

**Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»**

*На правах рукописи*

**Кузнецова Анастасия Андреевна**

**КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ  
ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТРЁХ- И  
ЧЕТЫРЁХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА СО СВЯЗЯМИ P=O, P=S,  
P=Se И АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

1.4.4. Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
**Верещагина Яна Александровна**

Казань – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. Соединения трёх- и четырёхкоординированного фосфора с тремя ароматическими заместителями и связями P=X (X = O, S, Se): конформационный анализ, механизмы реакций получения .....	10
1.1. Литературная справка .....	10
1.2. Полярность и строение фосфинов с тремя 3- и 4-толильными заместителями и их халькогенидов .....	14
1.3. Полярность и строение три(1-нафтил)- и три(2-нафтил)фосфинов и их халькогенидов .....	25
1.4. Полярность и конформационный анализ фосфинов с тремя 2-(4-пиридил)-этильными и 2-(2-пиридил)этильными заместителями и их халькогенидов .....	37
1.5. Механизм реакции получения трис(4-метил)фенилфосфина из красного фосфора и 1-метил-4-фторбензола .....	57
ГЛАВА 2. Конформационный анализ и механизмы реакций получения фосфорилсодержащих амидов .....	62
2.1. Литературная справка .....	62
2.2. Полярность и строение <i>N,N</i> -дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты... 64	64
2.3. Полярность и строение <i>N,N</i> -диалкиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты 68	68
2.4. Полярность и конформационный анализ <i>N</i> -алкил- <i>N</i> -(дифенилфосфорил)-алкиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты .....	79
2.5. Полярность и конформационный анализ бис[ <i>N</i> -алкил- <i>N</i> -(2-дифенилфосфорил-этил)]амидов дигликолевой кислоты .....	99
2.6. Механизмы реакций получения <i>N</i> -(2-дифенилфосфорил)этил- <i>N</i> -метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты .....	115
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть .....	124
3.1. Метод дипольных моментов .....	124
3.2. ИК спектроскопия .....	126
3.3. Квантово-химические расчёты .....	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	150

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Изучение пространственного строения и электронной структуры молекул является фундаментальной проблемой современной химии. Пространственное и электронное строение соединений обуславливает их реакционную и комплексообразующую способность, силы внутри- и межмолекулярных взаимодействий, каталитическую и биологическую активность. Данные по пространственному строению соединений совершенно необходимы для установления механизмов реакций с их участием. Получение новой информации по строению и конформационному поведению фосфорорганических соединений (ФОС), определение взаимосвязи структура–реакционная способность представляют **актуальную** научную задачу.

Соединения трех- и четырехкоординированного фосфора, содержащие функциональные группы фосфор-халькоген и пространственно затруднённые ароматические заместители, обладают способностью координировать металлы и представляют интерес как лиганды для создания металлокомплексов различного назначения. Триарил(гетарил)замещенные фосфины используются для дизайна комплексов, проявляющих разнообразную биологическую активность, люминесцентные свойства и являющихся эффективными катализаторами. Полифункциональные амиды фосфорилуксусной и дигликолевой кислот известны как эффективные экстрагенты редкоземельных элементов и актиноидов и используются для переработки ядерных отходов в промышленности.

Исследование строения полифункциональных фосфорорганических соединений в растворе с использованием комплекса дополняющих друг друга физических и теоретических методов (дипольные моменты, ИК спектроскопия, квантово-химические расчеты) обладает существенным преимуществом, поскольку позволяет объяснять их физико-химические свойства, в том числе комплексообразующую способность, определять различные соотношения структура–свойство, оценивать и прогнозировать реакционную способность этих соединений, устанавливать механизмы реакций с их участием и оптимизировать условия протекания реакций.

**Степень разработанности темы исследования.** Исследование строения и конформационного поведения фосфорорганических соединений в настоящее время

осуществляется преимущественно с помощью методов рентгеновской дифракции и спектроскопии, реже с привлечением квантово-химических расчётов. Несмотря на имеющиеся в современной научной литературе сведения по строению фосфинов и их производных с объемными заместителями, в том числе ароматическими, и достаточно многочисленные данные по их синтезу и практическому применению, результаты конформационного анализа полифункциональных ФОС (особенно в растворе) и теоретических исследований механизмов реакций их образования представлены лишь незначительными примерами. В литературе главным образом обсуждается строение металлокомплексов, содержащих ФОС в качестве лигандов.

В последнее время стало расти число публикаций, посвящённых теоретическому изучению механизмов реакций с участием ФОС, благодаря информативности квантово-химических расчетов при относительно малых затратах. Теоретические результаты эффективно дополняют известные экспериментальные данные и необходимы для уточнения деталей, не поддающихся экспериментальному обнаружению.

**Целью работы** является экспериментальный и теоретический конформационный анализ новых или малоизученных соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями  $P=X$  ( $X = O, S, Se$ ) и ароматическими заместителями в растворе и установление механизмов реакций получения этих соединений.

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

1. Определение полярности соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями  $P=X$  ( $X = O, S, Se$ ) и пространственно затруднёнными ароматическими заместителями: триарилфосфинов, тригетарилзамещённых фосфинов и их халькогенидов, фосфорилированных ацетамидов и диамидов дигликолевой кислоты.

2. Экспериментальный и теоретический конформационный анализ триарил(гетарил)замещённых фосфинов и их халькогенидов, фосфорилированных ацетамидов и диамидов дигликолевой кислоты

3. Теоретическое исследование реакций получения фосфинов с ароматическими заместителями и фосфорилированных ацетамидов.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

– **впервые** определена полярность и осуществлен конформационный анализ фосфинов и фосфинхалькогенидов с тремя арильными заместителями. Установлено, что в растворе три(1-нафтил)фосфин, трис(4-метилфенил)фосфин и его халькогениды

существуют в виде одного конформера с *гош*-ориентацией заместителей относительно связи P=X, где X – неподелённая электронная пара (НЭП), O, S или Se. Для три(1-нафтил)фосфинхалькогенидов, три(2-нафтил)фосфина, трис(3-метилфенил)фосфина и их халькогенидов реализуется равновесие нескольких форм с преимущественно незаслонёнными *гош*- или *транс*-ориентациями заместителей относительно связи P=X..

– **впервые** определена полярность трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфина и их халькогенидов. В результате конформационного анализа установлено их существование в растворе в виде равновесия с преобладанием конформеров с *гош*-ориентацией связи C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub> пиридилэтильных заместителей относительно группы P=X (X = НЭП, O, S, Se), зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков и *гош*-ориентацией пиридилных колец относительно этиленовых мостиков.

– **впервые** теоретически исследована реакция получения трис(4-метил)фенилфосфина из красного фосфора и 4-фтортолуола методом DFT B3PW91/TZVP. Согласно расчетам, реакция инициируется безбарьерным присоединением гидроксид-аниона к фосфору. Лимитирующими являются стадии замещения галогена в молекуле арилгалогенида на фосфор, энергии переходных состояний снижаются при введении последующих арильных заместителей к фосфору.

– **впервые** определены полярность и строение в растворе *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты. В растворе реализуются конформеры с *гош*- и *транс*-ориентациями заместителей относительно фосфорильной группы, стабилизированные внутримолекулярными водородными контактами.

– **впервые** определена полярность и осуществлён конформационный анализ ряда *N,N*-диалкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты с этильными, бутильными и октильными заместителями. Установлено их существование в растворе в виде равновесия конформеров с *гош*-ориентацией метиленового мостика и *цис*-ориентацией фенильных заместителей относительно группы P=O, большинство конформеров стабилизированы внутримолекулярными взаимодействиями.

– **впервые** определены дипольные моменты и осуществлен конформационный анализ *N*-(дифенилфосфорил)алкил-*N*-алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты. В растворе эти *N,N*-диалкилзамещенные бисфосфорилированные ацетамиды существуют в виде равновесия конформеров, разделяемых на две группы – с *Z*- или *E*-конфигурацией карбонильной группы и алкильного заместителя и *син*- или *анти*-

расположением фосфорилсодержащих фрагментов относительно амидной плоскости. Заместители у атома фосфора имеют заторможенную *гош*- или заслоненную *цис*-ориентацию относительно групп  $P=O$ , последняя обусловлена наличием внутримолекулярных Н-контактов  $P=O \cdots H-C_{\text{фенил}}$  и  $p, \pi$ -сопряжения между фосфорильной группой и фенильным кольцом. Конформеры дополнительно стабилизированы различными внутримолекулярными водородными контактами.

– **впервые** осуществлен конформационный анализ бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]амидов дигликолевой кислоты. В растворе *N,N*-диметил-, *N,N*-дибутил- и *N,N*-диоктилзамещенные диамиды дигликолевой кислоты существуют в виде равновесия групп симметричных или несимметричных конформеров, в некоторых из них возможны внутримолекулярные контакты с участием атомов водорода метиленовых мостиков, алкильных заместителей и атомов кислорода эфирного мостика или карбонильных групп.

– **впервые** теоретически исследованы реакции получения *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты из хлорангидридов фосфорилуксусных кислот и аминов и амидированием фосфорилуксусных кислот триамидофосфитом. Для первого способа установлено, что лимитирующий этап – взаимодействие трихлорфосфина с дифенилфосфорилуксусной кислотой – протекает в три элементарные стадии, явный учет растворителя – двух молекул хлороформа – позволяет заметно снизить энергию активации каждой из них. Второй этап реакции – взаимодействие хлорангидрида дифенилфосфорилуксусной кислоты с фосфорилсодержащим амином – протекает в одну элементарную стадию с небольшой энергией активации. Во втором способе лимитирующим является второй этап реакции – взаимодействие триамидофосфита с дифенилфосфорилуксусной кислотой, протекающее в три элементарные стадии с экзотермическим эффектом.

**Теоретическая и практическая значимость.** Новая информация о строении и конформациях фосфорорганических соединений со многими осями внутреннего вращения имеет фундаментальное значение в теории конформационного анализа элементарных соединений. Дипольные моменты, полученные в работе для новых соединений, пополняют базу данных по полярности молекул. Практическое значение работы заключается в использовании результатов конформационного анализа для выявления закономерностей, связывающих строение и комплексообразующую

способность ФОС с ароматическими заместителями и кратными связями фосфор-халькоген, и дальнейшего поиска более эффективных лигандов, а также установления механизмов реакций с участием этих соединений. Результаты теоретического исследования реакций получения востребованных фосфорорганических лигандов могут применяться для модификации процессов синтеза.

**Методология и методы исследования.** При выполнении диссертационной работы использовался комплекс физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химические расчеты – метод теории функционала плотности DFT B3PW91 с применением различных базисов и модели учёта растворителя.

**Положения, выносимые на защиту:**

– Результаты экспериментального и теоретического конформационного анализа соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=X (X = O, S, Se) и ароматическими заместителями: полярность и конформации, энергетические и структурные параметры реализующихся конформеров.

– Результаты теоретического исследования механизма реакций получения фосфинов с ароматическими заместителями из красного фосфора и арилгалогенидов методом DFT B3PW91/TZVP: термодинамические параметры элементарных стадий, пространственное строение переходных состояний.

– Результаты теоретического исследования механизмов реакций получения фосфорилированных ацетамидов методом DFT B3PW91/6-311++G(df,p): возможные пути протекания реакций, термодинамические параметры элементарных стадий, пространственное строение реагентов и переходных состояний.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается сопоставлением и непротиворечивым согласием всех данных, полученных с использованием комплекса экспериментальных физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химическими расчётами, а также согласием результатов исследования с литературными сведениями.

**Апробация результатов.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 115-летию со дня рождения

академика Б.А. Арбузова (Казань, 2018 г.); V Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века», посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов (Санкт-Петербург, 2019 г.); Международном Марковниковском конгрессе по органической химии (Москва-Казань, 2019 г.); Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2020» (Москва, 2020 г.); II Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН (Казань, 2020 г.); Всероссийском конгрессе по химии гетероциклических соединений «KOST-2021» (Сочи, 2021); Всероссийской конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Сочи, 2021); 23 Международной конференции по химии фосфора (Ченстохова, 2021); III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова (Казань, 2022); V Всероссийской с международным участием школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2022).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ, и тезисы 14 докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 171 странице машинописного текста, включает 47 рисунков, 18 схем и 35 таблиц. Список литературы содержит 192 наименования. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы и приложения. Первая глава посвящена определению полярности и конформационному анализу соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора с тремя ароматическими заместителями и связями  $P=X$  ( $X = O, S, Se$ ), установлению механизмов реакций их получения. Во второй главе описан экспериментальный и теоретический конформационный анализ фосфорилированных ацетамидов и диамидов дигликолевой кислоты и приведено теоретическое исследование механизма реакций получения фосфорилированных ацетамидов. Каждая из двух глав предварена обзором литературы, освещающим области применения, данные о строении и механизмах реакций получения объектов исследования и подобных соединений. В третьей главе описаны экспериментальные особенности работы. В приложении

содержится список исследованных соединений, изображения конформеров и геометрические параметры некоторых соединений, ИК спектральные данные и графики зависимостей диэлектрической проницаемости и квадрата показателя преломления раствора от массовой доли вещества для некоторых соединений.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует пунктам 1, 5, 9 и 11 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Личный вклад автора.** Приведённые в диссертации результаты получены автором лично или при её непосредственном участии. Автор участвовала в постановке целей и задач, анализе и обобщении результатов исследования, формулировке выводов, подготовке и написании публикаций. Вся экспериментальная работа, представленная в диссертации, выполнена автором лично или при её 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 № 16-03-00100, 20-03-00119).

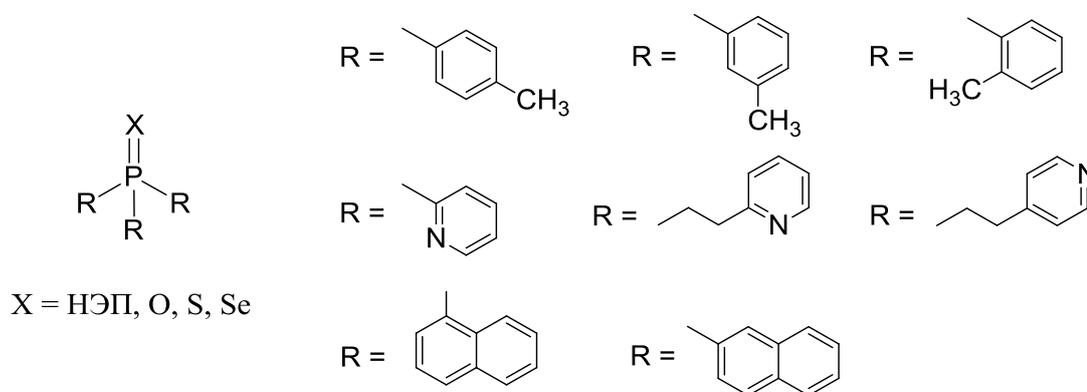
**Автор выражает благодарность** д.х.н., профессору Верещагиной Я.А., под руководством которой выполнялась представленная работа, за внимательное отношение ко всем этапам проведённых исследований, помощь и советы при написании диссертационной работы. Автор благодарит к.х.н. Чачкова Д.В. за ценные указания при проведении квантово-химических расчётов и обсуждение полученных результатов. Автор выражает признательность д.х.н. Малышевой С.Ф., к.х.н. Белогорловой Н.А., д.х.н. Куимову В.А. (Иркутск, ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН), д.х.н. Бондаренко Н.А. (Москва, Институт химических реактивов и особо чистых веществ, НИЦ «Курчатовский институт») за предоставленные для исследования соединения; к.ф.-м.н. Климовицкому А.Е. (Казань, КФУ) за регистрацию ИК спектров; к.х.н. Исмагиловой Р.Р., Халиуллиной Н.М. за участие в эксперименте. Автор благодарит коллектив кафедры физической химии за содействие в выполнении работы.

## Глава 1

**Соединения трёх- и четырёхкоординированного фосфора с тремя ароматическими заместителями и связями P=X (X = O, S, Se): конформационный анализ, механизмы реакций получения**

**1.1. Литературная справка**

В последнее время возрастает интерес к третичным фосфинам с объемными ароматическими заместителями и их халькогенидам, которые используются для дизайна металлокомплексов, проявляющих разнообразные полезные свойства.



Комплексы различных переходных металлов, имеющие в своем составе фосфиновые лиганды с толильными, нафтильными и пиридилными заместителями, известны как катализаторы широкого спектра процессов промышленного синтеза [1-16] и проявляют бóльшую каталитическую активность, чем комплексы на основе трифенилфосфина [1, 2]. Тритолилзамещённые фосфины используются как лиганды в синтетических моделях активного центра [Fe-Fe] гидрогеназы, применяемой для производства водорода [17-19]. На основе фосфинов с пространственно затруднёнными ароматическими заместителями и их халькогенидов синтезировано большое число соединений, обладающих люминесцентными свойствами и представляющих интерес для производства органических светодиодов [2, 20-40].

Многообразна и биологическая активность комплексов, содержащих фосфины с толильными и нафтильными фрагментами, а также фармакофорные пиридилные группы. Среди них есть представители, проявляющие противораковые и противоопухолевые свойства [40-47], в том числе с фотоиндуцируемой активностью

[48], имеющие антибактериальное и противомикробное действие [49, 50], перспективные соединения для разработки противотуберкулёзных препаратов [51], а также являющиеся противовоспалительными агентами [52]. Комплексы марганца с пиридилзамещённым фосфином являются потенциальными терапевтическими агентами для локальной доставки монооксида углерода к клеткам и тканям [53]. Фосфинсульфид и фосфинселенид с пиридилными заместителями демонстрируют ингибирующие свойства в отношении некоторых метаболических ферментов [54]. Фосфинхалькогениды с пиридилными группами обладают антибактериальным и антимикробным действием [55], фосфониевые соли с 2-пиридилэтильными заместителями проявляют цитотоксические свойства [56]. Метилированные трифенилфосфины являются перспективными агентами для повышения митохондриальной селективности фосфониевых солей [56, 57].

Помимо этого, фосфиновые лиганды применяются для создания высокотехнологичных материалов или их модификации с целью придания им новых полезных свойств. Комплексы железа (II) и (III) на основе фосфинхалькогенидов с пиридилными заместителями проявляют магнитные свойства [58-60]. Трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксид используется как антипирен для полимерных материалов [61]. Фосфины с толилными заместителями могут применяться для получения полупроводниковых нановолокон [62]. Трис(4-метилфенил)фосфиноксид способен стабилизировать различные пероксиды, используемые как оксиданты [63, 64], а также применяется для модификации цеолитов [65] и создания оптически активных нанокристаллов [66].

Сведения о строении фосфинов с тремя арильными или пиридилэтильными заместителями и их халькогенидов на данный момент имеются в литературе преимущественно для металлокомплексов на основе фосфиновых лигандов в кристаллическом состоянии. Для 3- и 4-толилзамещённых фосфинов имеются самые многочисленные данные о строении в составе комплексов, например, [10, 18-21, 42-49] (рис. 1а). Тринафтилзамещённые фосфиновые лиганды получили распространение недавно, поэтому исследований, затрагивающих их строение, немного. Структура комплексов, содержащих три(1-нафтил)фосфин, обсуждается в работах [2, 23, 47, 67, 68] (рис. 1б). В случае 2-нафтилзамещённых фосфинов описаны только соединения, содержащие два нафтильных фрагмента, например, [69-71]. Среди фосфинов с

пиридилными группами, связанными с атомом фосфора алкиленовым мостиком, наиболее широкими координационными возможностями обладают трис[2-(2-пиридил)этил]фосфин и его халькогениды, что отражено в литературе [24, 26, 40, 72, 73] (рис. 1в).

