zelčans, I. Mažeika, J. Baltkajs, J. Jegorov, V. Pestunovich // Pure Appl. Chem. – 1966. – V. 13. – P. 35-59.
107. Verkade, J.G. Main group atranes: chemical and structural features / J.G. Verkade // Coord. Chem. Rev. – 1994. – V. 137. – P. 233-295.
108. Воронков, М.Г. Противоопухолевая активность силатранов (обзор) / М.Г. Воронков, В.П. Барышок // Хим.-фарм. журн. – 2004. – Т. 38. – № 1. – С. 5-10.
109. Воронков, М.Г. Атраны – новое поколение биологически активных веществ / М.Г. Воронков, В.П. Барышок // Вестник РАН. – 2010. – Т. 80. – С. 985-992.
110. Менчиков, Л.Г. Биологическая активность органических соединений германия (обзор) / Л.Г. Менчиков, М.А. Игнатенко // Хим.-фарм. журн. – 2012. – Т. 46. – № 11. – С. 3-6.
111. Воронков, М.Г. Силатраны в медицине и сельском хозяйстве / М.Г. Воронков, В.П. Барышок. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния РАН, 2005. – 255 с.
112. Гарабаджиу, А.В. Влияние силатранов, герматранов, протатранов и триэтаноламина на жизнедеятельность микроорганизмов / А.В. Гарабаджиу, М.Г. Воронков, Г.Г. Няникова, Г.С. Самохин, Д.В. Вражнов, Т.А. Кочина // Докл. Ак. Наук. – 2011. – Т. 439. – № 6. –С. 838-840.

113. Singh, G. Synthesis, characterization, electronic absorption and antimicrobial studies of *N*-(silatranylpropyl)phthalimide derived from phthalic anhydride / G. Singh, A. Saroa, S. Girdhar, S. Rani, S. Sahoo, D. Choquesillo-Lazarte // *Inorg. Chim. Acta.* – 2015. – V. 427. – P. 232-239.
114. Ye, F. Design, synthesis, and biological evaluation of  $\gamma$ -aminopropyl silatrane–acyclovir hybrids with immunomodulatory effects / F. Ye, X. Song, J. Liu, X. Xu, Y. Wang, L. Hu, Y. Wang, G. Liang, P. Guo, Z. Xie // *Chem. Biol. Drug Des.* – 2015. – V. 86. – P. 905-910.
115. Singh, G. Design, synthesis and biological evaluation of chalconyl blended triazole allied organosilatrane as giardicidal and trichomonacidal agents / G. Singh, A. Arora, S.S. Mangat, S. Rani, H. Kaur, K. Goyal, R. Sehgal, I.K. Maurya, R. Tewari, D. Choquesillo-Lazarte, S. Sahoo, N. Kaur // *Eur. J. Med. Chem.* – 2016. – V. 108. – P. 287-300.
116. Singh, R. Derivatization of 3-aminopropylsilatrane to introduce azomethine linkage in the axial chain: synthesis, characterization and structural studies / R. Singh, R. Mutneja, V. Kaur, J. Wagler, E. Kroke // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 724. – P. 186-191.
117. Brennan, B.J. Organosilatrane building blocks / B.J. Brennan, D. Gust, G.W. Brudvig // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – V. 55. – P. 1062-1064.
118. Mutneja, R. Schiff base tailed silatrane for the fabrication of functionalized silica based magnetic nano-cores possessing active sites for the adsorption of copper ions / R. Mutneja, R. Singh, V. Kaur, J. Wagler, S. Felsc, E. Kroke // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – P. 1640-1648.
119. Vlasova, N.N. Carbofunctional sulfur-containing organosilicon compounds / N.N. Vlasova, M.S. Sorokin, E.N. Oborina // *Appl. Organomet. Chem.* – 2017. – V. 31. – P. e3668.
120. Singh, G. A family of silatrane-armed triazole-encapped salicylaldehyde-derived Schiff bases: synthesis, spectral analysis, and antimicrobial and quantum chemical

- evaluation / G. Singh, A. Arora, S. Rani, P. Kalra, D. Aulakh, M. Wriedt // *Appl. Organomet. Chem.* – 2017. – V. 31. – P. e3728.
121. Krause, J.; Richter, S.; Lindner, S.; Schmidt, A.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Bradtmöller, G. Patent DE 10 2008 021 980 A1, 2009.
122. Zöllner, T. On the reaction of elemental tin with alcohols: a straightforward approach to tin(II) and tin(IV) alkoxides and related tin-oxo clusters / T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 2361-2364.
123. Karlov, S.S. Germanes and their analogs. Synthesis, structure, and reactivity / S.S. Karlov, G.S. Zaitseva // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2001. – V. 37. – P. 1325-1357.
124. Puri, J.K. Silatranes: a review on their synthesis, structure, reactivity and applications / J.K. Puri, R. Singh, V.K. Chahal // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 1791-1840.
125. Adamovich, S.N. New atranes and similar ionic complexes. Synthesis, structure, properties. – *Appl Organomet. Chem.* – 2019. – V. 33. – P. e4940.
126. Милов, А.А. Гипервалентная внутримолекулярная координация  $X \leftarrow N$  ( $X = C, Si, Ge$ ) в атранах: теоретическое исследование методом квантовой химии / А.А. Милов, Р.М. Миняев, В.И. Минкин // *Журн. орг. химии.* – 2003. – Т. 39. – N 3. – С. 372-379.
127. Чернышев, Е.А. Особенности строения силатранов и герматранов / Е.А. Чернышев, С.П. Князев, В.Н. Кирин, И.М. Васильев, Н.В. Алексеев // *Журн. общ. химии.* – 2004. – Т. 74. – N 1. – С. 65-73.
128. Забалов, М.В. Структурные и электронные особенности строения силатранов, герматранов и их углеродных аналогов / М.В. Забалов, С.С. Карлов, Г.С. Зайцева, Д.А. Леменовский // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – N 3. – С. 448-460.
129. Фешин, В.П. Природа координационной связи в силатранах и динамика ее образования по результатам расчетов *ab initio* / В.П. Фешин, Е.В. Фешина // *Журн. общ. химии.* – 2014. – Т. 84. – Вып. 1. – С. 74-78.