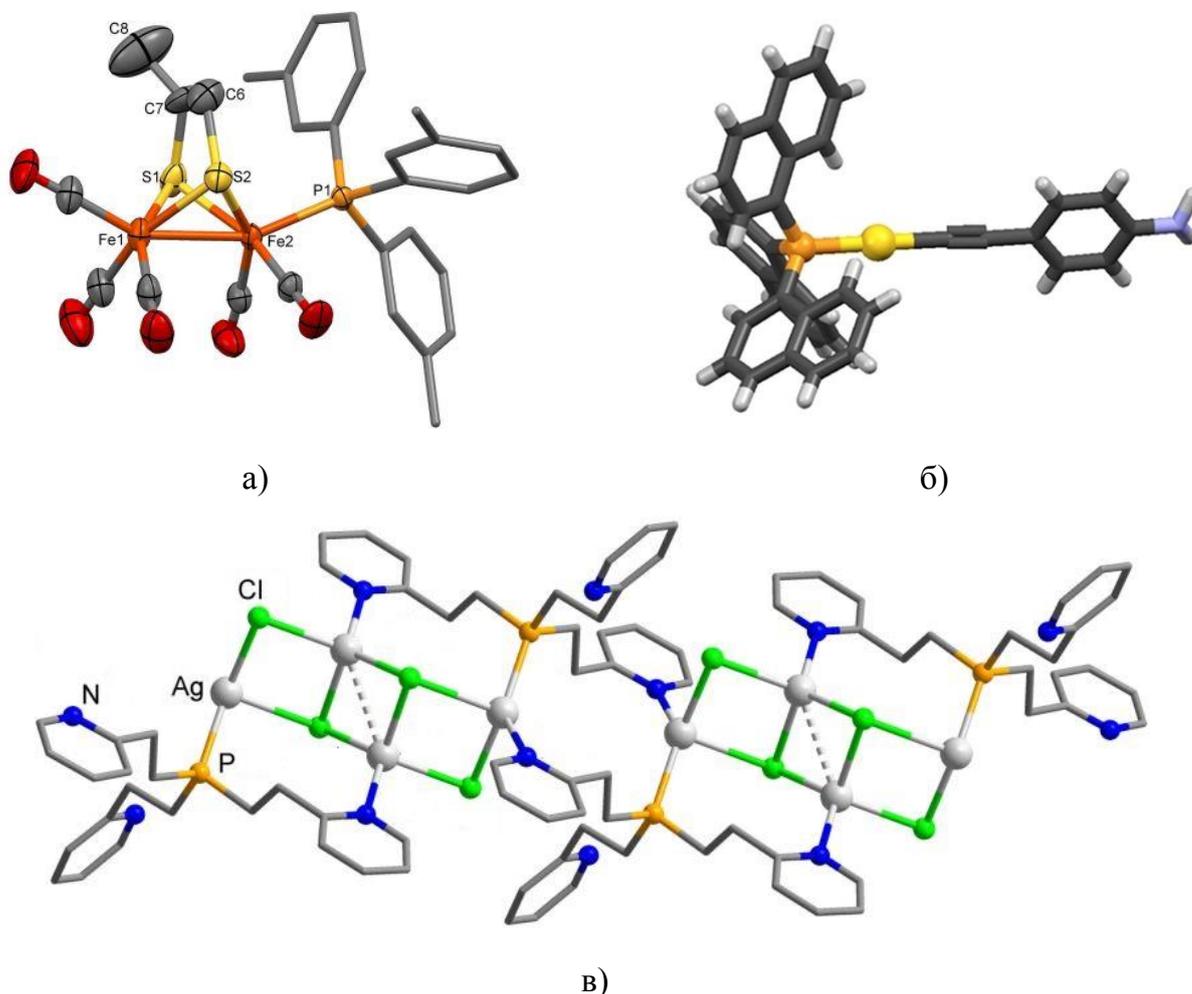


Рисунок 1 – Молекулярные структуры некоторых комплексов: а)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{P}(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})_3\{\mu\text{-SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}\}]$  [19], б)  $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{Np}_3\text{P})]$  [47], в) фрагмент 1D полимера  $[\text{Ag}_4\text{Cl}_4((2\text{-PyEt})_3\text{P})_2]_n$  [27]

Строение три(арил)замещённых фосфинов и их халькогенидов в свободном состоянии изучено поверхностно: в литературе преимущественно приводятся данные рентгеноструктурного анализа. Следует отметить, что в большинстве случаев строение конформера, реализующегося в твёрдом состоянии, определяется кристаллической упаковкой благодаря межмолекулярным взаимодействиям. Часто в кристаллической упаковке наблюдаются включения, например, молекулы растворителя, что также может оказать влияние на геометрию изучаемых соединений. Известны сведения о

кристаллическом строении трис(4-метилфенил)фосфина [74, 75], его оксида [76, 77], сульфида [78], и селенида [79]. Атом фосфора в них пирамидален, толильные заместители *гош*-ориентированы относительно связи P=X (где X = НЭП, О, S, Se) (рис. 2а, б). В трис(3-метилфенил)фосфине и его халькогенидах установлена *цис*- и *гош*-ориентация толильных заместителей относительно связи P=X (где X = НЭП, О, S, Se) [80, 81]. В молекулах фосфина и фосфиноксида две метильные группы направлены в сторону связи P=X, а одна – против (рис 2в). В случае фосфинсульфида и -селенида, наоборот, одна метильная группа направлена в сторону связи P=X, а две – против (рис. 2г).

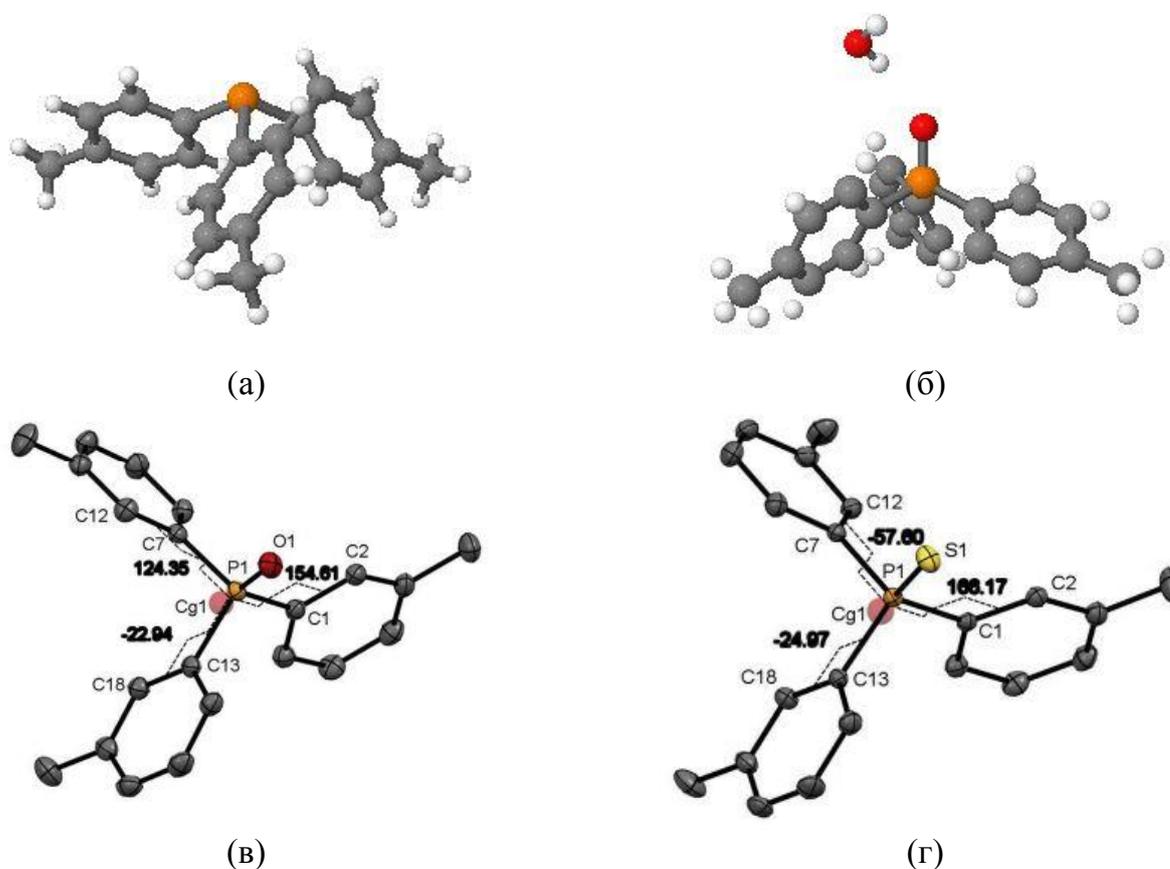


Рисунок 2 – Молекулярные структуры трис(4-метилфенил)фосфина (а) [74], трис(4-метилфенил)фосфиноксида (б) [77], трис(3-метилфенил)фосфиноксида (в) [81] и трис(3-метилфенил)фосфинселенида (г) [81] по данным РСА

Строение нафтилзамещённых фосфинов обсуждалось гораздо меньше: три(1-нафтил)фосфин и его оксид обладают стерически выгодной *гош*-ориентацией заместителей, при этом второе кольцо каждого нафтильного фрагмента направлено в сторону НЭП или атома кислорода [82-84] (рис. 3а,б). Структура фосфинов с

пиридилными группами, отделёнными от атома фосфора алкиленовыми мостиками, определена только для трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксида [85] (рис. 3в), трис(2-пиридилметил)фосфина и его оксида [86, 87], в то время как для фосфинов с пиридилными заместителями непосредственно у атома фосфора изучено строение и в кристаллическом состоянии [88-91], и в растворе [92].

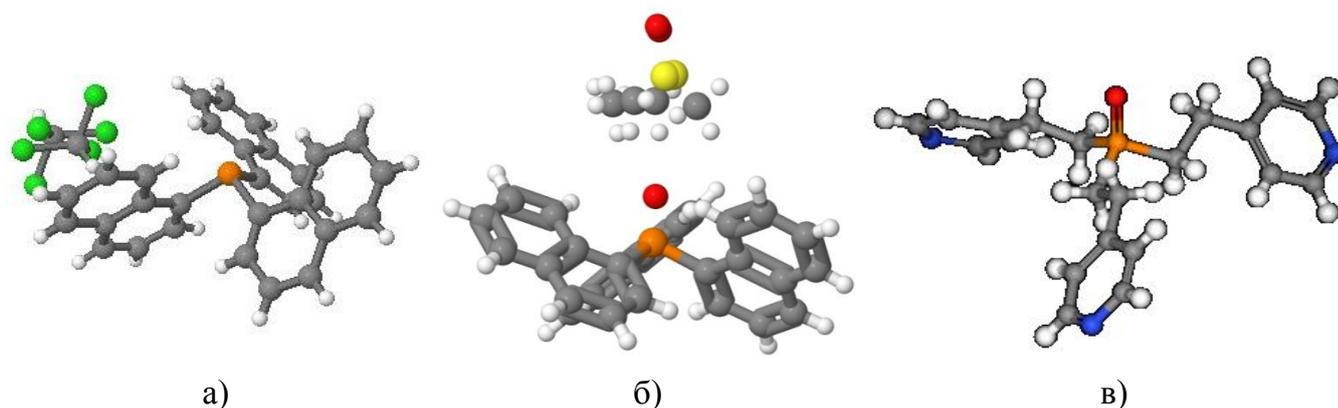
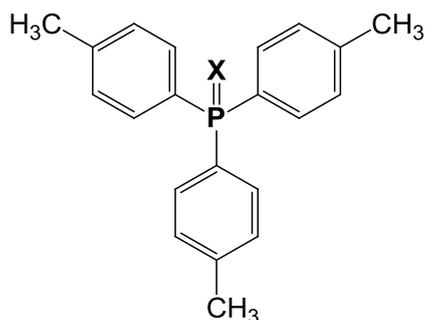


Рисунок 3 – Молекулярные структуры три(1-нафтил)фосфина (а) [82], трис(4-метилфенил)фосфиноксида (б) [83] и трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксида (в) [85] по данным РСА

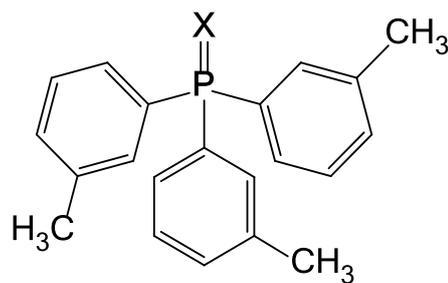
Таким образом, можно сделать вывод, что несмотря на значительное количество публикаций, посвященных структурным исследованиям фосфинов с тремя ароматическими заместителями и кратными связями фосфор–халькоген (халькоген – кислород, сера и селен), информация об их пространственном строении в растворе весьма ограничена.

## 1.2. Полярность и строение фосфинов с тремя 3- и 4-толильными заместителями и их халькогенидов

Учитывая ограниченность литературных сведений о строении толилзамещенных фосфинов в растворе, мы осуществили конформационный анализ трис(3-метилфенил)фосфина, трис(4-метилфенил)фосфина и их халькогенидов методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p) [93].



X = HЭП **1**, O **2**, S **3**, Se **4**



X = HЭП **5**, O **6**, S **7**, Se **8**

На первом этапе мы определили экспериментальную полярность трис(4-метилфенил)фосфина **1**, трис(4-метилфенил)фосфинооксида **2**, трис(4-метилфенил)фосфинсульфида **3** и трис(4-метилфенил)фосфинселенида **4** в растворах бензола и 1,4-диоксана с помощью второго метода Дебая (табл. 1).

Таблица 1 – Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений **1-4**

№	Растворитель	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор.}, \text{см}^3$	$\mu_{\text{эксп.}}, \text{Д}$
<b>1</b>	Бензол	3.331	0.311	172.711	2.89 (1.96 [94])
	Диоксан	5.784	0.541	261.419	3.56 (2.20 [94])
<b>2</b>	Диоксан	7.301	0.438	413.265	4.47 (4.88, бензол [94])
<b>3</b>	Бензол	10.133	0.304	621.734	5.49 (5.39 [94])
	Диоксан	12.635	0.487	673.437	5.71
<b>4</b>	Бензол	7.347	0.309	507.412	4.96
	Диоксан	10.777	0.483	650.119	5.61 (5.79, $\text{CCl}_4$ [94])

Экспериментальные дипольные моменты фосфинхалькогенидов **2-4** имеют достаточно высокие значения, что характерно для соединений четырехкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и находится в согласии с известными данными [94]. Следует отметить, что экспериментальные дипольные моменты фосфина **1** имеют завышенные значения (табл. 1). Вероятно, в случае фосфина **1** повышение полярности является следствием частичной димеризации молекул и возникновения межмолекулярных водородных взаимодействий [95]: по данным теоретических расчетов, возможно образование димера фосфина **1** ( $\Delta E = -2.7$  кДж/моль,  $\mu = 3.74$  Д).

С целью выявления особенностей строения соединений **1-4** были проведены квантово-химические расчёты с использованием метода ВЗРW91 и расширенного базисного набора 6-311++G(df,p). Для каждого соединения осуществлён поиск предпочтительных конформеров путём задания различных конформаций, образованных в результате вращения относительно связей P–C<sub>sp2</sub>, с дальнейшей оптимизацией структур и расчётом их энергетических характеристик и теоретических дипольных моментов (рис. 4, табл. 2).

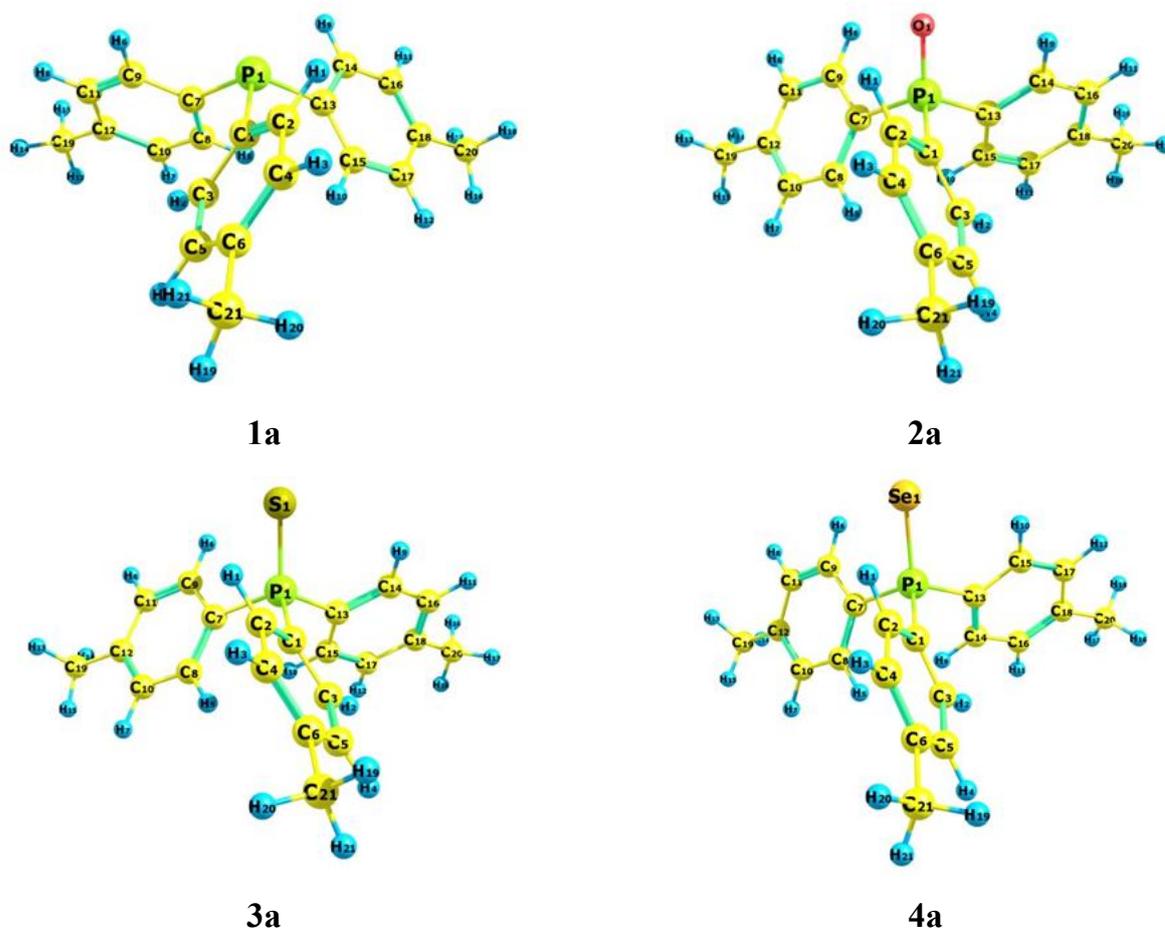


Рисунок 4 – Предпочтительные конформеры соединений **1-4** по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p)

При расчёте дипольных моментов по векторно-аддитивной схеме были использованы геометрические параметры из данных теоретических расчетов, а также следующие моменты связей и групп:  $m(\text{P}=\text{O})$  2.94 Д, вычислен из  $\mu_{\text{экср}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$  [94];  $m(\text{P}=\text{S})$  3.29 Д, вычислен из  $\mu_{\text{экср}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$  [94];  $m(\text{P}=\text{Se})$  3.34 Д, вычислен из  $\mu_{\text{экср}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$  [96];  $m(\text{C}_{\text{sp}2}\rightarrow\text{P})$  0.39 Д, вычислен из  $\mu_{\text{экср}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  [94];  $m(\text{C}_{\text{sp}3}\rightarrow\text{C}_{\text{sp}2})$  0.75 Д [97];  $m(\text{H}\rightarrow\text{C}_{\text{sp}2})$  0.70 Д [98].

Таблица 2 – Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты предпочтительных конформеров соединений **1-4**

Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д
<b>1a</b>	0.0	0.0	1.81	1.90
<b>2a</b>	0.0	0.0	4.57	4.62
<b>3a</b>	0.0	0.0	5.40	5.02
<b>4a</b>	0.0	0.0	5.60	5.03

Согласно квантово-химическим расчётам для трис(4-метилфенил)фосфина **1** найден один энергетически предпочтительный конформер (табл. 2). Атом фосфора в нём имеет пирамидальное строение, 4-толильные заместители расположены в виде *пропеллера* и *гош,гош,гош*-ориентированы относительно оси Р–НЭП (рис. 4), углы наклона ароматических колец относительно оси Р–НЭП одинаковы и равны  $-40^\circ$ . Пространственное строение симметричного конформера **1a** согласуется с известными данными РСА для этого фосфина [74, 75].

Фосфиноксид **2** по данным квантово-химических расчётов также существует в виде одного конформера **2a** (табл. 2), в котором атом фосфора пирамидален (рис. 4). 4-метилфенильные заместители имеют *пропеллерное* расположение и *гош,гош,гош*-ориентацию относительно кратной связи фосфор–кислород. Диэдральные углы между связями Р=О и  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  имеют одинаковые величины  $-31^\circ$ , то есть заместители имеют *гош,гош,гош*-ориентацию относительно фосфорильной связи. Строение конформера **2a** согласуется с молекулярными структурами трис(4-метилфенил)фосфиноксида, полученными методом РСА [76, 77], для которых наблюдалось такое же строение, диэдральные углы  $O=P-C_{sp^2}-C_{sp^2}$  в кристалле фосфиноксида равны между собой и составляют  $40^\circ$  [76].

Для фосфинсульфида **3** найдена одна энергетически предпочтительная форма **3a** с пирамидальным атомом фосфора и *пропеллерным* расположением заместителей (табл. 2, рис. 4). Метилфенильные радикалы *гош,гош,гош*-ориентированы относительно связи Р=S, при этом диэдральные углы  $S=P-C_{sp^2}-C_{sp^2}$  одинаковы и равны  $37^\circ$ . Расстояния между атомом серы тиофосфорильной группы и одним из атомов водорода каждого

арильного заместителя составляют 2.987-2.988 Å, следовательно, в конформере **3a** возможно образование слабых внутримолекулярных водородных контактов.

В случае трис(4-метилфенил)фосфинселенида **4**, как и для соединений **1-3**, найден один предпочтительный конформер **4a** (табл. 2), атом фосфора в нем пирамидален, арильные заместители расположены в виде *пропеллера* и имеют *гош,гош,гош*-ориентацию относительно селенофосфорильной группы (рис. 4). Диэдральные углы между связями P=Se и C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub> практически одинаковы и равны 37-38°. Пространственное строение конформера **4a** хорошо согласуется с данными о молекулярной структуре фосфинселенида **4**, полученной с помощью РСА [79]. Расстояния между атомом селена группы P=Se и одним из атомов водорода каждого метилфенильного заместителя равны: Se···H1 3.059 Å, Se···H6 3.057 Å и Se···H9 3.061 Å, что свидетельствует о возможном возникновении внутримолекулярных водородных контактов в конформере **4a**, как в кристалле фосфинселенида **4** [79].