130. Корлюков, А.А. Структура, химическая связь и межмолекулярные взаимодействия в координационных соединениях четырехвалентных кремния, германия и олова / А.А. Корлюков // Усп. химии. – 2015. – Т. 84. – № 4. – С. 422-440.
131. Marín-Luna, M. Theoretical study of the geometrical, energetic and NMR properties of atranes / M. Marín-Luna, I. Alkorta, J. Elguero, // J. Organomet. Chem. – 2015. – V. 794. – P. 206-215.
132. Karlov, S.S. Quantum chemical study of group 14 elements pentacoordinated derivatives – metallatranes / S.S Karlov, D.A. Tyurin, M.V. Zabalov, A.V. Churakov, G.S. Zaitseva // J. Mol. Struct. THEOCHEM. – 2005. – V. 724. – P. 31-37.
133. Belogolova, E.F. Correlation among the gas-phase, solution, and solid-phase geometrical and NMR parameters of dative bonds in the pentacoordinate silicon compounds. 1-Substituted silatranes / E.F. Belogolova, V.F. Sidorkin // J. Phys. Chem. A. – 2013. – V. 117. – P. 5365-5376.
134. Ignatyev, I.S. Vibrational spectra and electronic structure of germatranols  $(\text{HO})_{4-n}\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NR}_{3-n}$  ( $\text{R} = \text{H}$ ;  $n = 1-3$ ) with transannular  $\text{Ge}\cdots\text{N}$  bonding / I.S. Ignatyev, G.S. Samokhin, T.A. Kochina, V.V. Belyaeva, S.Ya. Khaikin, M. Montejo, J.J. López González, M.G. Voronkov // J. Organomet. Chem. – 2013. – V. 747. – P. 62-68.
135. Воронков, М.Г. Внутримолекулярное индуктивное взаимодействие через пространство атомов азота и кислорода в силатранах, квазисилатранах, протатранах, триэтанолаmine и диэтанолаmine / М.Г. Воронков, Э.А. Зельбст, В.В. Беляева // Докл. Ак. Наук. – 2014. – Т. 433. – № 2. – С. 167-170.
136. Glowacki, B. Novel stannatranes  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})\text{SnO-t-Bu}$  and related oligonuclear tin(IV) oxoclusters. Two isomers in one crystal / B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat // Inorg. Chem. – 2016. – V. 55. – P. 10218-10228.

137. Lermontova, E.Kh. The transannular interaction germanium–nitrogen in germocanes: The influence of substituents / E.Kh. Lermontova, A.A. Selina; S.S. Karlov, A.V. Churakov, J.A.K. Howard, Yu.F. Oprunenko, M.Yu. Antipin, J. Sundermeyer, G.S. Zaitseva // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V. 691. – P. 5710-5724.
138. Воронков, М.Г. Молекулярная структура 1,1-дифторквазисилатрана ( $N \rightarrow Si$ )  $F_2Si(OCH_2CH_2)_2NH$  / М.Г. Воронков, А.А. Корлюков, Э.А. Зельбст, Е.А. Гребнева, О.М. Трофимова, М.Ю. Антипин // *Докл. АН. Сер. хим.* – 2008. – Т. 418. – № 4. – С. 486-488.
139. Игнатъев, И.С. Квантово-химическое исследование стереоэлектронного строения 1-фторсилатрана, 1,1-дифторквазисилатрана, 1,1,1-трифторгипосилатрана и образующихся из них катионов / И.С. Игнатъев, М.Г. Воронков, Т.А. Кочина, Д.В. Вражнов // *Журн. общ. химии.* – 2010. – Т. 80. – № 11. – С. 1810-1818.
140. Alekseev, N.V. A quantum chemical study of the electronic structure of substituted germocanes / N.V. Alekseev, E.A. Chernyshev // *J. Struct. Chem.* – 2010. – V. 51. – P. 419-427.
141. Воронков, М.Г. Герматраны и их квази- и гипоаналоги с высокоэлектроотрицательным заместителем у атома Ge / М.Г. Воронков, А.А. Корлюков, Г.С. Самохин, Д.В. Вражнов, Т.А. Кочина // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2012. – N 5. – 987-993.
142. Верещагина, Я.А. Полярность и строение 1,3,5,11-тетраокса-8-аза-4-гермаспиро-[3,7]ундекан-2-она / Я.А. Верещагина, А.З. Алимова, Д.В. Чачков, Э.А. Ишмаева, Т.А. Кочина, М.Г. Воронков // *Журн. орг. химии.* – 2014. – Т. 50. – N 8. – С. 1239-1240.
143. Верещагина, Я.А. Полярность и строение 1,1-дигалогено-2,8-диокса-5-азагермоканов / Я.А. Верещагина, А.З. Алимова, Д.В. Чачков, Э.А. Ишмаева, Т.А. Кочина // *Журн. орг. химии.* – 2015. – Т. 51. – N 5. – С. 765-766.

144. Ignatyev, I.S. Molecular and crystal structures of 2-phenyl-2-hydro-6-methyl-1,3-dioxo-6-aza-2-silacyclooctane / I.S. Ignatyev, T.A. Kochina, V.V. Avrorin, V.V. Gurzhiy, V.S. Fundamensky // *J. Mol. Struct.* – 2015. – V. 1094. – P. 169-173.
145. Samokhin, G.S. Quasigermatranes and their monocyclic analogs with highly electronegative substituents at the germanium atom: A new synthesis strategy / G.S. Samokhin, D.V. Vrazhnov, T.A. Kochina, M.G. Voronkov // *Glass Phys. Chem.* – 2010. – V. 36. – P. 623-627.
146. Самохин, Г.С. Новый путь к Ge-замещенным герматранам, квазигерматранам и гипогерматранам: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Самохин Георгий Сергеевич. – Санкт-Петербург, 2011. – 19 с.
147. Воронков, М.Г. Новые внутрикомплексные соединения пентакоординированного германия. Гипогерматраны - Ge-замещенные (N→Ge) 2-окса-5-аза-1-гермациклопентаны / М.Г. Воронков, Г.С. Самохин, Д.В. Вражнов, Т.А. Кочина // *Журн. орг. химии.* – 2012. – Т. 82. – № 1. – С. 162-163.
148. Voronkov, M.G. Basicity of silatranes (review) / M.G. Voronkov, V.V. Belyaeva, K.A. Abzaeva // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2012. – V. 47. – P. 1330-1338.
149. Сидоркин, В.Ф. Стереозлектронные эффекты и проблема выбора модельных соединений для органических производных пентакоординированного атома кремния (на примере силатранов) / В.Ф. Сидоркин, В.А. Шагун, В.А. Пестунович // *Изв. Ак. наук. Сер. хим.* – 1999. – № 6. – С. 1061-1065.
150. Yashikawa, A. Proton affinities of the silatranes and their analogues / A. Yashikawa, M.S. Gordon, V.F. Sidorkin, V.A. Pestunovich // *Organometallics*, - 2001. – V. 20. – P. 927-931.
151. Беляева, В.В. Квантово-химическое исследование электронодонорной способности эндоциклических атомов азота и кислорода в Si-замещенных силатранах / В.В. Беляева, Ю.Л. Фролов, П.Ф. Абумов, М.Г. Воронков // *Докл. Ак. Наук.* – 2004. – Т. 397. – № 3. – С. 346-349.

152. Sok, S. A dash of protons: a theoretical study on the hydrolysis mechanism of 1-substituted silatranes and their protonated analogs / S. Sok, M.S. Gordon // *Comput. Theor. Chem.* – 2012. – V. 987. – P. 2-15.
153. Zöllner, T. Novel trialkanolamine derivatives of tin of the type  $[N(CH_2CMe_2O)_2(CH_2)_nOSnOR]_m$  ( $m = 1, 2$ ;  $n = 2, 3$ ;  $R = t\text{-Bu}, 2,6\text{-Me}_2C_6H_3$ ) and related tri- and pentanuclear tin(IV) oxoclusters. Syntheses and molecular structures / T. Zöllner, K. Jurkschat // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 1872-1882.
154. Vereshchagina, Ya.A. Mechanism of the hydrolysis reactions of 1-hydroxysilatrane and 1-hydroxygermatrane, 2,2-dihydroxysilocane and 2,2-dihydroxygermocane / Ya.A. Vereshchagina, D.V. Chachkov, A.Z. Alimova, E.A. Ishmaeva // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2016. – V. 191. – P. 496-501.
155. Ignatyev, I.S. DFT study of the hydrolysis reaction in atranes and ocanes: the influence of transannular bonding / I.S. Ignatyev, M. Montejo, P.G. Rodriguez Ortega, T.A. Kochina, J.J.L. González // *J. Mol. Model.* – 2016. – V. 22. – P. 3.
156. Верещагина, Я.А. Механизм гидролиза 2,2-дизамещенных силоканов и гермоканов, 1-замещенных силатранов и герматранов / Я.А. Верещагина, Д.В. Чачков, Р.Р. Исмагилова, Е.А. Веденева // *Журн. орг. химии.* - 2018. - Т.54. - № 3. - С. 482-492.
157. Воронков, М.Г. Кинетика гидролиза силатранов в нейтральной среде / М.Г. Воронков, Д.-С.Д. Торьяшинова, В.П. Барышок, Б.А. Шаинян, Е.И. Бродская // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1984. – Т. 33. – № 12. – С. 2673-2676.
158. Бродская, Е.И. Эволюция трансаннулярной Si–N связи в 1-замещенных силатранах / Е.И. Бродская, М.Г. Воронков // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1986. – Т. 35. – № 7. – С. 1694.
159. Верещагина, Я.А. Механизм реакций гидролиза 1-гидроксисила- и герматранов, 2,2-дигидроксисило- и гермоканов / Я.А. Верещагина, Д.В. Чачков, А.З. Алимова, Э.А. Ишмаева // *Тез. докл. Международного конгресса по химии гетероциклических соединений «КОСТ-2015»*, посвященного 100-летию со дня рождения А.Н. Коста. – Москва, Россия. – 2015. – С. 139.

160. Vereshchagina, Ya.A. Mechanism of hydrolysis reactions of 2,2-disubstituted silo- and germocanes, 1-substituted sila- and germatranes / Ya.A. Vereshchagina, D.V. Chachkov, R.R. Khanafieva, E.A. Ishmaeva // 254th ACS National Meeting. — Washington, USA, August 20-24 2017. — ORGN 173.
161. Vereshchagina Ya.A. Mechanism of reactions of atranes and their quasi- and hypoanalogues with nucleophilic reagents / Ya.A. Vereshchagina, R.R. Ismagilova, D.V. Chachkov // Markovnikov Congress on Organic Chemistry. Posters. — Moscow-Kazan, Russia. — 21-28 June, 2019. — P. 252.
162. Веденеева Е.А. Механизм реакций 1-замещенных атранов с нуклеофильными реагентами / Е.А. Веденеева, Р.Р. Исмагилова, Д.В. Чачков, Я.А. Верещагина // Сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов. — Санкт-Петербург. — 2019. — С. 27.
163. Ханафиева, Р.Р. Теоретическое исследование механизма реакций гидролиза замещенных сил- и гермоканов / Р.Р. Ханафиева, Я.А. Верещагина, Д.В. Чачков // Тез. докл. XX Молодежной школы-конференции по органической химии. — Казань. — 2017. — С. 222.
164. Chachkov, D.V. Mechanism of reactions of 1-substituted silatranes and germatranes, 2,2-disubstituted silocanes and germocanes, 1,1,1-trisubstituted hyposilatranes and germatranes with alcohols (methanol, ethanol): DFT study / D.V. Chachkov, R.R. Ismagilova, Ya.A. Vereshchagina // *Molecules*. — 2020. — V. 25. — P. 2803.
165. Исмагилова Р.Р. Взаимодействие замещенных атранов и их квази- и гипоаналогов с метиловым спиртом / Р.Р. Исмагилова, Я.А. Верещагина, Д.В. Чачков // Тез. докл. научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова. — Казань. — 2018. — С. 104.
166. Foster, J.P. Natural hybrid orbitals / J.P. Foster, F. Weinhold // *J. Am. Chem. Soc.* — 1980. — V. 102. — P. 7211–7218.