Экспериментальные и вычисленные согласно векторно-аддитивной схеме дипольные моменты фосфинхалькогенидов **2-4** хорошо согласуются с теоретическими величинами (табл. 1, 2). Значения дипольных моментов соединений **1-4** закономерно возрастают в соответствии с увеличением полярности группы P=X (X = НЭП, O, S, Se), вносящей основной вклад в общий момент молекулы.

Сопоставление экспериментальных и вычисленных значений полярности с результатами теоретических расчетов (табл. 1, 2) позволило нам сделать вывод, что трис(4-метилфенил)фосфин, его оксид, сульфид и селенид существуют в растворе в виде одного симметричного конформера, имеющего форму тригональной пирамиды. В предпочтительных конформерах **1a-4a** 4-метилфенильные заместители расположены подобно *пропеллеру* и *гош,гош,гош*-ориентированы относительно связи P=X (X = НЭП, O, S, Se).

Экспериментальные дипольные моменты трис(3-метилфенил)фосфина **5**, трис(3-метилфенил)фосфиноксида **6**, трис(3-метилфенил)фосфинсульфида **7** и трис(3-метилфенил)фосфинселенида **8** были определены в растворах бензола и 1,4-диоксана согласно второму методу Дебая (табл. 3). Полученные значения дипольных моментов фосфинов **5-7** в бензоле хорошо согласуются с известными данными [94], дипольные моменты соединений **5-7** в диоксане, а фосфина **8** в обоих растворителях определены впервые [99].

Таблица 3 – Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений **5-8**

Соединение	Растворитель	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор}$ , см <sup>3</sup>	$\mu_{эксп}$ , Д
<b>5</b>	Бензол	1.011	0.253	43.270	1.45 (1.65 [94])
	Диоксан	1.998	0.550	70.397	1.85
<b>6</b>	Бензол	7.417	0.205	418.350	4.50 (4.51 [94])
	Диоксан	9.805	0.451	494.061	4.89
<b>7</b>	Бензол	9.620	0.289	590.970	5.35 (4.94 [94])
	Диоксан	11.437	0.534	604.707	5.41
<b>8</b>	Бензол	8.952	0.345	621.031	5.48
	Диоксан	12.486	0.560	753.820	6.04

Для выявления особенностей строения соединений **5-8** мы осуществили их экспериментальный и теоретический конформационный анализ. С помощью квантово-химических расчётов методом DFT B3PW91 с использованием простого базисного набора 6-31G(df,p) были найдены возможные и предпочтительные конформеры фосфинов **5-8** [99]. В диссертационной работе приведены расчётные данные, полученные с помощью расширенного базиса 6-311++G(df,p), они позволили приблизиться к экспериментальным дипольным моментам за счёт появления дополнительного энергетически предпочтительного конформера в случае фосфинсульфида **7** и фосфинселенида **8**. Предпочтительные конформеры фосфинов **5-8** изображены на рис. 5-8, их относительные энергии и теоретические дипольные моменты приведены в табл. 4. Процентное содержание конформеров в равновесной смеси было оценено на основе энергий Гиббса, полученных в результате квантово-химических расчётов.

Для всех предпочтительных конформеров вычислены дипольные моменты согласно векторно-аддитивной схеме с использованием геометрических параметров из результатов теоретических расчетов, а также следующих моментов связей и групп:  $m(P=O)$  2.94 Д, вычислен из  $\mu_{эксп} (C_6H_5)_3P=O$  [94];  $m(P=S)$  3.29 Д, вычислен из  $\mu_{эксп} (C_6H_5)_3P=S$  [94];  $m(P=Se)$  3.34 Д, вычислен из  $\mu_{эксп} (C_6H_5)_3P=Se$  [96];  $m(C_{sp^2} \rightarrow P)$  0.39 Д, вычислен из  $\mu_{эксп} (C_6H_5)_3P$  [94];  $m(C_{sp^3} \rightarrow C_{sp^2})$  0.75 Д [97];  $m(H \rightarrow C_{sp^2})$  0.70 Д [98];

$m(\text{H} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^3})$  0.28 Д [98]. Проведено сопоставление экспериментальных, вычисленных по векторно-аддитивной схеме и теоретических дипольных моментов этих конформеров.

Таблица 4 – Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты, процентное содержание предпочтительных конформеров соединений **5-8**

Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$n$ , %
<b>5a</b>	0.0	0.0	1.00	0.86	38.6
<b>5б</b>	0.1	0.3	1.54	1.49	34.3
<b>5в</b>	0.1	2.0	1.97	1.90	17.1
<b>5г</b>	0.2	3.3	2.31	2.24	10.0
<b>6a</b>	0.0	3.0	3.42	3.60	13.9
<b>6б</b>	0.8	1.9	4.04	4.11	21.2
<b>6в</b>	1.4	0.0	4.69	4.64	45.8
<b>6г</b>	2.2	2.2	5.28	5.12	19.1
<b>7a</b>	0.0	0.0	4.31	4.10	42.6
<b>7б</b>	1.0	0.3	4.88	4.56	37.1
<b>7в</b>	1.9	3.1	5.45	5.02	12.4
<b>7г</b>	2.5	4.2	5.97	5.45	7.9
<b>8a</b>	0.0	0.0	4.51	4.16	46.6
<b>8б</b>	0.9	1.3	5.10	4.63	27.8
<b>8в</b>	1.7	3.5	5.65	5.07	14.1
<b>8г</b>	2.3	3.0	6.16	5.48	11.4

Использование расширенного базисного набора 6-311++G(df,p) по сравнению с 6-31G(df,p) [99] не привело к значительным изменениям относительных энергий и дипольных моментов конформеров. По данным квантово-химических расчётов для трис(3-метилфенил)фосфина **5** было найдено четыре энергетически предпочтительных конформера (рис. 5), относительные энергии которых близки между собой (табл. 4). Конформеры **5a–5г** отличаются пространственной ориентацией метильных групп в арильных заместителях. Во всех четырёх конформерах атом фосфора имеет пирамидальное строение, толильные заместители у атома фосфора ориентированы

*gosh, gosh, gosh* относительно неподеленной электронной пары и располагаются в виде пропеллера. Теоретические и вычисленные дипольные моменты хорошо воспроизводят экспериментальные значения (табл. 3, 4), для фосфина **5** реализуется конформационное равновесие четырёх форм. Следует отметить, что по литературным данным РСА геометрия соединения **5** соответствует конформеру **5б** [80, 81].

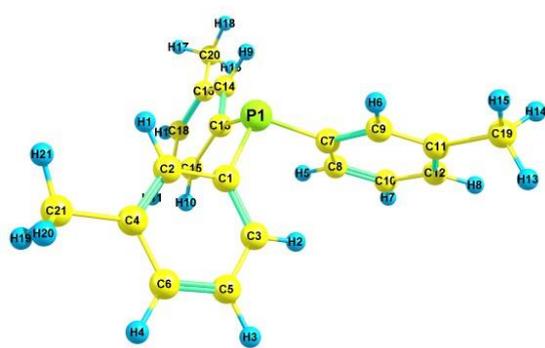
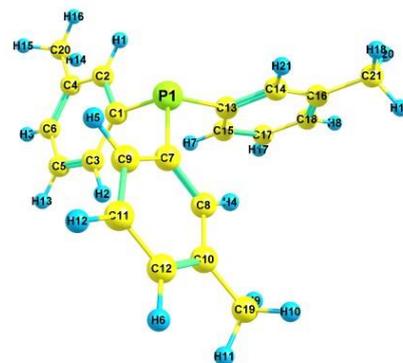
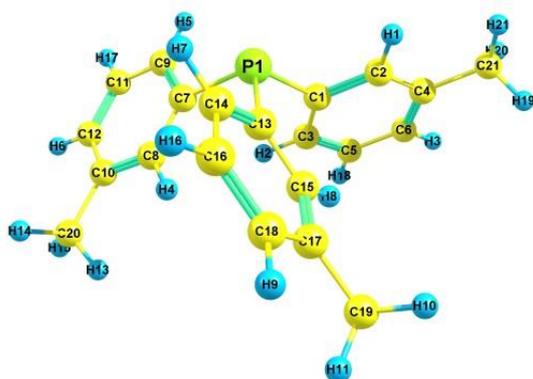
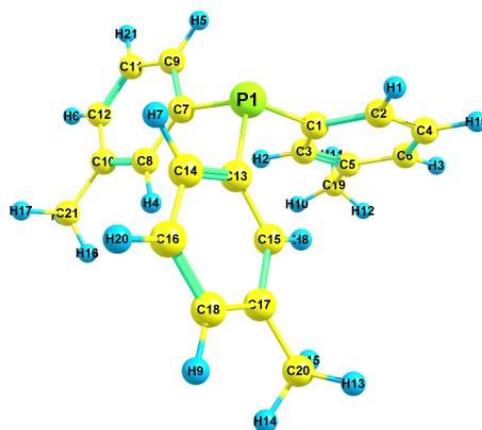
**5a****5б****5в****5г**

Рисунок 5 – Структуры предпочтительных конформеров **5** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Для трис(3-метилфенил)фосфиноксида **6** предпочтительными также являются четыре конформера с низкими относительными энергиями (рис. 6, табл. 4). Увеличение базисного набора не привело к значительным изменениям относительных энергий и дипольных моментов, однако произошло изменение ориентации метилфенильных заместителей относительно фосфорильной группы с *цис* на *госш* [99]. Во всех конформерах торсионные углы  $O=P-C_{sp^2}-C_{sp^2}$  имеют значения  $30^\circ-31^\circ$ . Сопоставление величин экспериментальных, вычисленных и теоретических дипольных моментов (табл.

3, 4) позволяет сделать вывод о существовании соединения **6** в растворе в виде равновесия четырех конформеров с преобладанием формы **6в**, вычисленный и теоретический моменты которой наиболее близки к экспериментальному. Согласно литературным данным, в кристаллическом состоянии реализуется форма **6б** [81].

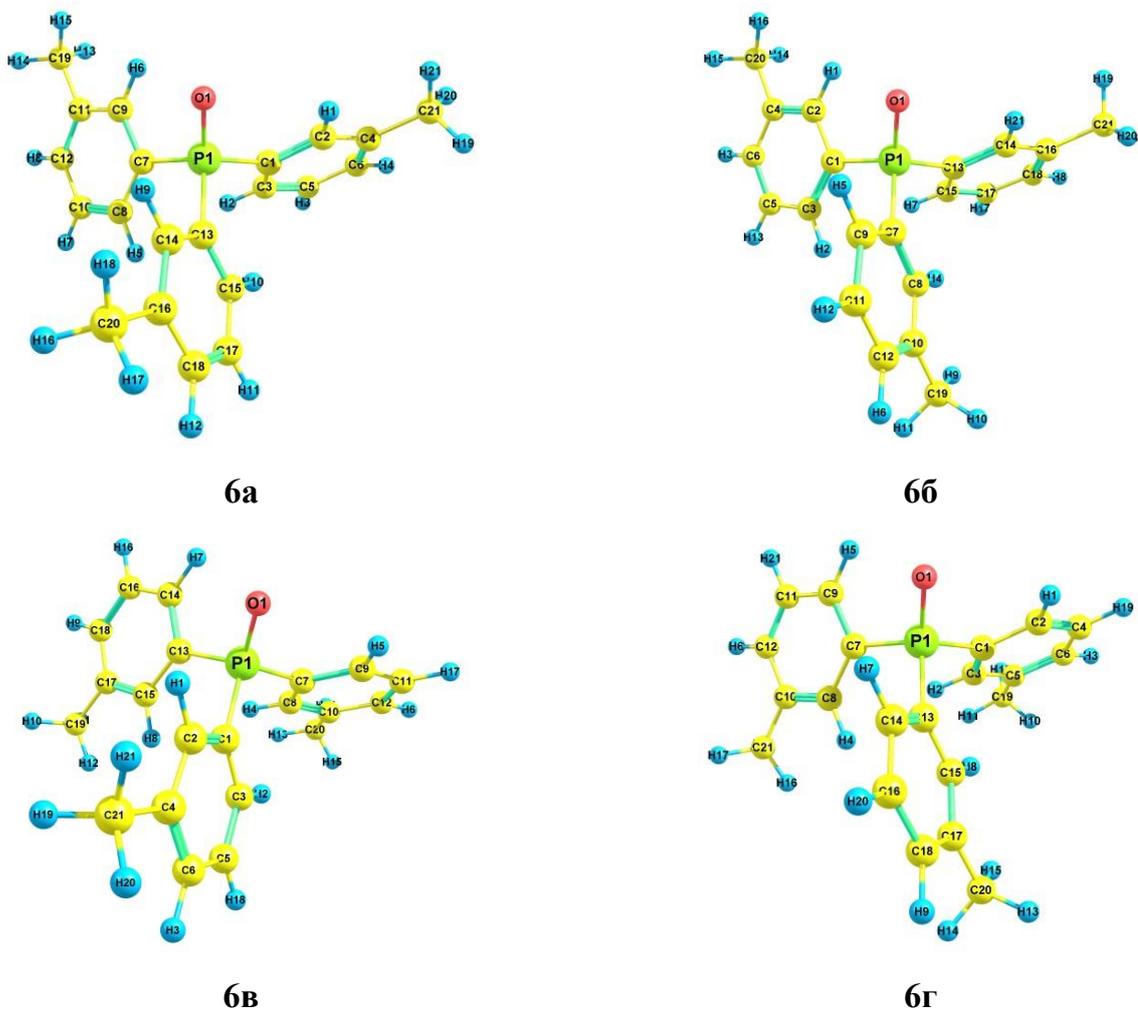


Рисунок 6 – Структуры предпочтительных конформеров **6** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Расчёты в расширенном базисе 6-311++G(df,p) привели к увеличению количества энергетически предпочтительных конформеров фосфинсульфида **7** до четырёх (табл. 4) по сравнению с использованием более простого базисного набора [99]. Замена фосфорильной группы на тиофосфорильную в соединении **7** не приводит к изменению расположения метилфенильных заместителей относительно связи P=S: в четырёх преимущественных конформерах – **7а**, **7б**, **7в** и **7г** – они *gash*-ориентированы относительно тиофосфорильной группы, торсионные углы S=P-C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub> равны 36-38°

(рис. 7). Сравнение экспериментальной полярности фосфинсульфида **7** с теоретическими и вычисленными дипольными моментами конформеров **7а-7г** позволяет сделать вывод о существовании в растворе конформационного равновесия с преобладанием более полярных форм **7в** и **7г**. Это согласуется с литературными данными РСА [80, 81]: в кристалле соединения **7** проявляется форма, в которой два метильных заместителя направлены против связи P=S, как в конформере **7в**.

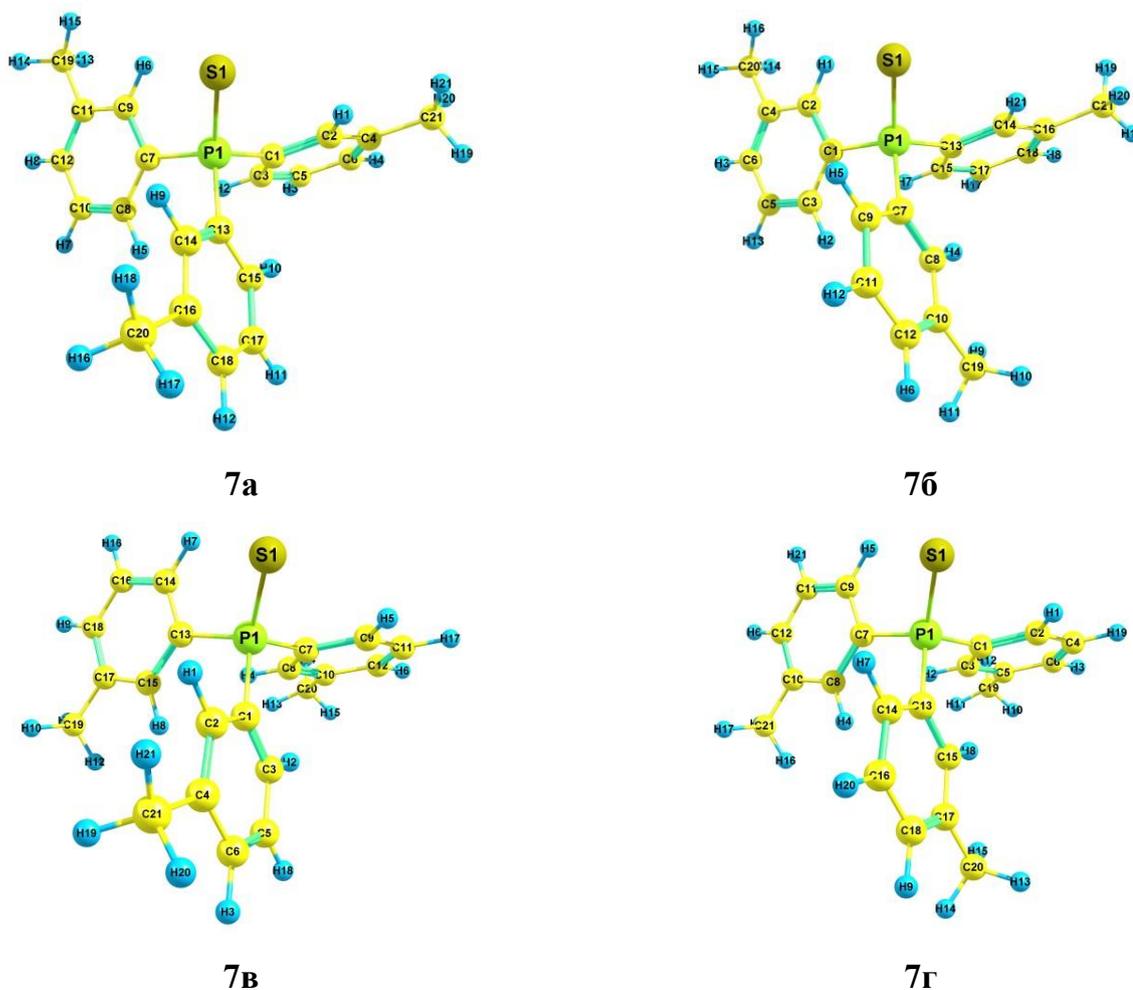


Рисунок 7 – Структуры предпочтительных конформеров **7** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Для трис(3-метилфенил)фосфинселенида **8** расчёты в расширенном базисном наборе 6-311++G(df,p) по сравнению с использованием простого базиса [99] привели к увеличению количества предпочтительных конформеров и изменению ориентации заместителей относительно группы P=Se. Было найдено четыре энергетически предпочтительных конформера (рис. 8) с низкими относительными энергиями (табл. 4). Конформеры **8а-8г** отличаются пространственной ориентацией метильных групп в арильных заместителях. Во всех конформерах толильные заместители у атома фосфора

имеют заторможенную *gou, gou, gou*-ориентацию относительно группы P=Se, торсионные углы Se=P–C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp2</sub> составляют 37-38°, в то время как конформеры, полученные с применением простого базиса [99], имеют заслонённую *cis*-ориентацию заместителей. Полученные экспериментальные и теоретические данные (табл. 3, 4) свидетельствуют о существовании соединения **8** в виде конформационного равновесия форм **8a–8г**. Отметим, что согласно литературным данным в кристалле соединение **8** находится в виде конформера **8в** [81].