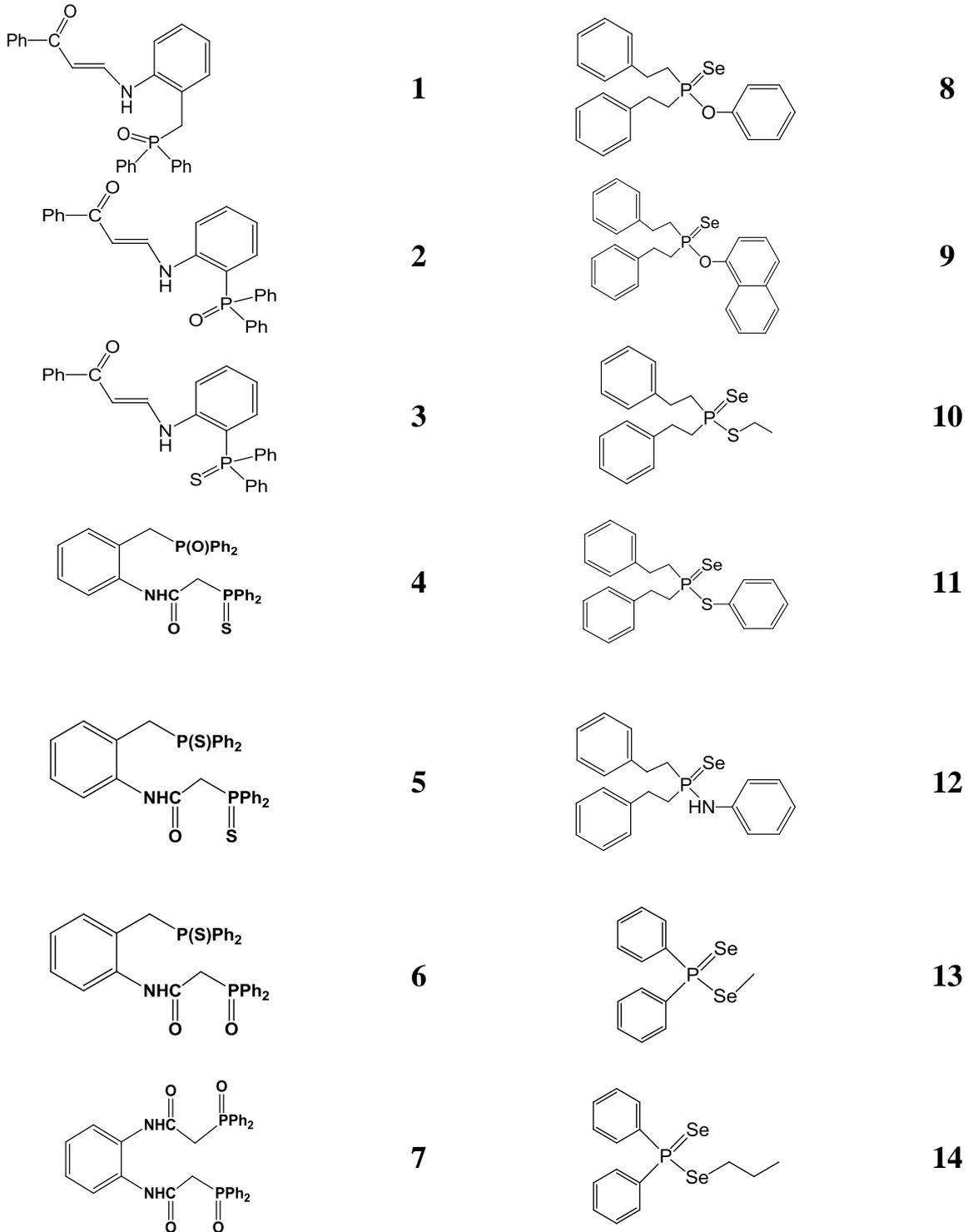
167. Weinhold, F. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts / F. Weinhold, C. R. Landis // *Chem. Educ. Res. Pract.* – 2001. – V. 2. – P. 91-104.
168. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер [и др.], под ред. Я.М. Варшавского, пер. с англ. – М.: ИЛ, 1958. – 519 с.
169. Минкин, В.И. Дипольные моменты в органической химии / В.И. Минкин, О.А. Осипов, Ю.А. Жданов. – Л.: Химия, 1968. – 248 с.
170. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery, Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. – Pittsburgh PA: Gaussian Inc. – 2009.
171. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648-5652.
172. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system / J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 16533-16539.
173. McLean, A.D. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18 / A.D. McLean, G.S. Chandler // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 72. – P. 5639-5648.

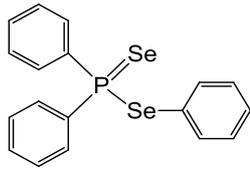
# ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