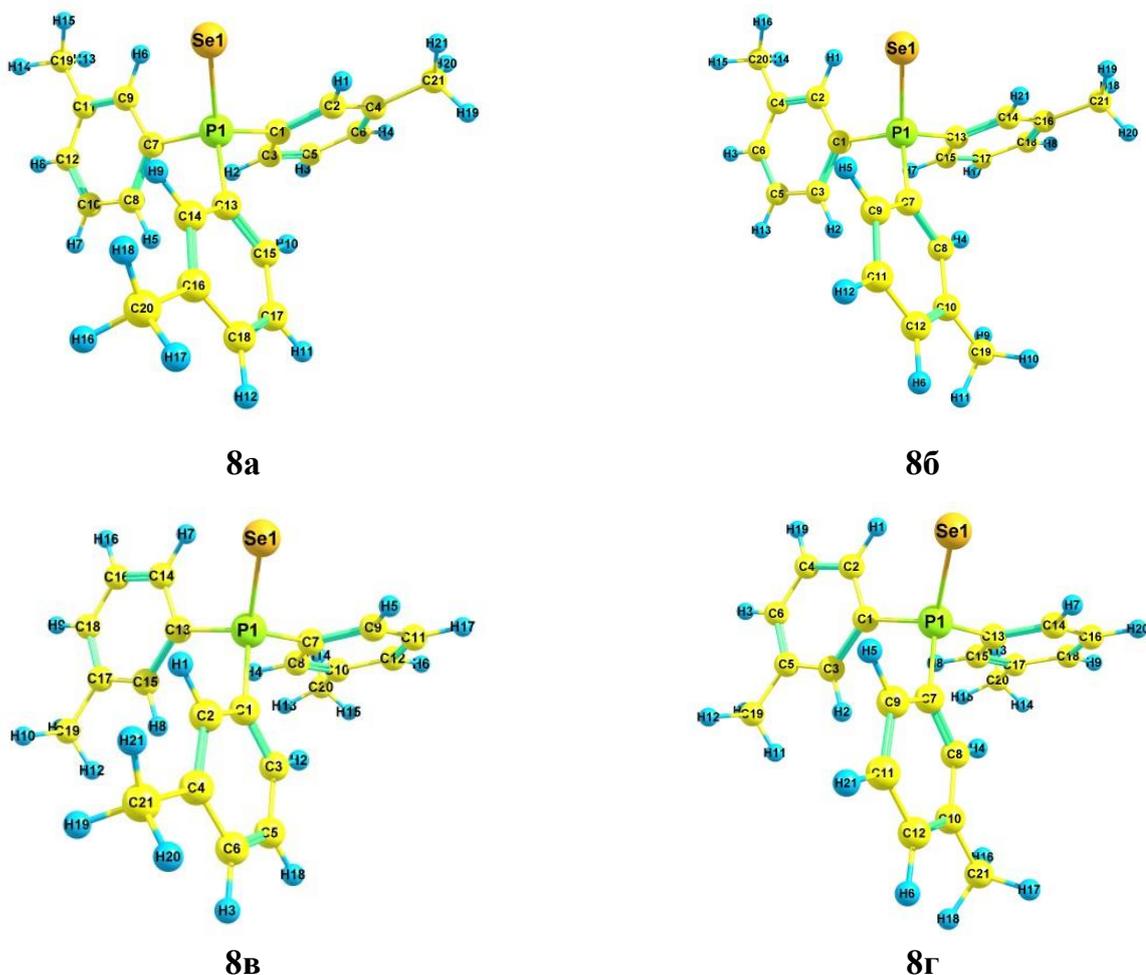


Рисунок 8 – Структуры предпочтительных конформеров **8** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Для трис(3-метилфенил)фосфина **5** и его халькогенидов **6–8** были зарегистрированы ИК спектры в расплавленном и кристаллическом состояниях образца. При переходе от расплава образца к твердому состоянию изменение числа полос (их вымораживание) в ИК спектрах не происходит, что свидетельствует об отсутствии конформационной неоднородности соединений. Согласно данным метода B3PW91/6-311++G(df,p) теоретические частоты валентных колебаний связи P=X в различных конформерах для

каждого соединения идентичны и приблизительно равны по значениям ( $\nu_{\text{P=O}}$  1212  $\text{cm}^{-1}$  в **6**,  $\nu_{\text{P=S}}$  656  $\text{cm}^{-1}$  в **7**,  $\nu_{\text{P=Se}}$  587  $\text{cm}^{-1}$  в **8**), что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

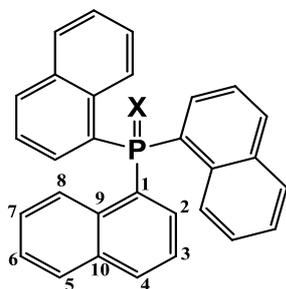
Таким образом, сравнительный анализ экспериментальных и теоретических результатов для трис(4-метилфенил)фосфина и его халькогенидов с аналогичными для трис(3-метилфенил)фосфинов показал, что их конформационное поведение в растворе существенно различается. Независимо от присутствия и природы атома халькогена в молекуле, именно наличие метильных групп в третьем положении фенильных колец обеспечивает большее разнообразие предпочтительных ротамеров за счет расположения метилрадикалов относительно группы  $\text{P=X}$  ( $\text{X} = \text{NЭП}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ): трис(3-метилфенил)фосфин **5** и его халькогениды **6-8** в растворе существуют в виде конформационного равновесия четырёх форм, в которых заместители *gauche* ориентированы относительно связи  $\text{P=X}$  ( $\text{X} = \text{NЭП}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ), тогда как для трис(4-метилфенил)фосфинов **1-4** предпочтительным является единственный конформер. Полученные результаты находятся в соответствии с известными данными о пространственном строении соединений трех- и четырехкоординированного фосфора с тремя арильными заместителями и двойными связями фосфор-халькоген (халькоген = кислород, сера, селен) [74-81, 100, 101].

### 1.3. Полярность и строение три(1-нафтил)- и три(2-нафтил)фосфинов и их халькогенидов

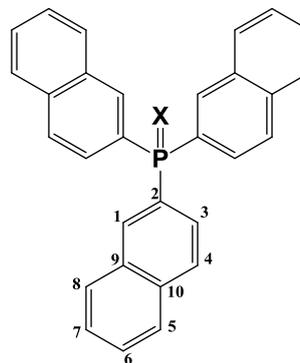
Фосфины, содержащие нафтильные заместители, и их халькогениды являются новыми перспективными лигандами – производными давно и активно используемых трифенилфосфиновых лигандов, и обладают такими особенностями, как большая стерическая затруднённость заместителей, увеличенная протяжённость цепи сопряжения и, следовательно, большая возможность делокализации заряда.

Мы впервые определили дипольные моменты три(1-нафтил)фосфина **9**, три(1-нафтил)фосфинооксида **10**, три(1-нафтил)фосфинсульфида **11**, три(1-нафтил)фосфинселенида **12**, три(2-нафтил)фосфина **13**, три(2-нафтил)фосфинооксида **14**, три(2-нафтил)фосфинсульфида **15** и три(2-нафтил)фосфинселенида **16** в растворах бензола, 1,4-диоксана или тетрахлорметана с помощью второго метода Дебая (табл. 5).

Пространственное строение соединений **9-16** в растворе исследовано методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p) [102].



X = NЭП **9**, O **10**, S **11**, Se **12**



X = NЭП **13**, O **14**, S **15**, Se **16**

Таблица 5 – Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений **9-16**

№	Растворитель	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор.}, \text{см}^3$	$\mu, \text{Д}$
<b>9</b>	Тетрахлорметан	2.527	1.321	50.104	1.56
<b>10</b>	Диоксан	6.639	0.738	413.420	4.47
<b>11</b>	Бензол	6.883	0.490	534.000	5.08
	Диоксан	7.515	0.774	411.690	4.46
<b>12</b>	Бензол	5.074	0.386	433.119	4.58
	Диоксан	6.871	0.547	510.105	4.97
<b>13</b>	Бензол	1.027	0.616	31.326	1.23
<b>14</b>	Бензол	6.549	0.490	487.830	4.86
	Диоксан	8.433	0.730	538.335	5.10
<b>15</b>	Бензол	4.738	0.671	339.324	4.05
	Диоксан	6.063	1.033	360.610	4.18
<b>16</b>	Бензол	7.308	0.593	620.295	5.48
	Диоксан	10.485	0.709	789.581	6.18

Полярность фосфинов **9** и **13** невелика, что характерно для соединений трёхкоординированного фосфора со связями P–C, тогда как полярность фосфинхалькогенидов **10-12** и **14-16** достаточно высока и соответствует диапазону

значений для соединений четырёхкоординированного фосфора с двойными связями фосфор-халькоген (P=O, P=S, P=Se) [94].

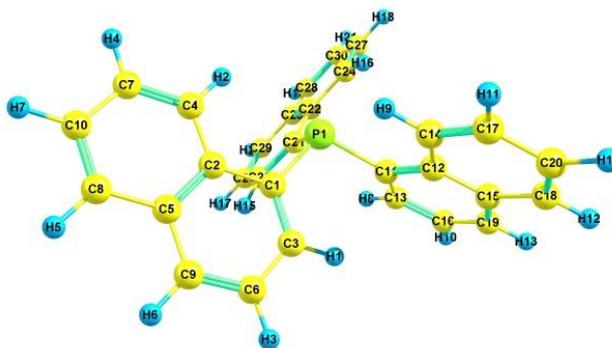
Для определения тонких особенностей строения соединений **9-16** мы осуществили их экспериментальный и теоретический конформационный анализ. С помощью квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности B3PW91/6-311++G(df,p) для каждого из соединений **9-16** были найдены предпочтительные конформеры, рассчитаны их относительные энергии и теоретические дипольные моменты (табл. 6, 7).

Таблица 6 – Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные дипольные моменты, процентное содержание и некоторые геометрические параметры предпочтительных конформеров соединений **1-4**

Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	<i>n</i> , %	X···H2, Å	X···H9 (H8*), Å	X···H16, Å
<b>9a</b>	0.0	0.0	1.06	1.34	100.0			
<b>10a</b>	0.0	0.0	3.56	4.28	97.2	2.322	2.323	2.322
<b>10б</b>	7.3	8.8	3.86	4.06	2.8	2.368	2.325*	
<b>11a</b>	0.0	0.0	4.23	4.63	74.6	2.708	2.707	2.707
<b>11б</b>	1.5	2.7	4.61	4.46	25.4	2.773	2.567*	2.862
<b>12a</b>	0.0	0.0	4.40	4.66	60.7	2.798	2.799	2.800
<b>12б</b>	0.4	1.1	4.81	4.51	39.3	2.867	2.641*	2.951

Вычисленные значения дипольных моментов конформеров получены на основе геометрических данных из результатов квантово-химических расчётов, и моментов связей и групп, рассчитанных из экспериментальных данных:  $m(\text{P}=\text{O})$  2.94 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$  [94];  $m(\text{P}=\text{S})$  3.29 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$  [94];  $m(\text{P}=\text{Se})$  3.34 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$  [96];  $m(\text{C}_{\text{sp}2}\rightarrow\text{P})$  0.39 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  [94];  $m(\text{H}\rightarrow\text{C}_{\text{sp}2})$  0.70 Д [98]. Возникновение конформеров обусловлено внутренним вращением молекул относительно связей P–C<sub>sp2</sub>(арил), приводящем к различному расположению нафтильных радикалов относительно группы P=X (X = НЭП, O, S, Se). Процентное содержание конформеров в равновесной смеси было оценено на основе энергий Гиббса, полученных квантово-химическими расчётами.

Согласно теоретическим расчётам для три(1-нафтил)фосфина **9** найден единственный предпочтительный конформер **9a** (табл. 6), в котором атом фосфора пирамидален, нафтильные заместители расположены подобно *пропеллеру* и *гош,гош,гош*-ориентированы относительно оси фосфор–НЭП (рис. 9). Двугранные углы между осью Р–НЭП и связями  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  одинаковы и составляют  $42^\circ$ . Полученные данные согласуются с литературными сведениями о строении молекулы фосфина **9** в кристалле [82, 83].



9a

Рисунок 9 – Предпочтительный конформер соединения **9** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Для соединения **9** зарегистрированы ИК спектры в кристаллическом состоянии и в растворе хлороформа. При переходе от жидкого образца к твёрдому не происходит «вымораживания» полос поглощения, что свидетельствует о реализации в растворе только одного конформера.

Введение фосфорильной группы в фосфиноксид **10** приводит к увеличению количества предпочтительных конформеров до двух (табл. 6), в которых атом фосфора пирамидален, нафтильные заместители имеют *пропеллерное* расположение (рис. 10). Конформеры **10a** и **10б** отличаются пространственной ориентацией заместителей: в симметричной форме **10a**, обладающей нулевой относительной энергией, нафтильные заместители *гош*-ориентированы относительно связи P=O (двугранные углы O1=P1–C1–C2, O1=P1–C11–C12 и O1=P1–C21–C22 имеют одинаковые значения  $44^\circ$ ). В менее выгодном конформере **10б** наблюдается разворот одного из нафтильных радикалов в противоположную сторону от группы P=O, и заместители у атома фосфора (а именно связи  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  нафтильных радикалов) имеют *гош,транс,гош*-ориентацию относительно связи P=O (двугранные углы O1=P1–C1–C2  $47^\circ$ , O1=P1–C11–C12  $165.5^\circ$  и O1=P1–C21–C22  $55^\circ$ ).

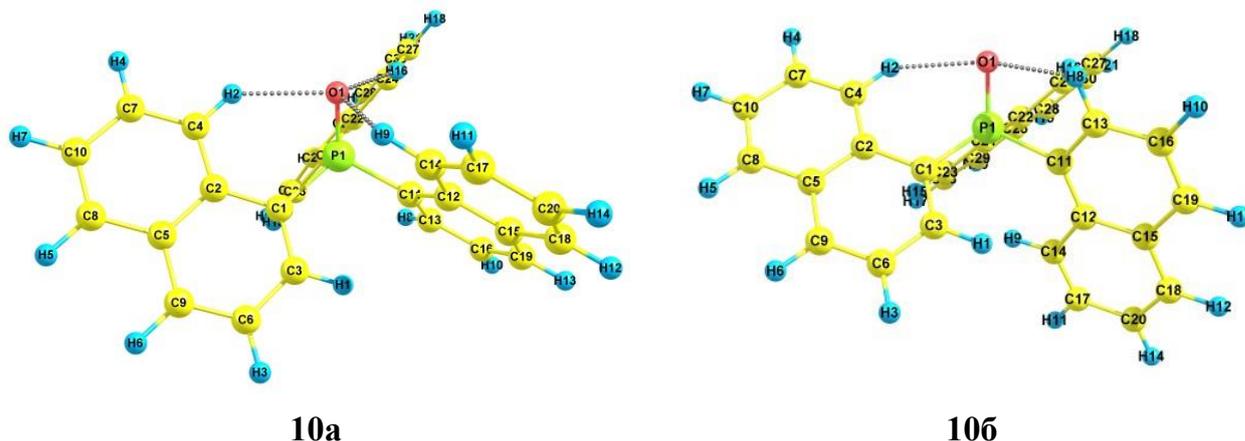


Рисунок 10 – Предпочтительные конформеры соединения **10** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Расстояния между одним из атомов водорода каждого нафтильного заместителя и атомом кислорода фосфорильной группы в ротамерах **10a** и **10b** свидетельствуют о возможном возникновении слабых внутримолекулярных взаимодействий  $C_{sp^2}-H \cdots O=P$  (табл. 6). Конформер **10a** соответствует структуре три(1-нафтил)фосфиноксида в кристалле [84], по данным РСА значения двугранных углов  $O=P-C_{sp^2}-C_{sp^2}$  составляют  $42^\circ$ ,  $43^\circ$  и  $47^\circ$ , расстояния  $C_{sp^2}-H \cdots O=P$  равны 2.45-2.46 Å.

В ИК спектрах образцов три(1-нафтил)фосфиноксида **10** в кристалле и растворе в хлористом метиле количество полос поэтому в экспериментальных ИК спектрах соединения **10** признаков конформационной неоднородности не наблюдается.

Анализ экспериментальных и теоретических данных для фосфиноксида **10** свидетельствует о практическом ананкомерном равновесии с преобладанием конформера **10a**.

Замена фосфорильной группы на тиофосфорильную в соединении **11** не приводит к изменению количества предпочтительных конформеров. Согласно квантово-химическим расчётам, для фосфинсульфида **11** существуют два предпочтительных конформера (табл. 6), характеризующихся пирамидальным строением атома фосфора и *пропеллерным* расположением заместителей относительно связи  $P=S$  (рис. 11). В симметричном конформере **11a** с нулевой относительной энергией нафтильные заместители *gosh, gosh, gosh*-ориентированы относительно связи  $P=S$  (двугранные углы  $S1=P1-C1-C2$ ,  $S1=P1-C11-C12$  и  $S1=P1-C21-C22$  имеют одинаковые значения  $50^\circ$ ). Так же, как и в случае фосфиноксида **10** формы **11a** и **11b** отличаются расположением

одного нафтильного радикала, конденсированное кольцо которого развёрнуто в противоположную сторону от связи P=S. В конформере **11b** связи  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  *гош,транс,гош*-ориентированы относительно группы P=S (двугранные углы  $S1=P1-C1-C2$   $54^\circ$ ,  $S1=P1-C11-C12$   $168^\circ$  и  $S1=P1-C21-C22$   $61^\circ$ ). Расстояния между одним из атомов водорода каждого нафтильного фрагмента и атомом серы тиофосфорильной группы (табл. 6) свидетельствуют о возможном возникновении слабых внутримолекулярных Н-контактов.

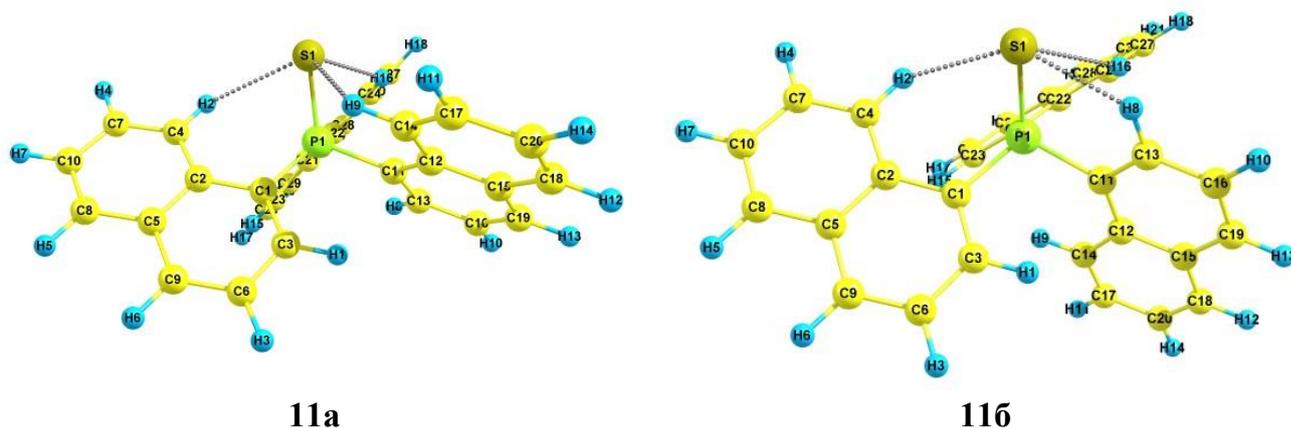


Рисунок 11 – Предпочтительные конформеры соединения **11** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Согласно теоретическим расчётам для три(1-нафтил)фосфинселенида **12** также найдены два предпочтительных конформера, отличающихся ориентацией нафтильных заместителей (табл. 6, рис. 12). Как и в случае фосфиноксида **10** и фосфинсульфида **11**, в конформере **12a** с нулевой относительной энергией реализуется *гош,гош,гош*-ориентация нафтильных групп относительно связи P=Se (двугранные углы  $Se1=P1-C1-C2$ ,  $Se1=P1-C11-C12$  и  $Se1=P1-C21-C22$  имеют одинаковые значения  $50^\circ$ ). Изменение ориентации одного из заместителей, проявляющееся в повороте второго кольца нафтильного фрагмента в противоположную сторону от селенофосфорильной группы, приводит к увеличению энергии **12b**, связи  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  *гош,транс,гош*-ориентированы относительно группы P=Se (двугранные углы  $Se1=P1-C1-C2$   $55^\circ$ ,  $Se1=P1-C11-C12$   $169^\circ$  и  $Se1=P1-C21-C22$   $62^\circ$ ). Следует отметить, что в конформерах **12a** и **12b** возможно возникновение контактов между одним из атомов водорода каждого из нафтильных заместителей и атомом селена группы P=Se (табл. 6). Подобные внутримолекулярные взаимодействия C–H $\cdots$ Se наблюдались, например, в кристаллах трис(4-метилфенил)-фосфинселенида [79], а также в молекулах S-этил дифенэтилфосфиноселениоата [103].

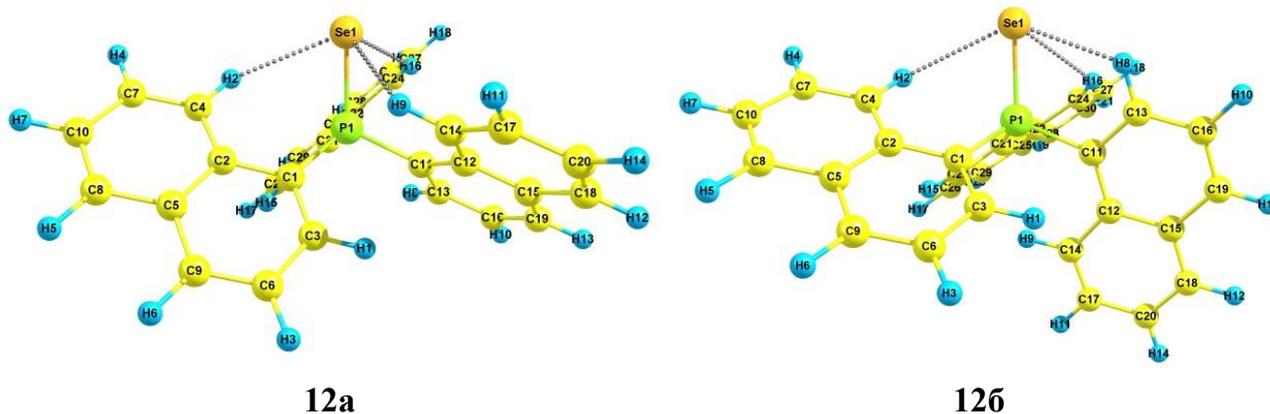


Рисунок 12 – Предпочтительные конформеры **12** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Изменение положения замещения нафтильных радикалов у атома фосфора могло повлиять на конформационное поведение три(2-нафтил)фосфинов **13-16** по сравнению с три(1-нафтил)фосфинами **9-12**, поэтому был проведён сопоставительный анализ данных для этих соединений.