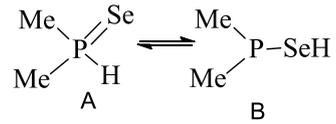
## Список исследованных соединений

Нумерация соединений приведена в соответствии с главами 1-3

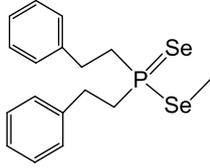




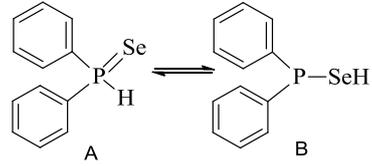
15



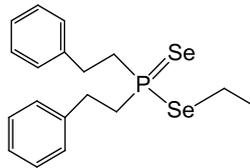
23



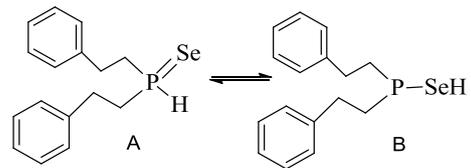
16



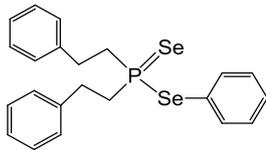
24



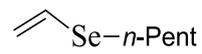
17



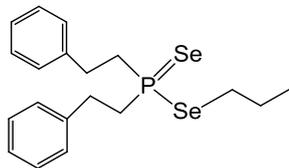
25



18



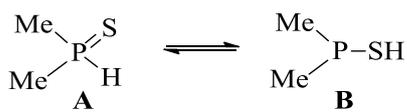
26



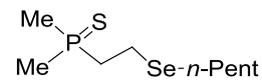
19



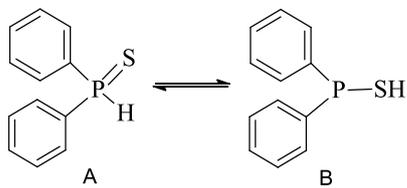
27



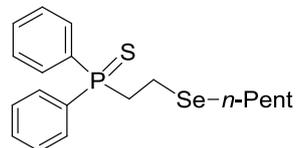
20



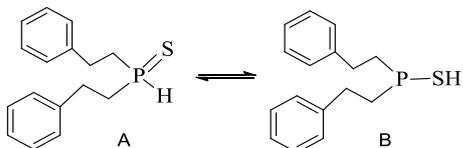
28



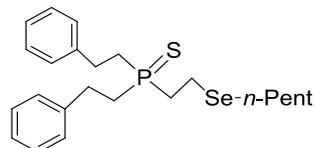
21



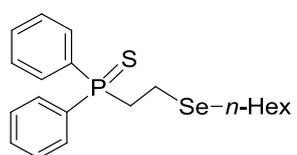
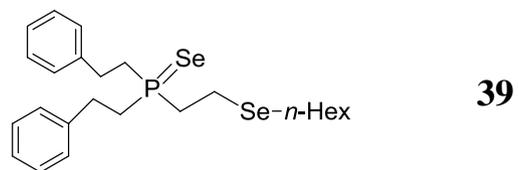
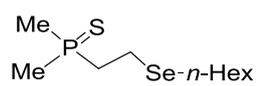
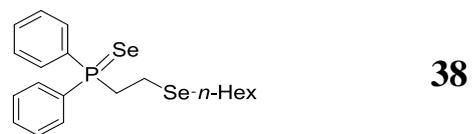
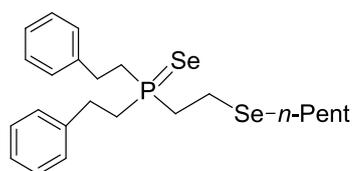
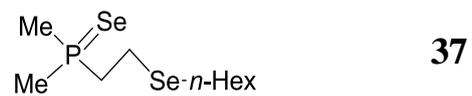
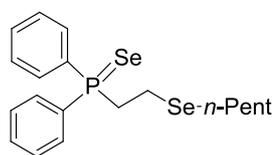
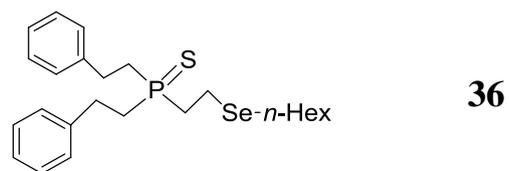
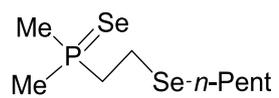
29

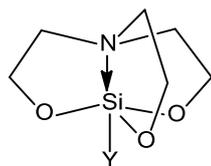


22

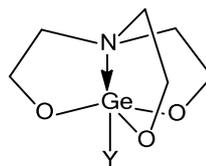


30

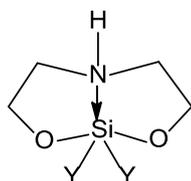




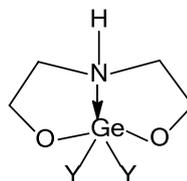
- 40** Y = F;  
**41** Y = Cl;  
**42** Y = Br;  
**43** Y = OClO<sub>3</sub>;  
**44** Y = ONO<sub>2</sub>;  
**45** Y = SCN;



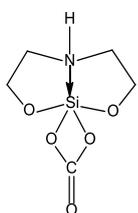
- 46** Y = F;  
**47** Y = Cl;  
**48**, Y = Br;  
**49**, Y = OClO<sub>3</sub>;  
**50**, Y = ONO<sub>2</sub>;  
**51**, Y = SCN



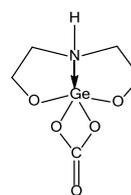
- 52** Y = F;  
**53** Y = Cl;  
**54**, Y = Br;  
**55** Y = OClO<sub>3</sub>;  
**56** Y = ONO<sub>2</sub>;  
**57** Y = SCN;



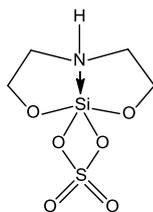
- 60** Y = F;  
**61** Y = Cl;  
**62** Y = Br;  
**63** Y = OClO<sub>3</sub>;  
**64** Y = ONO<sub>2</sub>;  
**65** Y = SCN



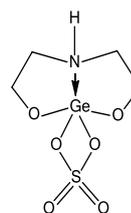
**58**



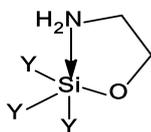
**66**



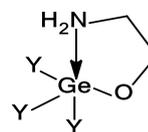
**59**



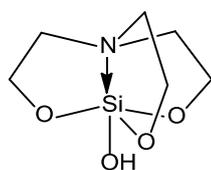
**67**



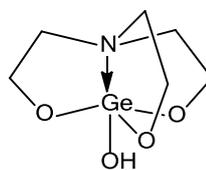
- 68** Y = F,  
**69** Y = Cl;  
**70** Y = Br;  
**71** Y = OClO<sub>3</sub>;  
**72** Y = ONO<sub>2</sub>;  
**73** Y = SCN



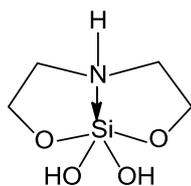
- 74** Y = F  
**75** Y = Cl;  
**76** Y = Br;  
**77** Y = OClO<sub>3</sub>  
**78** Y = ONO<sub>2</sub>  
**79** Y = SCN



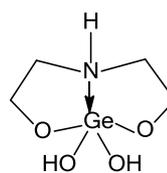
**80**



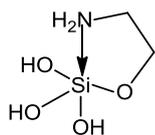
**81**



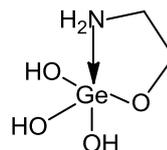
**82**



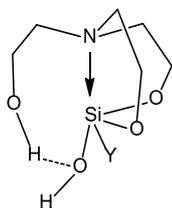
**83**



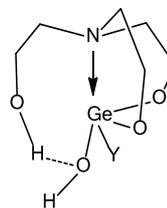
84



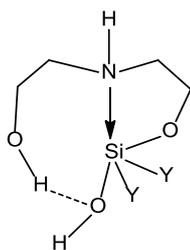
85



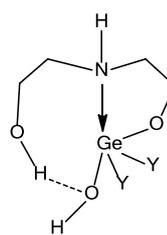
86 Y = F;  
 87 Y = Cl;  
 88 Y = Br;  
 89 Y = OClO<sub>3</sub>;  
 90 Y = ONO<sub>2</sub>;  
 91 Y = SCN;



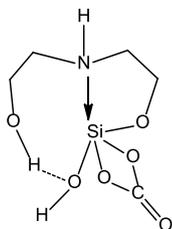
92 Y = F;  
 93 Y = Cl;  
 94, Y = Br;  
 95, Y = OClO<sub>3</sub>;  
 96, Y = ONO<sub>2</sub>;  
 97, Y = SCN



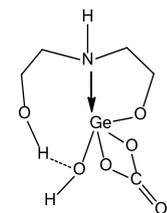
98 Y = F;  
 99 Y = Cl;  
 100, Y = Br;  
 101 Y = OClO<sub>3</sub>;  
 102 Y = ONO<sub>2</sub>;  
 103 Y = SCN;



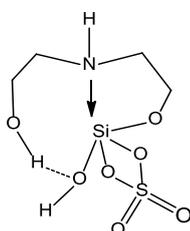
106 Y = F;  
 107 Y = Cl;  
 108, Y = Br;  
 109 Y = OClO<sub>3</sub>;  
 110 Y = ONO<sub>2</sub>;  
 111 Y = SCN;