Таблица 7 – Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные дипольные моменты и процентное содержание предпочтительных конформеров соединений **13-16**

Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$n$ , %
<b>13a</b>	0.0	0.0	1.65	1.28	39.4
<b>13б</b>	1.1	0.8	1.52	1.32	28.1
<b>13в</b>	2.5	2.1	1.42	1.35	17.0
<b>13г</b>	5.0	2.3	1.35	1.31	15.5
<b>14a</b>	0.0	0.0	4.87	4.05	43.7
<b>14б</b>	0.2	1.2	4.48	4.09	26.5
<b>14в</b>	0.6	1.9	4.07	4.12	20.1
<b>14г</b>	2.1	3.7	3.67	4.14	9.8
<b>15a</b>	0.0	0.0	5.54	4.56	41.3
<b>15б</b>	0.6	0.7	5.12	4.55	31.4
<b>15в</b>	1.8	2.2	4.76	4.54	16.9
<b>15г</b>	4.4	3.4	4.51	4.55	10.4
<b>16a</b>	0.0	0.0	5.71	4.61	38.5
<b>16б</b>	0.7	0.2	5.29	4.62	36.2
<b>16в</b>	2.0	2.2	4.93	4.60	15.9
<b>16г</b>	5.0	3.5	4.70	4.61	9.4

Для три(2-нафтил)фосфина **13** с помощью квантово-химических расчётов найдены четыре энергетически предпочтительных конформера **13а-13г** (табл. 7, рис. 13), в которых атом фосфора пирамидален, а нафтильные заместители расположены в виде *пропеллера*. В отличие от конформера три(1-нафтил)фосфина **9** с нулевой относительной энергией, в симметричном конформере **13а** *гош,гош,гош*-ориентированные нафтильные заместители развёрнуты в противоположную от НЭП сторону (двугранные углы между осью Р–НЭП и связями  $C_{sp2}-C_{sp2}$  одинаковы и равны  $-42^\circ$ ). В конформере **13б** два заместителя сохраняют *гош*-расположение, а третий *цис*-ориентирован относительно НЭП (двугранные углы НЭП–Р–С10–С6  $-45^\circ$ , НЭП–Р–С11–С13  $-48^\circ$  и НЭП–Р–С21–С22  $-28^\circ$ ). В конформере **13в** нафтильные заместители ориентированы *гош,гош,гош* (двугранные углы между осью Р–НЭП и связями  $C_{sp2}-C_{sp2}$  равны  $34^\circ$ ,  $30^\circ$  и  $54^\circ$ ). В симметричном конформере **13г** заместители *гош,гош,гош*-ориентированы относительно НЭП (двугранные углы между осью Р–НЭП и связями  $C_{sp2}-C_{sp2}$  одинаковы и составляют  $39^\circ$ ).

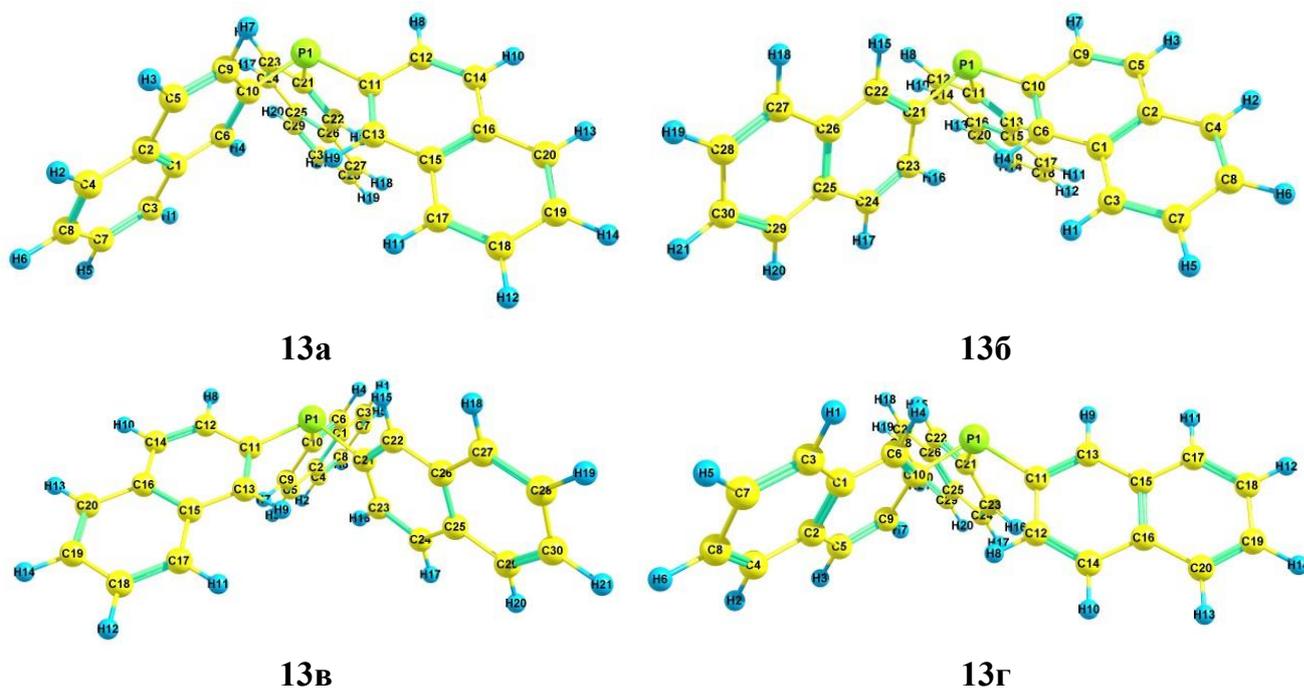


Рисунок 13 – Предпочтительные конформеры соединения **13** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

При введении фосфорильной группы в соединение **14** количество предпочтительных конформеров не меняется: согласно теоретическим расчётам найдены четыре конформера **14а-14г** (табл. 7, рис. 14), в которых атом фосфора пирамидален, 2-нафтильные заместители расположены в виде *пропеллера*. В

конформере **14a** нафтильные заместители *gosh, gosh, gosh*-ориентированы относительно связи P=O (двугранные углы O=P–C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp2</sub> составляют -35°). Для формы **14b** наблюдается *gosh, gosh, цис*-расположение заместителей относительно фосфорильной связи (двугранные углы O1=P1–C10–C6 33°, O1=P1–C11–C13 50° и O1=P1–C21–C22 18°). В конформере **14в** реализуется *цис, цис, gosh*-ориентация заместителей относительно связи P=O (двугранные углы O1=P1–C10–C6 -20°, O1=P1–C11–C13 -13° и O1=P1–C21–C22 -62°), а в конформере **14г** все три заместителя *цис*-ориентированы относительно связи P=O (двугранные углы между связями P=O и C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp2</sub> имеют одинаковые значения 26°). Значения теоретического дипольного момента конформера **14a**, имеющего нулевую относительную энергию, и экспериментального момента фосфиноксида **14**, определенного в бензоле, практически равны (табл. 5, 7).

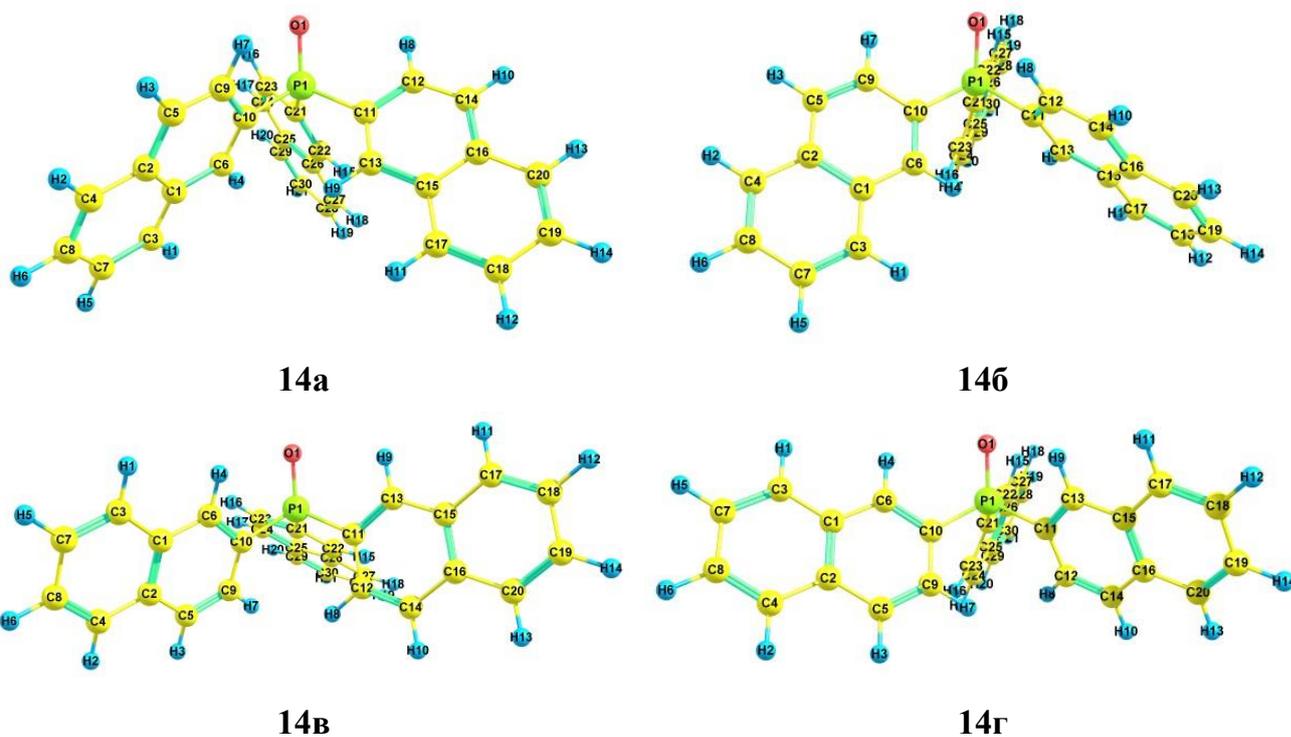


Рисунок 14 – Предпочтительные конформеры соединения **14** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Согласно квантово-химическим расчётам для фосфинсульфида **15** найдено четыре энергетически предпочтительных конформера **15a-15г** (табл. 7), по строению аналогичных конформерам фосфиноксида **14**. Для всех форм наблюдается пирамидальное строение и *пропеллерная* ориентация нафтильных групп относительно

связи P=S (рис. 15). Симметричный конформер **15а** с нулевой относительной энергией характеризуется *гош,гош,гош*-ориентацией заместителей по отношению к связи P=S (двугранные углы  $S=P-C_{sp^2}-C_{sp^2}$  равны  $-40^\circ$ ), при этом конденсированные кольца направлены в противоположную сторону от тиофосфорильной группы. В форме **15б** нафтильные радикалы расположены *гош,гош,цис* относительно связи P=S (двугранные углы  $S1=P1-C10-C9$   $40^\circ$ ,  $S1=P1-C11-C12$   $51^\circ$  и  $S1=P1-C21-C22$   $22^\circ$ ), а в конформере **15в** – *цис,гош,цис* (двугранные углы  $S1=P1-C10-C6$   $28^\circ$ ,  $S1=P1-C11-C12$   $57^\circ$  и  $S1=P1-C21-C22$   $21^\circ$ ). Конформер **15г** с наибольшей энергией характеризуется *гош,гош,гош*-расположением нафтильных заместителей относительно связи P=S (двугранные углы  $S=P-C_{sp^2}-C_{sp^2}$  одинаковы и равны  $33^\circ$ ).

В конформерах **15б**, **15в** и **15г** возможны слабые внутримолекулярные взаимодействия между одним из атомов водорода одной или нескольких нафтильных групп и атомом серы (**15б**:  $S \cdots H15$  2.820 Å; **15в**:  $S \cdots H4$  2.875 Å,  $S \cdots H15$  2.800 Å; **15г**:  $S \cdots H4$  2.918 Å,  $S \cdots H9$  2.920 Å и  $S \cdots H15$  2.918 Å).

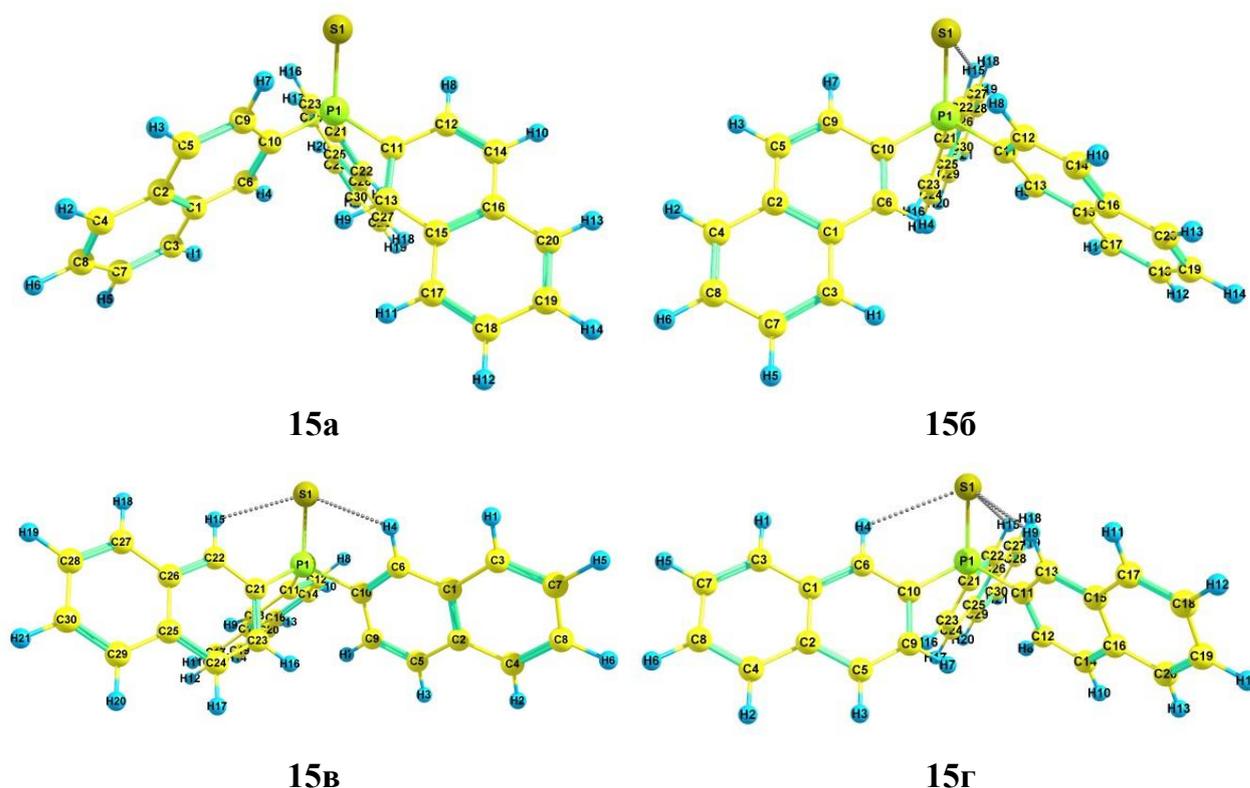


Рисунок 15 – Предпочтительные конформеры соединения **15** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

При сравнении ИК спектров три(2-нафтил)фосфинсульфида **15** в кристалле и растворе в хлористом метиле обнаружены признаки конформационного равновесия: количество полос поглощения увеличивается при переходе от твёрдого состояния к раствору (рис. 16). В спектре раствора соединения **15** проявляются три полосы 803, 821 и 833  $\text{см}^{-1}$  (неплоские деформационные колебания связей С–Н в 1,3,4-замещённых ароматических системах), тогда как в спектре кристалла – только одна полоса при 817  $\text{см}^{-1}$ . В теоретических спектрах конформеров **15а-15г** наблюдаются соответствующие колебания в интервале 834-839  $\text{см}^{-1}$ . Экспериментальные и смоделированные частоты валентных колебаний группы P=S близки и составляют 682  $\text{см}^{-1}$  (в кристалле), 702  $\text{см}^{-1}$  (**15а**), 694  $\text{см}^{-1}$  (**15б**), 701  $\text{см}^{-1}$  (**15в**) и 698  $\text{см}^{-1}$  (**15г**).

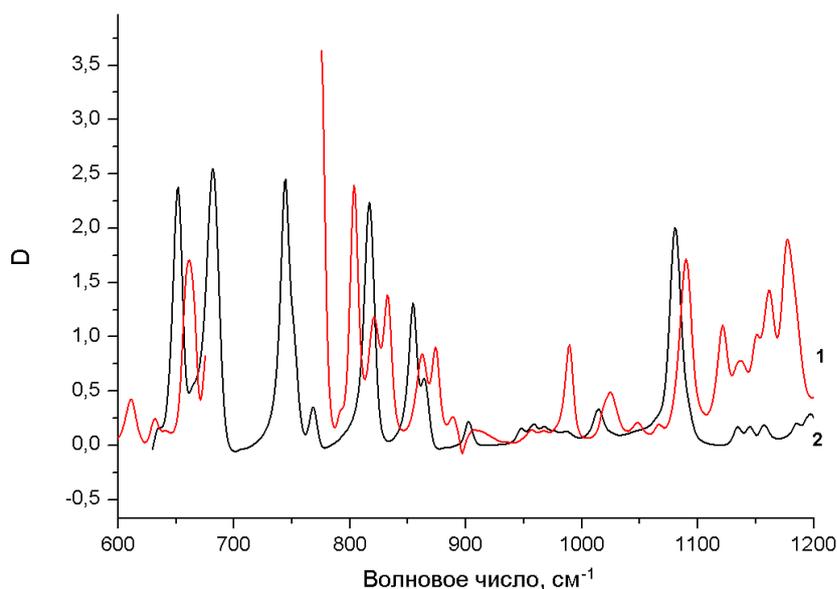


Рисунок 16 – ИК спектры три(2-нафтил)фосфинсульфида **15** в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1) и в кристалле (2)

Для фосфинселенида **16**, как и для фосфинооксида **14** и фосфинсульфида **15**, предпочтительными являются четыре конформера **16а-16г** (табл. 7, рис. 17), в которых атом фосфора пирамидален, нафтильные заместители расположены подобно *пропеллеру* относительно связи P=Se. В конформере **16а** с нулевой относительной энергией реализуется *гош,гош,гош*-ориентация заместителей (значения двугранные углы между связями P=Se и  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-C}_{\text{sp}2}$  совпадают и равны  $-40^\circ$ ). В конформере **16б** заместители ориентированы *гош,гош,цис* (двугранные углы:  $\text{Se1=P1-C10-C9}$   $42^\circ$ ,  $\text{Se1=P1-C11-C12}$   $51^\circ$  и  $\text{Se1=P1-C21-C22}$   $22^\circ$ ), в форме **16в** – *цис,цис,гош*-относительно связи P=Se

(двугранные углы:  $\text{Se1}=\text{P1}-\text{C10}-\text{C6}$   $-29^\circ$ ,  $\text{Se1}=\text{P1}-\text{C11}-\text{C13}$   $-20^\circ$  и  $\text{Se1}=\text{P1}-\text{C21}-\text{C23}$   $-58^\circ$ ). В симметричном конформере **16г** все три заместителя ориентированы *gosh* относительно связи  $\text{P}=\text{Se}$  (двугранные углы  $\text{Se}=\text{P}-\text{C}_{\text{sp}2}-\text{C}_{\text{sp}2}$  равны  $34^\circ$ ).

Во всех конформерах фосфинселенида **16** возможно образование слабых внутримолекулярных контактов между ближайшим к  $\text{P}=\text{Se}$  атомом водорода нафтильной группы и атомом селена (**16а**:  $\text{Se}\cdots\text{H7}$   $3.085 \text{ \AA}$ ,  $\text{Se}\cdots\text{H8}$   $3.084 \text{ \AA}$ ,  $\text{Se}\cdots\text{H16}$   $3.082 \text{ \AA}$ ; **16б**:  $\text{Se}\cdots\text{H15}$   $2.894 \text{ \AA}$ ,  $\text{Se}\cdots\text{H7}$   $3.101 \text{ \AA}$ ; **16в**:  $\text{Se}\cdots\text{H4}$   $2.952 \text{ \AA}$ ,  $\text{Se}\cdots\text{H9}$   $2.867 \text{ \AA}$ ; **16г**:  $\text{Se}\cdots\text{H4}$   $2.996 \text{ \AA}$ ,  $\text{Se}\cdots\text{H9}$   $2.997 \text{ \AA}$ ,  $\text{Se}\cdots\text{H15}$   $2.992 \text{ \AA}$ ).

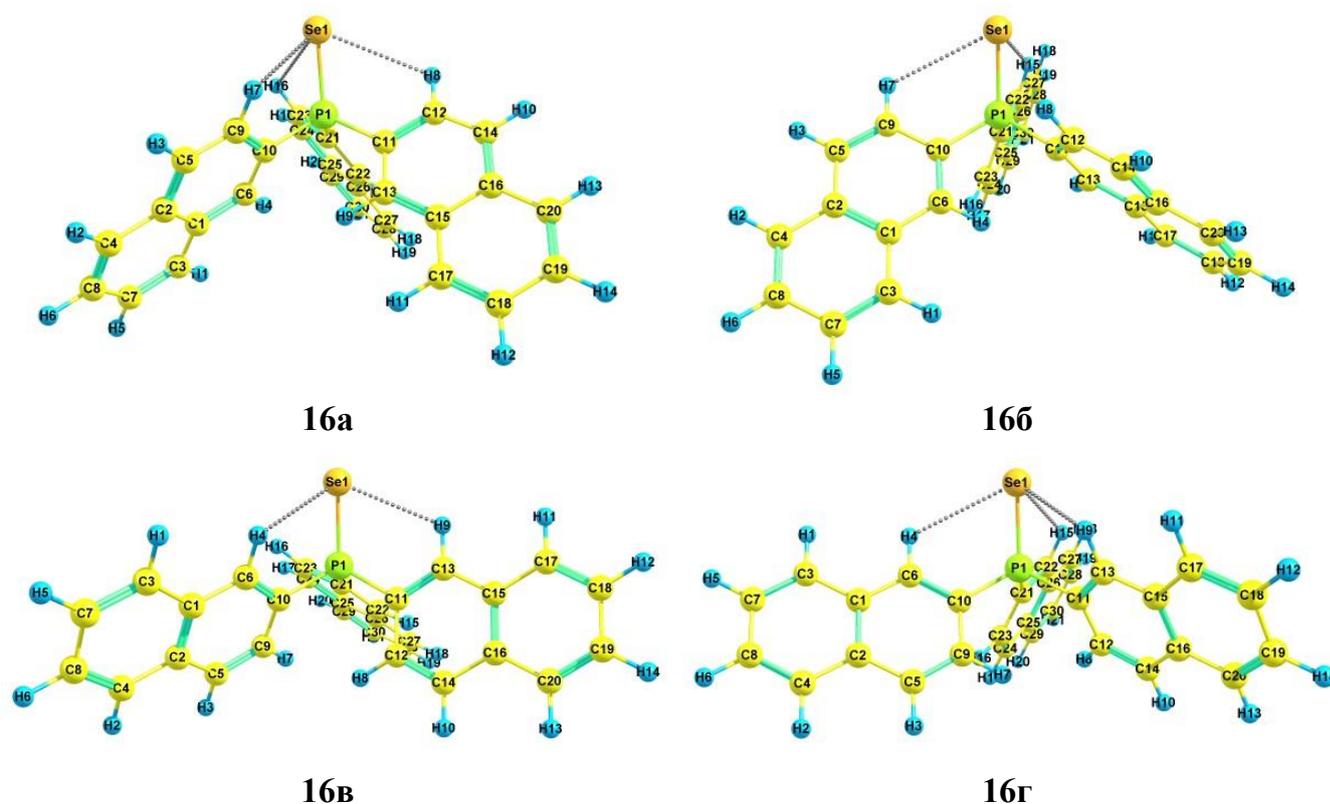


Рисунок 17 – Предпочтительные конформеры соединения **16** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Сопоставление величин экспериментальных и вычисленных согласно векторно-аддитивной схеме дипольных моментов и результатов теоретических расчётов позволило нам сделать ряд выводов. Экспериментальные и теоретические дипольные моменты соединений **9-16** находятся в хорошем согласии. В растворе три(1-нафтил)фосфин **9** существует в виде единственного конформера с *gosh, gosh, gosh*-ориентированными заместителями относительно НЭП атома фосфора, а три(1-нафтил)замещённые фосфинхалькогениды **10-12** – в виде равновесия двух конформеров,

имеющих *гoш*- или *цис*-ориентацию заместителей у атома фосфора относительно группы P=X (X = O, S, Se). В молекулах соединений **10-12** возможны слабые внутримолекулярные взаимодействия между атомом водорода каждого нафтильного заместителя и атомом кислорода, серы или селена соответствующих групп. В растворе для три(2-нафтил)замещённых фосфина **13** и его халькогенидов **14-16** реализуется равновесие четырёх конформеров, нафтильные заместители в которых *гoш*- или *цис*-ориентированы по отношению к связи P=X (X = НЭП, O, S, Se). В молекулах соединений **15** и **16** возможно возникновение внутримолекулярных контактов между атомами водорода заместителей и атомом серы или селена.

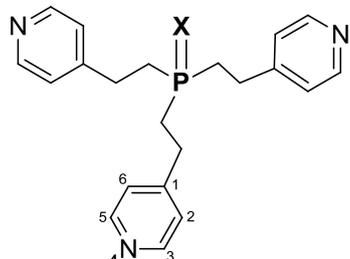
Полученные результаты находятся в согласии с известными данными о строении в кристаллическом состоянии три(1-нафтил)фосфина [82, 83] и его оксида [84].

Таким образом, сравнительный анализ экспериментальных и теоретических результатов для фосфинов и фосфинхалькогенидов **9-16** показал, что положение замещения нафтильных радикалов у атома фосфора влияет на их конформационное поведение: в растворе для соединений с 1-нафтильными заместителями реализуется меньшее количество предпочтительных конформеров, чем в случае 2-нафтилзамещённых, что можно объяснить относительно меньшей свободой вращения 1-нафтильных заместителей. В наиболее предпочтительных конформерах ( $\Delta E = 0.0$  кДж/моль) соединений **13-16** конденсированные кольца 2-нафтильных заместителей развернуты в противоположную сторону от группы P=X (X = НЭП, O, S, Se) в отличие от три(1-нафтил)замещённых фосфина и его халькогенидов **9-12**.

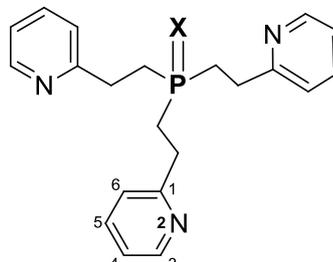
#### **1.4. Полярность и конформационный анализ фосфинов с тремя 2-(4-пиридил)-этильными и 2-(2-пиридил)этильными заместителями и их халькогенидов**

Хотя фосфины и их халькогениды, содержащие пиридилные заместители, известны длительное время, в последнее десятилетие возникла новая волна интереса к таким соединениям, который обусловлен возможностью их использования в качестве полидентатных лигандов с разными координационными центрами: «мягкий» фосфор и «жесткий» азот, а наличие и различная длина алкильных линкеров между пиридилными кольцами и фосфором позволяют варьировать структуру комплексов. В связи с повышенным вниманием к данным соединениям, и учитывая, что в литературе

описано строение лишь единичных представителей, мы исследовали строение фосфинов с тремя 2-(4-пиридил)этильными и 2-(2-пиридил)этильными заместителями и их халькогенидов в растворе методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p), включая CPCM модель.



X = HЭП **17**, O **18**, S **19**, Se **20**



X = HЭП **21**, O **22**, S **23**, Se **24**

Экспериментальные дипольные моменты трис[2-(4-пиридил)этил]фосфина **17**, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксида **18**, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфинсульфида **19**, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфинселенида **20**, трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина **21**, трис[2-(2-пиридил)этил]фосфинсульфида **23** и трис[2-(2-пиридил)этил]фосфинселенида **24** определены впервые в растворах хлороформа, для соединения **21** также в диоксане, а для соединения **24** – в тетрахлорметане (табл. 8).

Таблица 8 – Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений **17-21**, **23**, **24**

Соединение	Растворитель	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор.}, \text{см}^3$	$\mu, \text{Д}$
<b>17</b>	Хлороформ	27.269	0.787	390.447	4.35
<b>18</b>	Хлороформ	12.965	0.575	182.542	2.97
<b>19</b>	Хлороформ	29.451	0.723	470.764	4.77
<b>20</b>	Хлороформ	14.580	0.795	235.654	3.38
<b>21</b>	Хлороформ	56.453	0.543	850.878	6.42
	Диоксан	4.348	0.429	224.203	3.29
<b>23</b>	Хлороформ	41.956	0.606	681.889	5.74
<b>24</b>	Хлороформ	36.222	0.646	654.633	5.63
	Тетрахлорметан	7.648	0.792	330.722	4.00

Экспериментальная полярность соединений **18-20**, **23** и **24** достаточно высока, что хорошо согласуется с известными данными о полярности соединений четырёхкоординированного фосфора с кратными связями фосфор-халькоген [94]. Слишком высокие дипольные моменты трис[2-(4-пиридил)этил]фосфина **17** (4.36 Д) и трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина **21** (6.42 Д) обусловлены вкладом полярных связей С–N в пиридинных кольцах и их расположением относительно связей Р–С. Такое же отклонение наблюдалось и для трис(2-пиридил)фосфина [92]. Кроме того, высокие значения полярности соединений **17-21**, **23** и **24** в растворах хлороформа, по-видимому, обусловлены наличием межмолекулярных взаимодействий между атомами азота пиридиновых колец и атомами водорода молекул растворителя.

Теоретический конформационный анализ фосфинов **17**, **21** и их халькогенидов **18-20**, **22-24** осуществлен методом DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p). Для всех соединений были найдены энергетически предпочтительные конформеры, рассчитаны их относительные энергии и теоретические дипольные моменты, а также вычислены дипольные моменты по векторно-аддитивной схеме (табл. 9 и 11) с использованием геометрии конформеров из результатов расчётов и дипольных моментов связей и групп:  $m(\text{P}=\text{O})$  3.40 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{Et}_3\text{P}=\text{O}$  [94];  $m(\text{P}=\text{S})$  3.83 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{Et}_3\text{P}=\text{S}$  [94];  $m(\text{P}=\text{Se})$  4.00 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{Et}_3\text{P}=\text{Se}$  [94];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3}\rightarrow\text{P})$  0.82 Д [94];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3}\rightarrow\text{C}_{\text{sp}^2})$  0.75 Д [97];  $m(\text{H}\rightarrow\text{C}_{\text{sp}^2})$  0.70 Д [98];  $m(\text{пиридил})$  1.51 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  [97].

По данным теоретических расчётов для трис[2-(4-пиридил)этил]фосфина **17** было найдено шесть предпочтительных конформеров (табл. 9, рис. 18), в которых атом фосфора пирамидален, связи  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--}\text{C}_{\text{sp}^3}$  (этиленовые мостики) преимущественно *gаш*-ориентированы относительно оси Р–НЭП, а пиридинные кольца *gаш*-ориентированы относительно связей  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--}\text{C}_{\text{sp}^3}$  (табл. 10). Отличия между конформерами заключаются в строении и ориентации пиридилэтильных заместителей относительно НЭП (схема 1). Конформер **17а** с нулевой относительной энергией имеет симметричное строение, заместители у атома фосфора *gаш*-ориентированы относительно оси Р–НЭП, этиленовые мостики имеют зигзагообразную конфигурацию. Конформер **17б** отличается от **17а** строением одного из заместителей, конфигурация этиленового мостика в нём клешневидная. Асимметричный конформер **17в** имеет зигзагообразные этиленовые мостики, как **17а**. В конформерах **17г**, **17д** и **17е** одна из связей  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--}\text{C}_{\text{sp}^3}$  *транс*-ориентирована по отношению к оси Р–НЭП, при этом все этиленовые мостики имеют зигзагообразную конфигурацию.

Таблица 9 – Относительные энергии (кДж/моль), энергии Гиббса (кДж/моль), теоретические и вычисленные дипольные моменты ( $\mu$ ) и процентное содержание ( $n$ , %) предпочтительных конформеров соединений **17-20**

Конформер, ориентация заместителей		$\mu_{\text{выч}}$	Газовая фаза				Раствор (СРСМ модель)				Раствор (кластерная модель)
			$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	$n$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	$n$	$\mu_{\text{теор}}$
<b>17a</b>	AAA	2.98	0.0	0.0	2.30	59.5	0.0	0.0	3.04	68.6	3.31
<b>17б</b>	ABA	5.00	3.3	7.0	4.02	3.5	3.3	4.6	5.16	1.8	7.69
<b>17в</b>	AA*A*	2.36	4.0	3.9	2.28	12.1	3.7	6.2	2.97	5.7	3.40
<b>17г</b>	ACA	2.30	4.2	5.0	1.83	8.0	5.0	9.0	2.34	10.7	2.63
<b>17д</b>	AC*A*	2.19	4.7	5.2	1.78	7.2	3.3	5.6	2.25	7.1	2.79
<b>17е</b>	A*CA	2.50	7.5	4.6	1.91	9.3	6.6	6.1	2.45	6.0	2.91
<b>18a</b>	AAA	1.35	0.0	0.0	1.33	64.6	0.0	0.0	1.64	89.0	0.56
<b>18б</b>	ABA	5.47	1.1	4.6	4.27	10.2	4.7	12.4	5.49	0.6	6.50
<b>18в</b>	BBA	5.92	1.5	9.3	4.48	1.5	9.0	18.3	5.85	0.1	6.70
<b>18г</b>	AA*A*	1.76	4.2	4.7	1.55	9.7	4.1	9.5	1.82	1.9	1.81
<b>18д</b>	ACA	1.71	5.5	5.8	1.75	6.3	3.1	8.0	2.26	3.6	0.59
<b>18е</b>	AC*A*	1.87	5.6	5.5	1.87	7.2	2.7	7.2	2.44	4.9	1.52
<b>19a</b>	AAA	1.84	0.0	0.0	1.90	51.8	0.0	0.0	2.94	58.9	0.56
<b>19б</b>	ABA	5.46	2.5	4.8	4.28	7.6	4.6	6.9	5.89	3.7	6.84
<b>19в</b>	BBA	5.29	3.1	9.3	4.30	1.2	8.7	16.0	6.13	0.1	6.88
<b>19г</b>	AA*A*	2.89	4.2	1.9	2.12	23.7	4.4	4.2	3.02	10.6	0.82
<b>19д</b>	AC*A*	2.22	6.1	4.7	2.35	7.8	3.2	2.8	3.48	19.0	0.70
<b>19е</b>	ACA	2.10	6.2	4.7	2.25	7.7	3.5	5.2	3.40	7.3	0.49
<b>20a</b>	AAA	1.89	0.0	0.0	1.91	62.9	0.0	0.0	3.05	41.2	1.00
<b>20б</b>	ABA	5.48	2.6	6.6	4.27	4.4	4.6	6.0	5.96	3.6	6.96
<b>20в</b>	BBA	5.62	3.6	10.9	4.32	0.8	9.1	14.5	6.17	0.1	7.00
<b>20г</b>	AA*A*	2.35	3.9	2.6	2.15	21.8	3.7	0.2	3.13	37.6	0.98
<b>20д</b>	AC*A*	2.34	6.3	6.2	2.45	5.2	3.3	3.3	3.69	10.9	0.93
<b>20е</b>	ACA	2.22	6.4	6.3	2.35	4.9	3.7	4.6	3.63	6.5	0.22

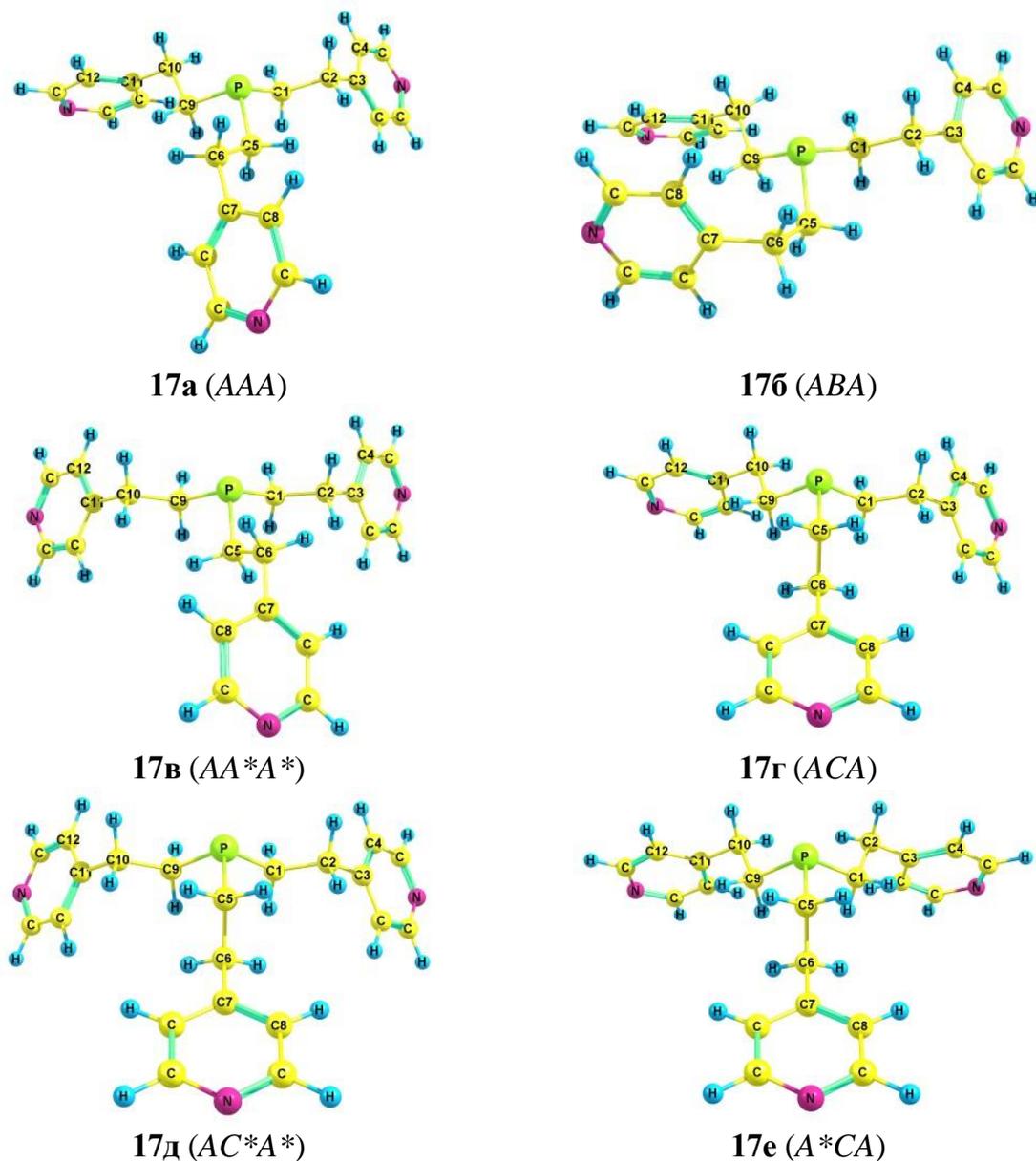


Рисунок 18 – Предпочтительные конформеры соединения **17** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

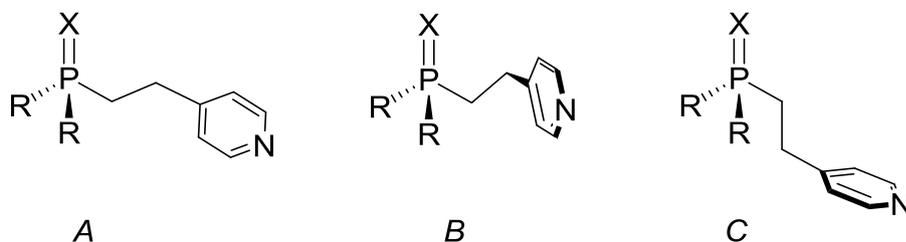


Схема 1 – Конформации заместителей в **17-20** (комбинации торсионных углов  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ;  $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\theta$  или  $\gamma$ ,  $\zeta$ ,  $\iota$  табл. 10): A – (sc,-ap,sc), B – (sc,sc,-ac), C – (ap,-ap,-sc); sc – синклиальная, ap – антиперипланарная, ac – антиклиальная

Таблица 10 – Некоторые торсионные углы (град.) для предпочтительных конформеров соединений **17-20** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) и модели СРСМ:  $\alpha$  X=P-C1-C2,  $\beta$  X=P-C5-C6,  $\gamma$  X=P-C9-C10,  $\delta$  P-C1-C2-C3,  $\varepsilon$  P-C5-C6-C7,  $\zeta$  P-C9-C10-C11,  $\eta$  C1-C2-C3=C4,  $\theta$  C5-C6-C7=C8,  $\iota$  C9-C10-C11=C12

	Конформация	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\Delta$	$\varepsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\theta$	$\iota$
<b>17а</b>	AAA				-178	-178	-178	89	89	89
<b>17б</b>	ABA				-179	66	-179	88	-105	89
<b>17в</b>	AA*A*				-175	178	179	89	-86	-89
<b>17г</b>	ACA				-175	-179	-178	87	-88	89
<b>17д</b>	AC*A*				-175	180	175	88	-89	-88
<b>17е</b>	A*CA				175	180	-175	-88	-89	88
<b>18а</b>	AAA	49	50	50	-176	-176	-176	88	89	88
<b>18б</b>	ABA	46	37	49	-177	73	-178	88	-114	89
<b>18в</b>	BBA	36	37	47	74	74	-179	-111	-114	89
<b>18г</b>	AA*A*	58	-34	-48	-173	174	178	88	-87	-89
<b>18д</b>	ACA	54	179	49	-175	-179	-176	88	-90	88
<b>18е</b>	AC*A*	56	180	-56	-174	180	174	87	-89	-87
<b>19а</b>	AAA	57	57	57	-174	-174	-174	84	85	85
<b>19б</b>	ABA	51	42	53	-176	73	-177	83	-116	86
<b>19в</b>	BBA	40	41	49	74	74	-178	-114	-116	86
<b>19г</b>	AA*A*	39	-59	-59	-174	171	174	83	-84	-85
<b>19д</b>	AC*A*	58	180	-58	-174	180	174	84	-89	-84
<b>19е</b>	ACA	58	180	54	-174	180	-174	85	-91	84
<b>20а</b>	AAA	56	56	56	-175	-175	-175	85	85	85
<b>20б</b>	ABA	51	43	53	-176	74	-177	86	-116	86
<b>20в</b>	BBA	42	42	50	75	74	-178	-115	-117	87
<b>20г</b>	AA*A*	56	-42	-52	-172	173	176	85	-84	-86
<b>20д</b>	AC*A*	58	180	-58	-174	180	174	84	-89	-84
<b>20е</b>	ACA	58	180	53	-175	180	-175	85	-90	84

\* Зеркальная конформация.