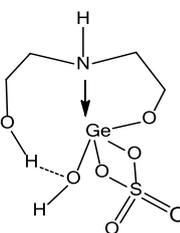
104



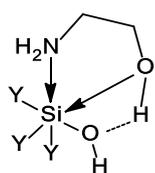
112



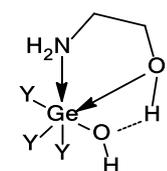
105



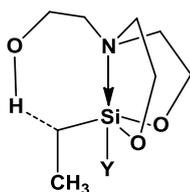
113



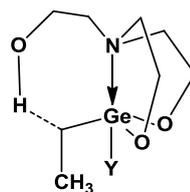
114 Y = F,  
 115 Y = Cl;  
 116 Y = Br;  
 117 Y = OClO<sub>3</sub>;  
 118 Y = ONO<sub>2</sub>;  
 119 Y = SCN



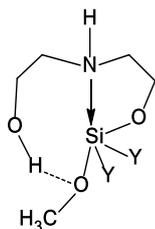
120 Y = F  
 121 Y = Cl;  
 122 Y = Br;  
 123 Y = OClO<sub>3</sub>  
 124 Y = ONO<sub>2</sub>  
 125 Y = SCN



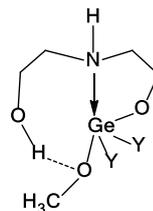
126 Y = F,  
 127 Y = Cl;  
 128 Y = Br;  
 129 Y = OClO<sub>3</sub>;  
 130 Y = ONO<sub>2</sub>;  
 131 Y = SCN  
 138 Y = OH



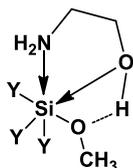
132 Y = F,  
 133 Y = Cl;  
 134 Y = Br;  
 135 Y = OClO<sub>3</sub>;  
 136 Y = ONO<sub>2</sub>;  
 137 Y = SCN  
 139 Y = OH



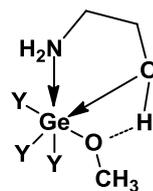
- 140 Y = F,  
 141 Y = Cl;  
 142 Y = Br;  
 143 Y = OClO<sub>3</sub>;  
 144 Y = ONO<sub>2</sub>;  
 145 Y = SCN  
 152 Y = OH



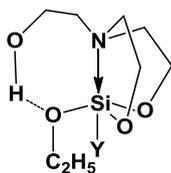
- 146 Y = F,  
 147 Y = Cl;  
 148 Y = Br;  
 149 Y = OClO<sub>3</sub>;  
 150 Y = ONO<sub>2</sub>;  
 151 Y = SCN  
 153 Y = OH



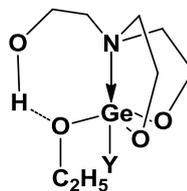
- 154 Y = F,  
 155 Y = Cl;  
 156 Y = Br;  
 157 Y = OClO<sub>3</sub>;  
 158 Y = ONO<sub>2</sub>;  
 159 Y = SCN  
 166 Y = OH



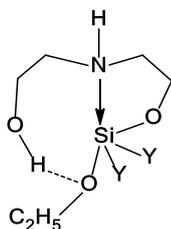
- 160 Y = F,  
 161 Y = Cl;  
 162 Y = Br;  
 163 Y = OClO<sub>3</sub>;  
 164 Y = ONO<sub>2</sub>;  
 165 Y = SCN  
 167 Y = OH



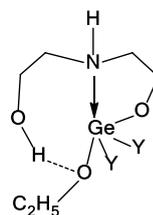
- 168 Y = F,  
 169 Y = Cl;  
 170 Y = Br;  
 174 Y = OH



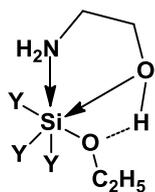
- 171 Y = F,  
 172 Y = Cl;  
 173 Y = Br;  
 175 Y = OH



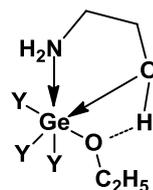
- 176 Y = F,  
 177 Y = Cl;  
 178 Y = Br;  
 182 Y = OH



- 179 Y = F,  
 180 Y = Cl;  
 181 Y = Br;  
 183 Y = OH



- 184 Y = F,  
 185 Y = Cl;  
 186 Y = Br;  
 190 Y = OH



- 187 Y = F,  
 188 Y = Cl;  
 189 Y = Br;  
 191 Y = OH

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### (справочное)

Графики зависимостей диэлектрической проницаемости и квадрата показателя преломления растворов соединений **1**, **6**, **11**, **13** от массовой доли вещества преломления растворов соединений **1**, **6**, **11**, **13** от массовой доли вещества

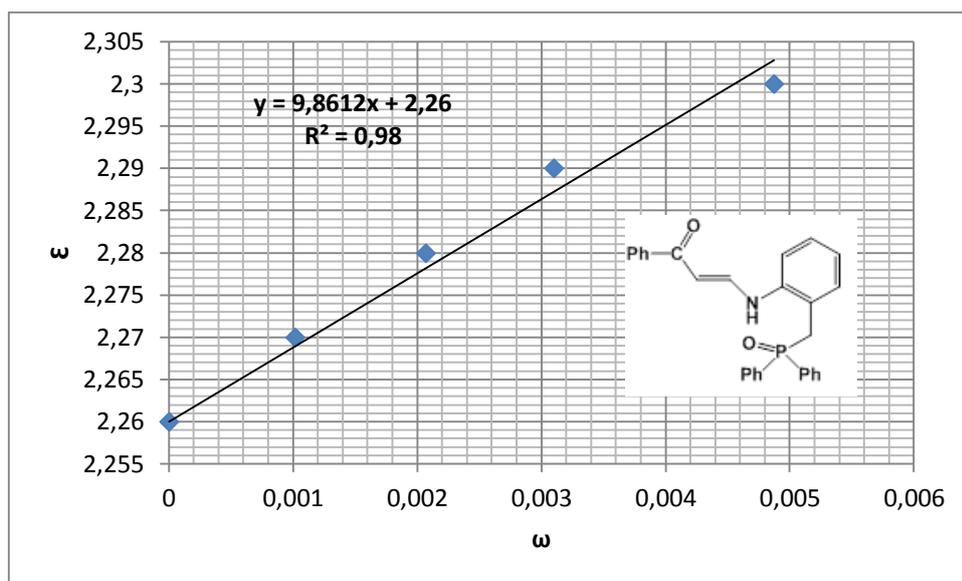


Рисунок Б1 – Зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **1** в бензоле