Увеличение координации атома фосфора не приводит к изменению количества энергетически предпочтительных конформеров. Для фосфиноксида **18** найдено шесть предпочтительных конформеров (табл. 9, рис. 19).

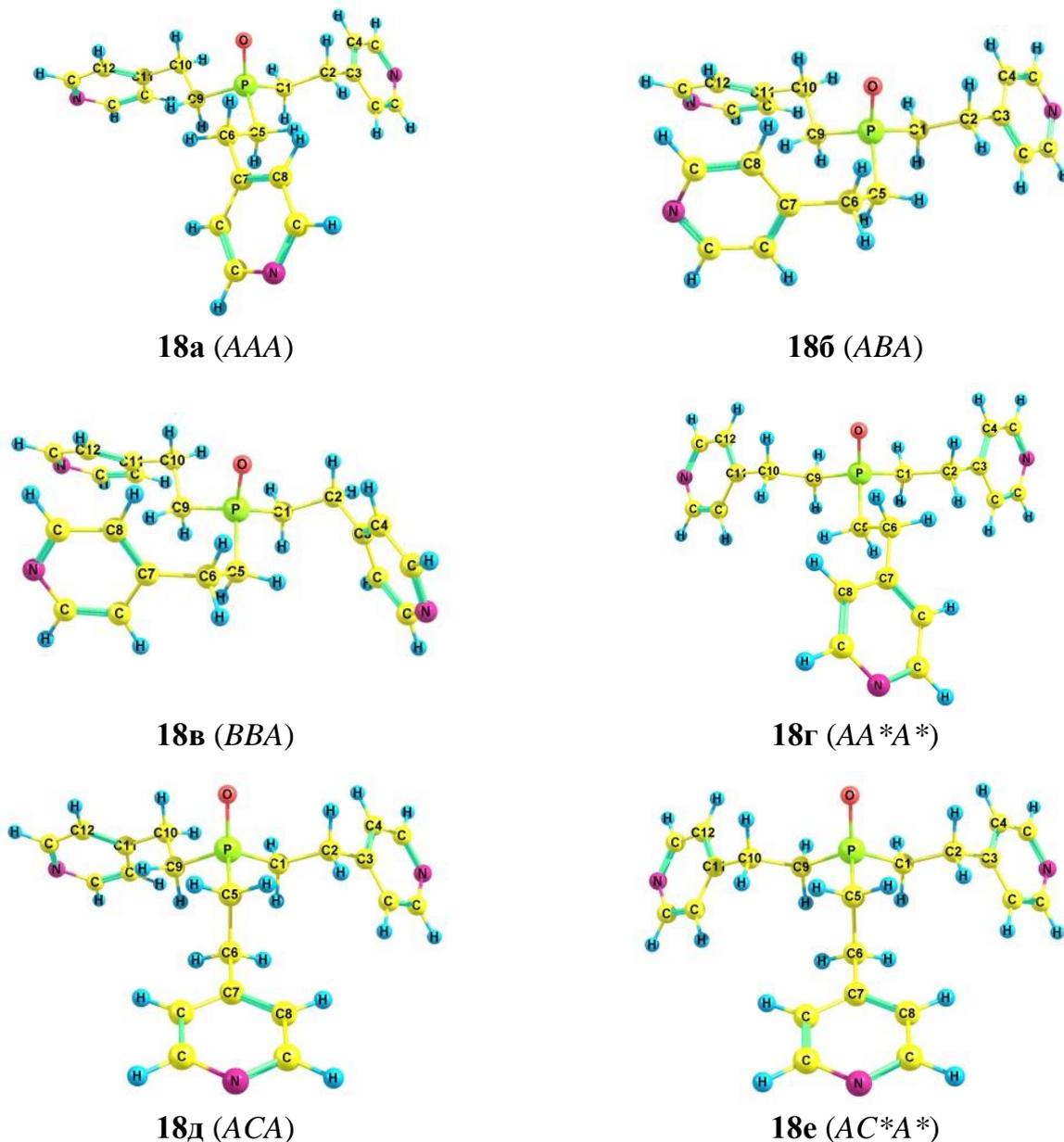


Рисунок 19 – Предпочтительные конформеры соединения **18** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

В конформерах **18a-18e** атом фосфора пирамидален, связи  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  имеют главным образом *gosh*-ориентацию по отношению к фосфорильной группе, пиридинские заместители *gosh*-ориентированы относительно этиленовых мостиков (табл. 10). Симметричный конформер **18a** с нулевой относительной энергией характеризуется

зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков. Подчеркнем, что строение конформера **18a** соответствует геометрии, полученной для трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксида методом РСА [85]. В **18б** у одного заместителя конфигурация этиленового мостика становится клешневидной, в **18в** – у двух. Конформер **18г** подобен по строению **18a**, но один из пиридилэтильных заместителей зеркально отображён. Ротамеры **18д** и **18е** отличается от **18a** *транс*-ориентацией одного из заместителей.

Для фосфинсульфида **19** было найдено шесть предпочтительных конформеров (рис. П1), которые имеют следующие общие характеристики: пирамидальное строение атома фосфора, преимущественную *гош*-ориентацию пиридилэтильных заместителей относительно тиофосфорильной группы и *гош*-ориентацию пиридилных колец относительно этиленовых мостиков (табл. 9 и 10). Как и в случае соединений **17** и **18**, минимуму энергии соответствует симметричный конформер **19a** с зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков. Изменение конфигурации этиленовых мостиков на клешневидную приводит к увеличению энергии конформеров **19б** и **19в**. Ротамер **19в** асимметричный и характеризуется зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков. В случае **19г** и **19д** один заместитель расположен *транс* относительно группы P=S, при этом все этиленовые мостики зигзагообразны.

Согласно квантово-химическим расчётам для фосфинселенида **20** также найдено шесть предпочтительных конформеров (табл. 9, рис. П2), для которых характерны пирамидальное строение атома фосфора, *гош*-ориентация связей C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub> относительно группы P=Se и *гош*-ориентация пиридилных заместителей относительно этиленовых мостиков (табл. 10). Конформеры различаются строением и расположением пиридилэтильных заместителей (схема 1). В конформере **20a**, обладающем минимальной энергией, этиленовые мостики зигзагообразны. Последовательное изменение конфигурации мостиков на клешневидную ведёт к повышению энергии конформеров **20б** и **20в**. В конформере **20г** один из заместителей инвертирован в сравнении с **20a**. Также к увеличению энергии относительно формы **20a** приводит *транс*-ориентация связи C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub> в одном из пиридилэтильных заместителей в **20д** и **20е**.

Для подтверждения наличия конформационного равновесия были зарегистрированы ИК спектры фосфинхалькогенидов **18-20** в разных агрегатных состояниях. Во всех спектрах, зарегистрированных для растворов в хлороформе,

наблюдается пик, соответствующий валентным колебаниям связанной С–Н группы хлороформа, что свидетельствует о взаимодействии вещества с растворителем. В ИК спектрах фосфинооксида **18** наблюдается изменение количества полос поглощения для образцов в кристаллическом и жидком (расплав и раствор) состояниях (рис. 20). Профиль спектра кристалла **18** соответствует профилю теоретического спектра конформера **18a** с нулевой относительной энергией, что согласуется с литературными данными РСА [85]. В области деформационных колебаний С–Н связей в этиленовых мостиках наблюдается одна полоса  $953\text{ см}^{-1}$ . В расплаве полоса немного смещена ( $\nu = 948\text{ см}^{-1}$ ), и возникает плечо в области меньших частот (около  $920\text{ см}^{-1}$ ), в этой области в теоретических спектрах проявляются колебания конформеров с другим строением заместителей. В растворе в этой области находятся три полосы:  $925$ ,  $939$  и  $952\text{ см}^{-1}$ , что говорит о наличии нескольких конформеров в растворе.

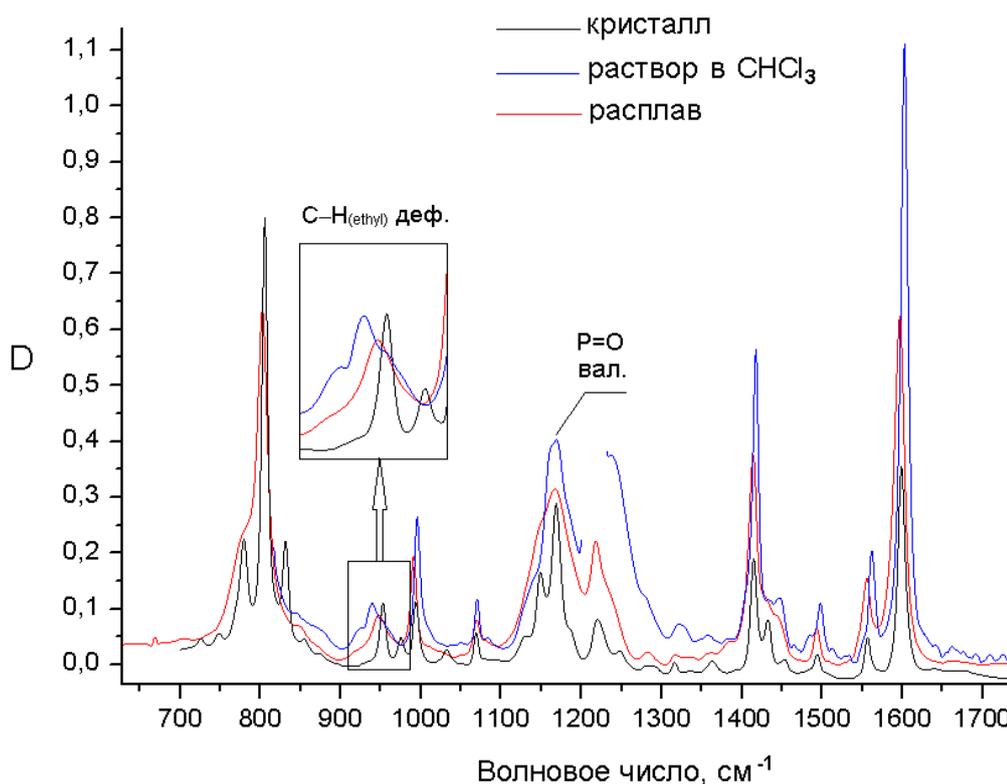


Рисунок 20 – ИК спектры соединения **18** в разных агрегатных состояниях

В случае соединений **19** и **20** об изменении количества полос в спектрах жидких и кристаллических образцов однозначно говорить нельзя. Однако следует отметить, что в области деформационных колебаний С–Н связей в этиленовых мостиках присутствуют несколько полос или уширенные полосы с плечами и в кристаллическом состоянии, и в

жидком, что свидетельствует о конформационном равновесии (рис. ПЗ, П4).

Поскольку ИК спектральные данные показали наличие взаимодействий между молекулами растворителя и соединений **18-20**, были проведены квантово-химические расчёты для предпочтительных конформеров с использованием модели СРСМ [104], учитывающей влияние растворителя. Полученные энергетические характеристики и дипольные моменты приведены в табл. 9. Учёт влияния растворителя привёл к повышению полярности конформеров, а также к значительному увеличению относительных энергий и энергий Гиббса для конформеров с клешневидной конфигурацией этиленовых мостиков. Применение кластерной модели, подразумевающей включение молекул растворителя в явном виде, не привело к более точному описанию экспериментальной полярности. Кроме того, полученные дипольные моменты конформеров значительно отличаются от рассчитанных в газовой фазе и с применением модели СРСМ. Поэтому мы не использовали кластерный подход в теоретических расчетах соединений **21-24**.

Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов показало, что соединения **17-20** существуют в растворе в виде конформационного равновесия нескольких форм с преобладанием симметричного конформера, имеющего *gosh*-ориентацию связей  $C_{sp3}-C_{sp3}$  относительно группы  $P=X$  ( $X = NЭП, O, S, Se$ ) и *gosh*-ориентацию пиридилных колец относительно зигзагообразных этиленовых мостиков. В каждом пиридилэтильном заместителе конформеров с нулевой относительной энергией **17a, 18a, 19a, и 20a** фрагменты  $X=P-C_{sp3}-C_{sp3}$  ( $X = NЭП, O, S, Se$ ),  $P-C_{sp3}-C_{sp3}-C_{sp2}$  и  $C_{sp3}-C_{sp3}-C_{sp2}=C_{sp2}$  имеют конформацию *A*, т.е. *синклиналичную, антиперипланарную, синклиналичную* соответственно (табл. 10, схема 1).

Квантово-химические расчеты для трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина **21** и его халькогенидов **22-24** проведены в газовой фазе, а также в растворе (модель СРСМ), с учётом влияния растворителя – 1,4-диоксана, хлороформа или четырёххлористого углерода – в зависимости от условий определения экспериментальной полярности каждого соединения. По результатам теоретических расчетов для соединений **21-24** обнаружено большое количество конформеров с низкими относительными энергиями (табл. 11). Такое конформационное разнообразие обусловлено наличием в молекулах трех подвижных этильных фрагментов и атомов азота во втором положении пиридилных колец (т.е. их несимметричностью).

Таблица 11 – Относительные энергии (кДж/моль), энергии Гиббса (кДж/моль), теоретические и вычисленные дипольные моменты (Д) и процентное содержание ( $n$ , %) предпочтительных конформеров соединений **21-24**

Конформер, ориентация заместителей		$\mu_{\text{выч}}$	Газовая фаза				Раствор (CPCM модель)			
			$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	$n$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	$n$
<b>21а</b>	<i>DDD</i>	2.73	0.0	0.0	4.29	25.9	0.0*, 0.0**	0.0*, 0.0**	5.70*, 6.69**	24.6*, 19.3**
<b>21б</b>	<i>EEE</i>	1.52	1.6	0.1	0.93	25.0	0.8*, 0.6**	0.8*, 0.2**	1.31*, 1.54**	17.8*, 17.6**
<b>21в</b>	<i>E*GE</i>	1.70	2.7	4.3	2.23	4.6	2.7*, 2.9**	3.5*, 3.1**	2.93*, 3.38**	5.9*, 5.5**
<b>21г</b>	<i>EDE</i>	1.09	3.0	3.5	1.95	6.2	2.9*, 3.2**	3.5*, 2.7**	2.28*, 2.52**	6.0*, 6.4**
<b>21д</b>	<i>DED</i>	1.96	3.3	4.2	3.36	4.7	3.5*, 3.7**	3.2*, 2.5**	4.22*, 4.77**	6.7*, 7.0**
<b>21е</b>	<i>EEH</i>	2.09	4.1	4.0	3.02	5.0	3.2*, 2.9**	3.4*, 2.2**	3.84*, 4.29**	6.3*, 8.0**
<b>21ж</b>	<i>EGE</i>	1.57	4.4	5.4	1.93	2.9	4.0*, 3.7**	4.9*, 3.6**	2.77*, 3.31**	3.4*, 4.6**
<b>21з</b>	<i>E*DE</i>	1.89	4.5	3.5	2.47	6.4	4.0*, 3.9**	2.9*, 2.6**	3.28*, 3.78**	7.5*, 6.8**
<b>21и</b>	<i>EF*E</i>	1.89	4.7	5.6	2.97	2.7	4.5*, 4.6**	5.4*, 5.3**	3.73*, 4.20**	2.8*, 2.2**
<b>21к</b>	<i>DDD*</i>	3.55	4.9	5.0	5.02	3.4	4.3*, 4.0**	4.7*, 2.7**	6.45*, 7.19**	3.7*, 6.5**
<b>21л</b>	<i>DFD</i>	1.97	4.9	6.3	2.17	2.0	4.7*, 4.7**	6.4*, 6.5**	2.82*, 3.24	1.9*, 1.4**
<b>21м</b>	<i>E*EE</i>	1.88	5.5	5.1	1.82	3.3	4.8*, 4.5**	4.5*, 3.4**	2.67*, 3.22**	3.9*, 4.8**
<b>21н</b>	<i>DGD</i>	3.53	5.5	5.7	4.91	2.6	4.4*, 3.8**	4.4*, 3.7**	6.19*, 6.99**	4.1*, 4.4**
<b>21о</b>	<i>HHH</i>	0.66	5.5	8.6	3.01	0.8	5.8*, 6.2**	8.3*, 9.0**	3.33*, 3.44**	0.9*, 0.5**
<b>21п</b>	<i>EE*F</i>	2.47	6.4	6.3	3.45	2.0	6.2*, 6.2**	7.6*, 7.5**	4.51*, 5.11**	1.1*, 0.9**
<b>21р</b>	<i>DDH</i>	2.98	7.3	7.3	2.86	1.3	6.8*, 6.5**	6.8*, 6.3**	3.79*, 4.50**	1.6*, 1.5**

Продолжение таблицы 11

21с	EGD	3.09	7.6	7.6	4.31	1.2	7.1*, 6.8**	6.5*, 5.1**	5.20*, 5.71**	1.8*, 2.4**
22а	EEE	1.20	0.0	0.0	0.87	46.0	-	-	-	-
22б	EF*E	1.48	0.8	3.6	2.52	10.7	-	-	-	-
22в	FFE	1.40	1.4	6.9	2.64	2.8	-	-	-	-
22г	E*GE	2.98	2.7	4.9	3.39	6.4	-	-	-	-
22д	E*EE	1.44	4.3	5.2	1.42	5.7	-	-	-	-
22е	EGE	2.99	4.5	6.1	3.33	3.9	-	-	-	-
22ж	E*DE	2.55	4.6	5.4	2.57	5.1	-	-	-	-
22з	DDD	4.79	4.8	4.7	5.14	6.8	-	-	-	-
22и	EDE	3.16	5.3	6.1	3.23	3.9	-	-	-	-
22к	DFD	4.08	5.3	7.2	3.80	2.5	-	-	-	-
22л	DED	3.61	6.3	6.9	3.74	2.9	-	-	-	-
23а	EEE	1.77	0.0	0.0	1.44	33.6	0.0**	0.0**	2.03**	39.3**
23б	EF*E	2.17	0.0	2.8	2.72	11.0	2.5**	5.2**	3.82**	4.9**
23в	E*GE	3.57	2.1	4.2	4.18	6.1	1.6**	2.9**	5.53**	12.0**
23г	E*GF	3.34	3.0	8.5	4.94	1.1	4.4**	8.5**	6.60**	1.3**
23д	DED	4.25	3.1	3.2	4.72	9.4	4.9**	6.4**	7.41**	3.0**
23е	E*EE	1.76	3.9	2.5	1.93	12.3	4.4**	4.3**	3.00**	6.8**
23ж	DFD	4.35	4.1	6.4	4.39	2.5	4.1**	7.8**	7.92**	1.7**
23з	DDD	5.21	4.1	3.3	5.62	9.0	2.3**	3.7**	11.78**	8.9**
23и	EGE	3.37	4.3	5.8	4.06	3.3	2.8**	3.8**	5.54**	8.6**
23к	E*DE	2.90	4.3	4.2	3.14	6.2	4.2**	4.0**	5.28**	7.8**
23л	EDE	2.74	4.5	4.5	2.91	5.5	4.4**	4.8**	4.66**	5.7**
24а	EEE	2.03	0.0	0.0	1.78	46.3	0.0***, 0.0**	0.0***, 0.0**	2.21***, 2.52**	47.1***, 34.5**
24б	EF*E	2.31	0.1	4.1	2.88	9.0	1.6***, 2.2**	4.9***, 4.7**	3.60***, 4.03**	6.4***, 5.1**
24в	E*GE	3.55	2.8	5.9	4.40	4.4	2.2***, 1.9**	4.7***, 4.4**	5.29***, 5.88**	7.2***, 5.9**
24г	E*GF	3.48	3.6	8.8	5.14	1.3	4.3***, 4.6**	8.7***, 7.7**	6.21***, 6.21**	1.4***, 1.6**
24д	E*EE	1.89	4.3	4.8	2.11	6.7	4.2***, 4.2**	5.0***, 4.2**	2.78***, 3.29**	6.3***, 6.4**

## Продолжение таблицы 11

<b>24е</b>	<i>DDD</i>	5.09	4.4	3.6	5.64	10.7	4.1***, 2.4**	4.2***, 3.5**	8.59***, 10.87**	8.6***, 8.3**
<b>24ж</b>	<i>E*DE</i>	3.05	4.4	5.1	3.32	5.9	4.5***, 4.0**	5.2***, 4.0**	4.68***, 5.60**	5.7***, 6.8**
<b>24з</b>	<i>DFD</i>	4.43	4.6	7.4	4.51	2.4	5.0***, 4.2**	8.7***, 6.8**	6.66***, 8.12**	1.4***, 2.2**
<b>24и</b>	<i>EDE</i>	2.91	4.7	5.0	3.09	6.2	4.6***, 4.2**	5.4***, 3.4**	4.25***, 4.03**	5.2***, 8.9**
<b>24к</b>	<i>EGE</i>	3.54	5.0	7.2	4.31	2.5	3.9***, 2.8**	5.2***, 2.4**	5.28***, 5.92**	5.7***, 12.9**
<b>24л</b>	<i>DGD</i>	4.08	6.1	6.8	4.46	2.9	5.7***, 4.6**	7.0***, 4.9**	6.37***, 7.72**	2.8***, 4.9**
<b>24м</b>	<i>DED</i>	5.15	7.0	8.3	6.22	1.6	5.1***, 5.4**	7.6***, 6.6**	8.00***, 11.50**	2.2***, 2.4**

\* 1,4-диоксан, \*\* хлороформ, \*\*\* четырёххлористый углерод

Для трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина **21** найдено семнадцать энергетически предпочтительных конформеров (рис. 21а и 21б), их характеристики приведены в табл. 11. В каждом конформере **21а-21с** атом фосфора пирамидален, а пиридилные кольца имеют *gosh*-ориентацию относительно этиленовых мостиков. Различия между конформерами заключаются в ориентации связей  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  относительно оси Р-НЭП и конфигурации этиленовых мостиков (табл. 12, схема 2). В конформерах **21а** и **21б**, имеющих наименьшие относительные энергии, этиленовые мостики имеют зигзагообразную конфигурацию. Изменение конфигурации этиленовых мостиков на клешневидную приводит к увеличению относительной энергии конформеров **21е**, **21и**, **21л**, **21о-21р**. *Транс*-ориентация одной из связей  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  относительно оси Р-НЭП повышает энергию конформеров **21в**, **21ж**, **21н** и **21с**.