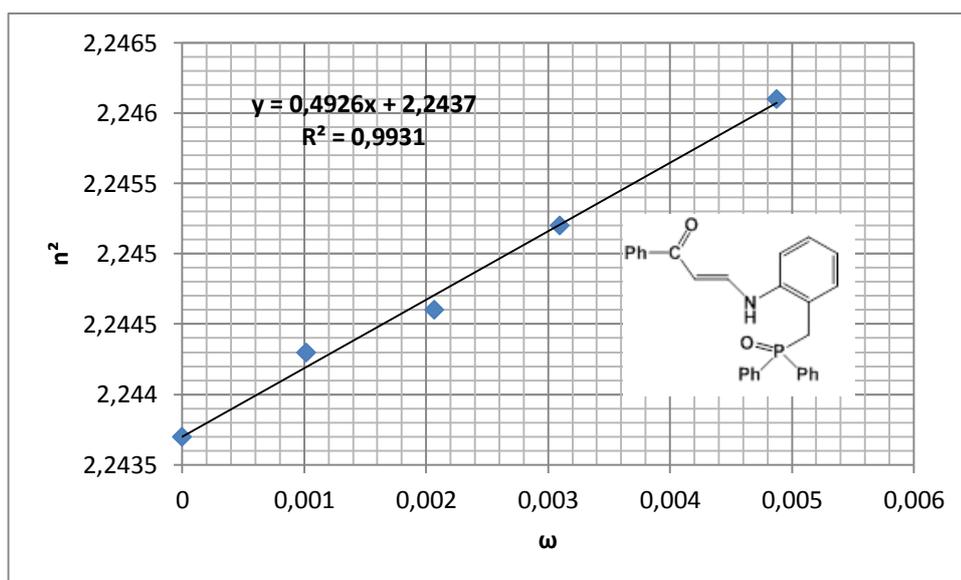


Рисунок Б2 – Зависимость квадрата показателя преломления ( $n^2$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **1** в бензоле

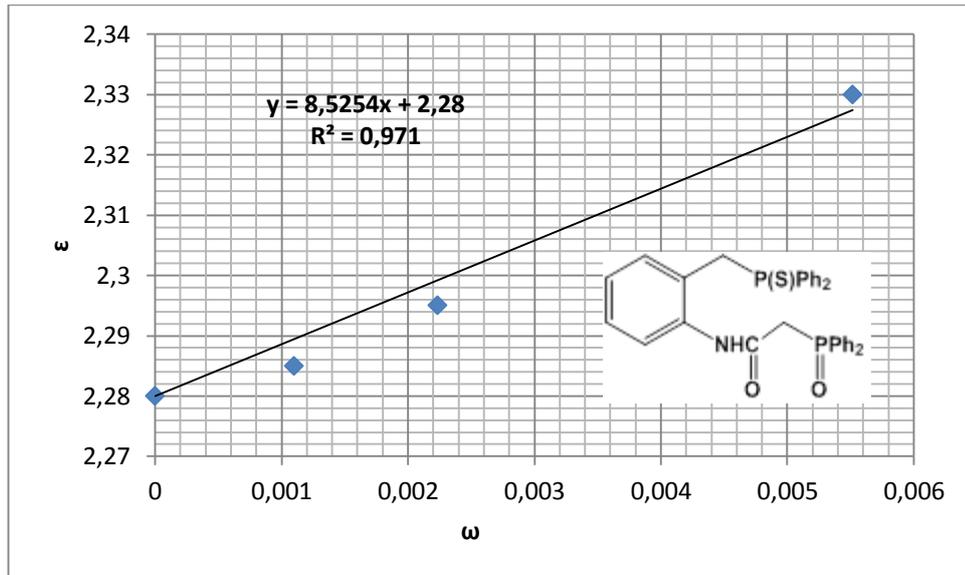


Рисунок Б3 – Зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **6** в бензоле

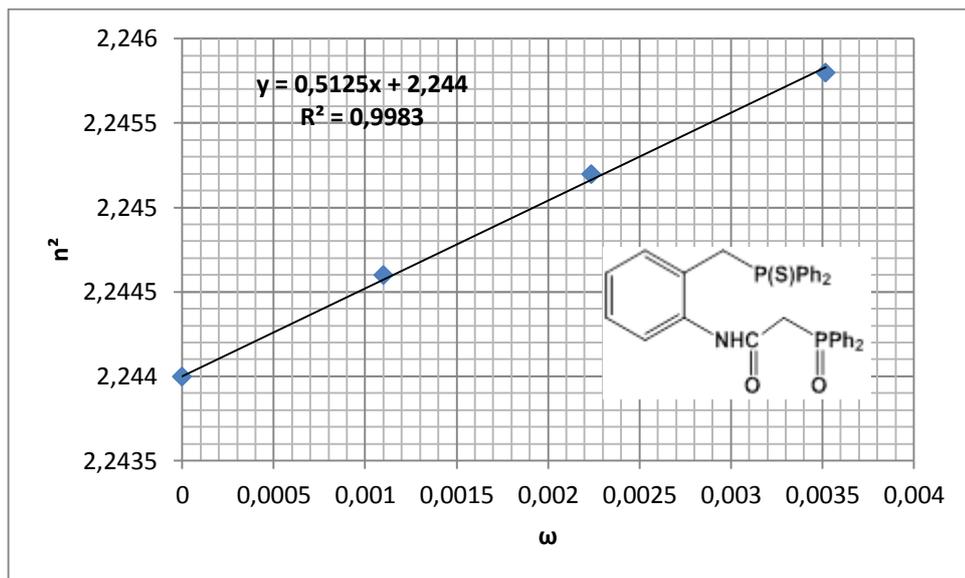


Рисунок Б4 – Зависимость квадрата показателя преломления ( $n^2$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **6** в бензоле

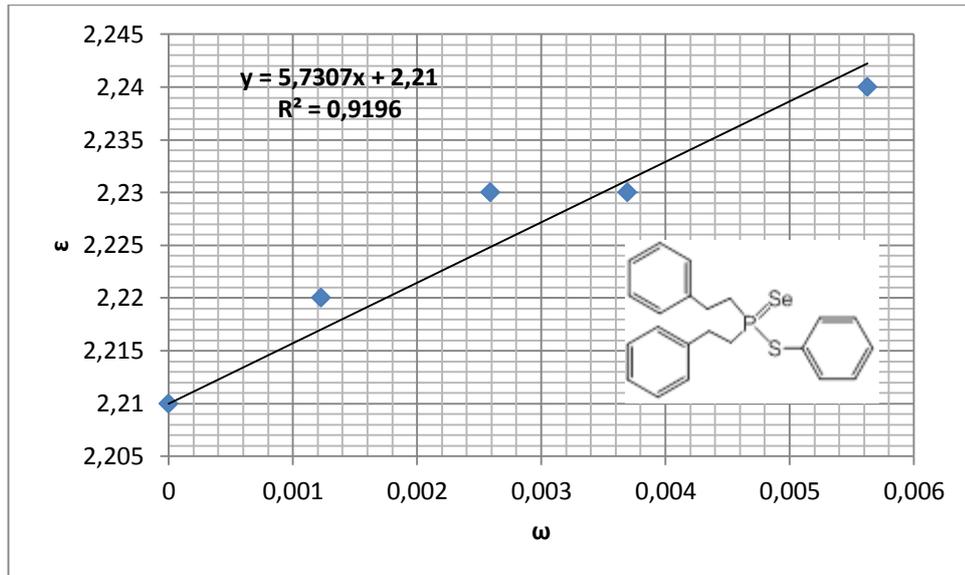


Рисунок Б5 – Зависимость квадрата диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **11** в диоксане

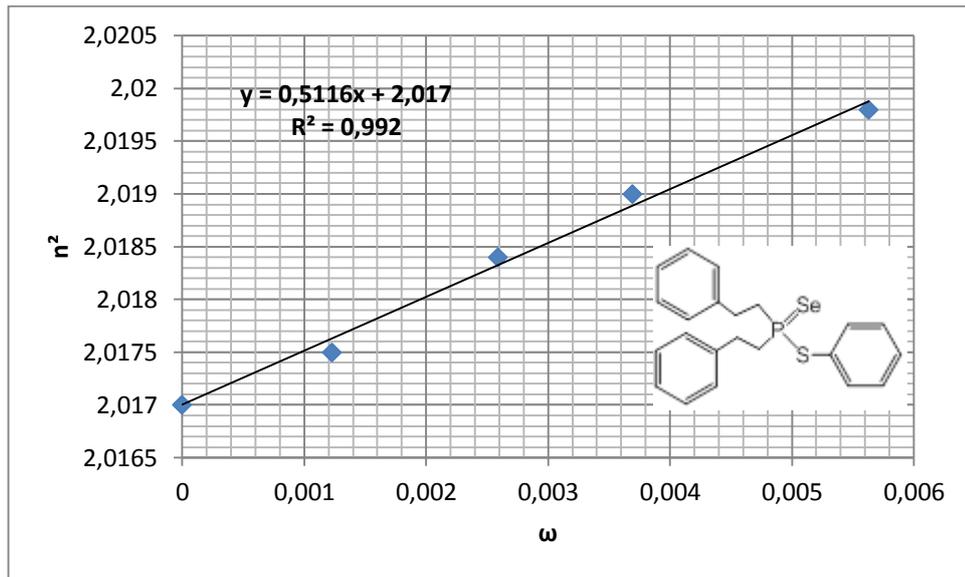


Рисунок Б6 – Зависимость квадрата показателя преломления ( $n^2$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **11** в диоксане

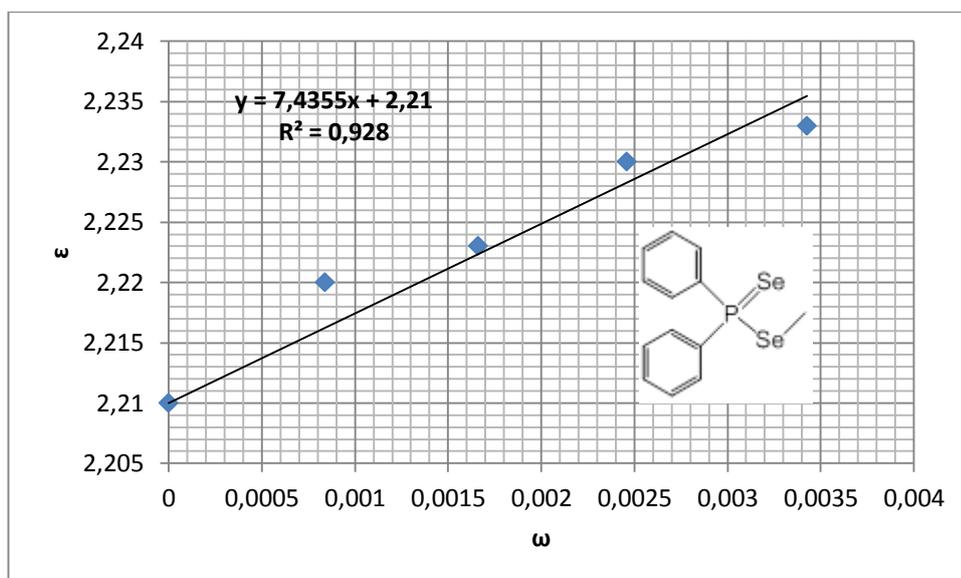


Рисунок Б7 – Зависимость квадрата диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **13** в диоксане

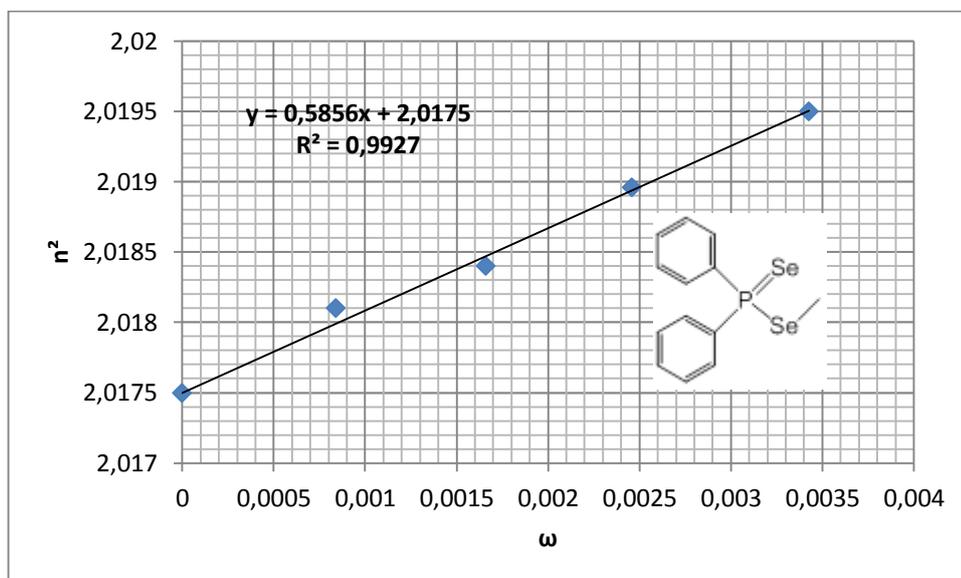


Рисунок Б8 – Зависимость квадрата показателя преломления ( $n^2$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **13** в диоксане