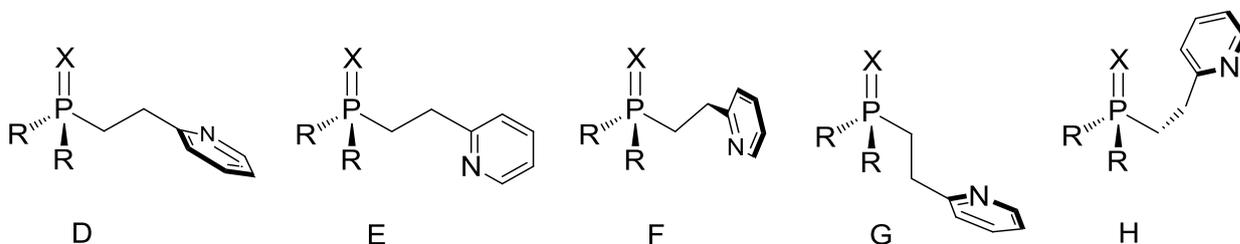


Схема 2 – Конформации заместителей в **21-24** (комбинации торсионных углов  $\kappa$ ,  $\nu$ ,  $\pi$ ;  $\lambda$ ,  $\xi$ ,  $\rho$  или  $\mu$ ,  $\sigma$  табл. 12): **21** *D* – (*sc*, -*ap*, *sc*), *E* – (-*sc*, *ap*, *sc*), *F* – (*sc*, *sc*, *sc*), *G* – (*ap*, -*ap*, *sc*), *H* – (-*sc*, *sc*, *sc*); **22-24** *D* – (*sc*, -*ap*, *sc*), *E* – (-*sc*, *ap*, *sc*), *F* – (*sc*, *sc*, *sc*), *G* – (*ap*, -*ap*, *sc*); *sc* – синклиальная, *ap* – антиперипланарная, *ac* – антиклинальная.

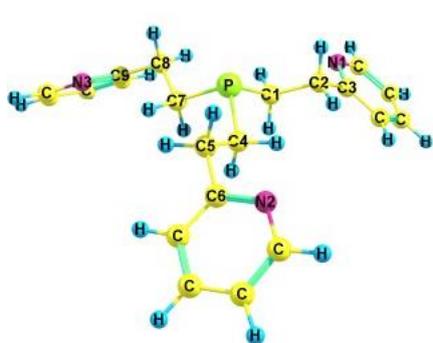
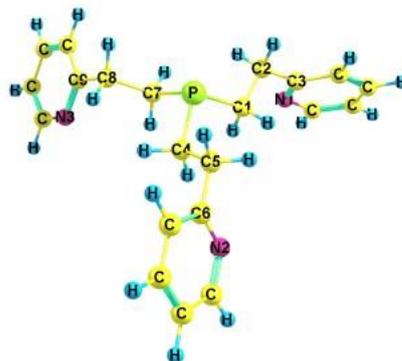
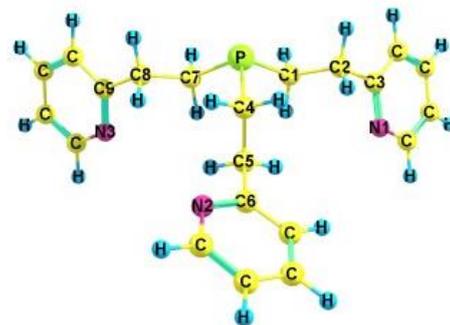
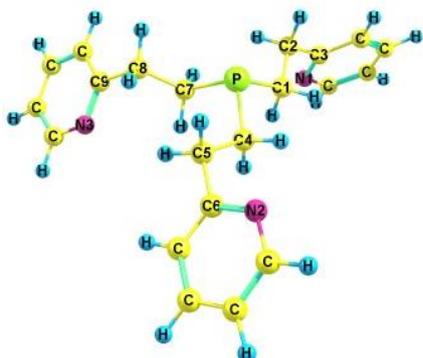
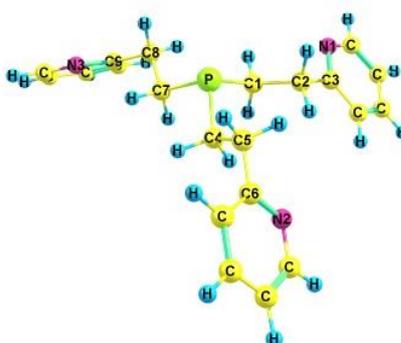
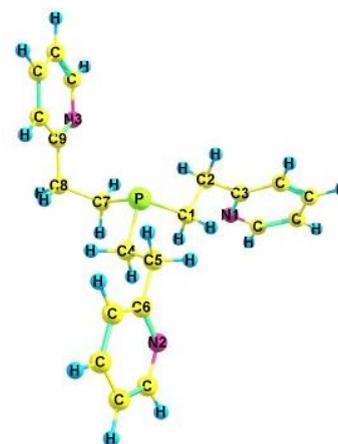
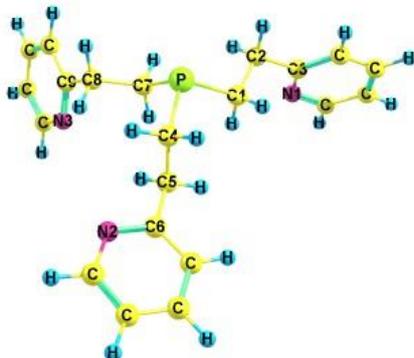
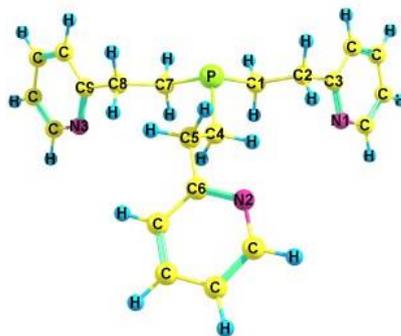
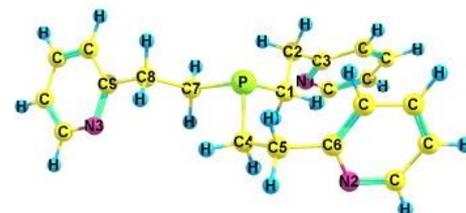
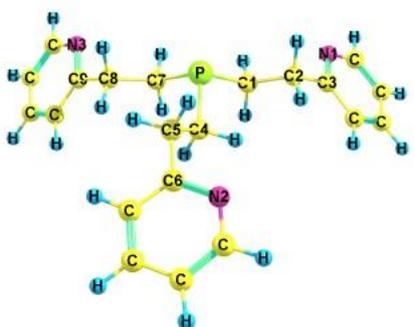
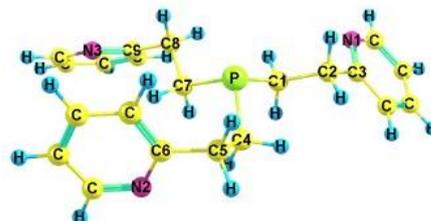
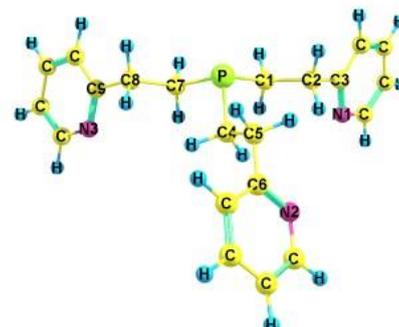
21a (*DDD*)21б (*EEE*)21в (*E\*GE*)21г (*EDE*)21д (*DED*)21е (*EEH*)21ж (*EGE*)21з (*E\*DE*)21и (*EF\*E*)21к (*DDD\**)21л (*DFD*)21м (*E\*EE*)

Рисунок 21а – Предпочтительные конформеры **21а-21м** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

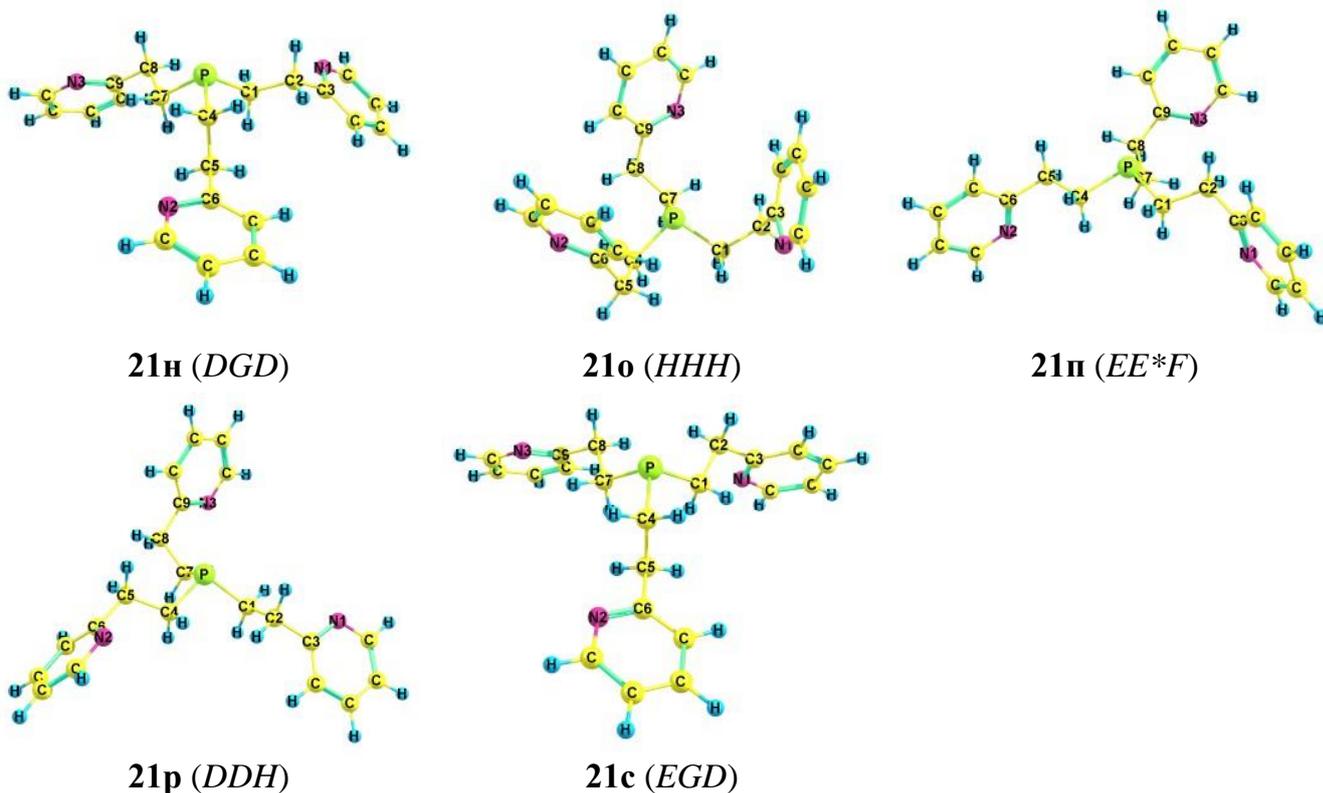


Рисунок 21б – Предпочтительные конформеры **21н-21с** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Таблица 12 – Некоторые торсионные углы (град.) для предпочтительных конформеров соединений **21-24** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) и модели CPCM: **κ** X=P-C1-C2, **λ** X=P-C4-C5, **μ** X=P-C7-C8, **ν** P-C1-C2-C3, **ξ** P-C4-C5-C6, **ο** P-C7-C8-C9, **π** C1-C2-C3=N1, **ρ** C4-C5-C6=N2, **σ** C7-C8-C9=N3

	Конформация	<b>κ</b>	<b>λ</b>	<b>μ</b>	<b>ν</b>	<b>ξ</b>	<b>ο</b>	<b>π</b>	<b>ρ</b>	<b>σ</b>
<b>21а</b>	<i>DDD</i>				-177	-176	-176	71	72	72
<b>21б</b>	<i>EEE</i>				-179	-179	-179	79	79	79
<b>21в</b>	<i>E*GE</i>				-178	-179	177	-78	74	75
<b>21г</b>	<i>EDE</i>				-179	-173	-179	78	72	78
<b>21д</b>	<i>DED</i>				-173	180	-175	71	78	72
<b>21е</b>	<i>EEH</i>				180	180	68	77	79	59
<b>21ж</b>	<i>EGE</i>				179	-179	177	77	74	76
<b>21з</b>	<i>E*DE</i>				179	-176	176	-77	74	80
<b>21и</b>	<i>EF*E</i>				-179	-70	-178	78	-68	79
<b>21к</b>	<i>DDD*</i>				-178	-176	173	70	66	-72
<b>21л</b>	<i>DFD</i>				-177	71	-178	73	68	77

## Продолжение таблицы 12

21м	<i>E*EE</i>				-176	180	-179	-77	79	78
21н	<i>DGD</i>				-174	-178	-177	71	77	73
21о	<i>HHH</i>				69	69	69	61	60	60
21п	<i>EE*F</i>				180	-177	70	76	-79	60
21р	<i>DDH</i>				-175	-173	69	73	72	60
21с	<i>EGD</i>				180	-179	-173	77	76	72
22а	<i>EEE</i>	-46	-46	-46	179	179	179	67	66	66
22б	<i>EF*E</i>	-48	-32	-45	180	-74	-179	65	-63	66
22в	<i>FFE</i>	32	35	46	73	75	178	65	61	-65
22г	<i>E*GE</i>	55	-179	-59	180	-176	177	-68	64	61
22д	<i>E*EE</i>	60	-31	-46	-174	177	180	-64	65	65
22е	<i>EGE</i>	-59	177	-59	176	-176	178	64	63	62
22ж	<i>E*DE</i>	48	28	-57	-179	-169	177	-61	53	69
22з	<i>DDD</i>	43	43	43	-173	-173	-173	49	49	49
22и	<i>EDE</i>	-46	56	-32	180	-172	-179	66	54	66
22к	<i>DFD</i>	41	34	47	-173	76	-177	50	63	60
22л	<i>DED</i>	27	-57	45	-169	177	-175	51	70	52
23а	<i>EEE</i>	-58	-58	-58	177	177	177	72	72	72
23б	<i>EF*E</i>	-56	-47	-54	178	-77	178	72	-52	72
23в	<i>E*GE</i>	58	180	-61	-179	-177	178	-70	69	67
23г	<i>E*GF</i>	59	-179	46	-179	-177	76	-72	70	52
23д	<i>DED</i>	37	-60	51	-172	175	-175	60	74	61
23е	<i>E*EE</i>	60	-38	-52	-174	179	180	-71	70	71
23ж	<i>DFD</i>	52	48	56	-173	78	-174	60	51	65
23з	<i>DDD</i>	55	55	55	-173	-173	-173	59	59	59
23и	<i>EGE</i>	-56	178	-62	178	-176	178	70	68	69
23к	<i>E*DE</i>	53	38	-59	-179	-172	175	-70	61	73
23л	<i>EDE</i>	-60	38	-60	177	-172	175	73	61	74
24а	<i>EEE</i>	-57	-57	-57	178	178	178	72	72	72
24б	<i>EF*E</i>	-55	-45	-53	179	-76	180	72	-53	71
24в	<i>E*GE</i>	58	-179	-60	180	-177	178	-71	69	68
24г	<i>E*GF</i>	59	-178	46	180	-177	76	-72	71	53
24д	<i>E*EE</i>	60	-39	-52	-174	178	180	-71	70	70
24е	<i>DDD</i>	54	55	54	-173	-174	-174	58	58	58
24ж	<i>E*DE</i>	53	39	-58	180	-171	176	-69	60	73
24з	<i>DFD</i>	52	48	55	-174	78	-174	60	51	63

## Продолжение таблицы 12

<b>24и</b>	<i>EDE</i>	-59	41	-58	178	-171	176	72	60	73
<b>24к</b>	<i>EGE</i>	-55	179	-61	179	-176	179	70	68	69
<b>24л</b>	<i>DGD</i>	57	-179	52	-174	-178	-174	58	72	60
<b>24м</b>	<i>DED</i>	38	-59	51	-172	176	-175	59	73	61

\* Зеркальная конформация.

При введении фосфорильной группы число предпочтительных конформеров фосфиноксида **22** сокращается до одиннадцати (табл. 11, рис. 22). Конформеры **22а–22л** имеют следующие общие черты: пирамидальное строение атома фосфора и *гош*-ориентацию пиридилных колец относительно связей  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  в пиридилэтильных фрагментах (табл. 12). В конформерах **22а–22в**, **22д**, **22ж–22л** связи  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  всех трех пиридилэтильных заместителей *гош*-ориентированы относительно группы  $P=O$ , в **22г** и **22е** один из этиленовых мостиков имеет *транс*-ориентацию (табл. 12, схема 2), что приводит к увеличению энергии этих конформеров, как и в случае фосфина **21**. Последовательное изменение конфигурации мостиков на клешневидную также приводит к увеличению относительной энергии в конформерах **22б** и **22в**. В **22к** один из мостиков клешневидный, остальные – зигзагообразные.

Для фосфинсульфида **23** найдено одиннадцать предпочтительных конформеров (табл. 11, рис. П5), в которых фосфор пирамидален, пиридилные фрагменты *гош*-ориентированы относительно этиленовых мостиков (табл. 12). Связи  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  преимущественно *гош*-ориентированы относительно группы  $P=S$  во всех конформерах, кроме **23в**, **23г** и **23и**, в них одна из связей  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  *транс*-ориентирована (табл. 12, схема 2). В конформерах **23а**, **23в**, **23д**, **23е** и **23з–23л** все этиленовые мостики зигзагообразны. В **23б**, **23г** и **23ж** конфигурация одного из мостиков становится клешневидной.

По данным квантово-химических расчётов для фосфинселенида **24** было получено двенадцать энергетически предпочтительных конформеров (табл. 11, рис П6). Атом фосфора в них имеет пирамидальное строение, пиридилные циклы *гош*-ориентированы относительно связей  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  в этиленовых мостиках. *Гош*-ориентация связей  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  относительно группы  $P=Se$  является преобладающей, *транс*-ориентация наблюдается для одного из пиридилэтильных заместителей в **24в**, **24г**, **24к** и **24л** (табл. 12, схема 2). Все три этиленовых мостика зигзагообразны в **24а**, **24в**, **24д–24ж** и **24и–24м**. Изменение

выгодной зигзагообразной конфигурации одного из этиленовых мостиков на клешневидную приводит к увеличению относительной энергии конформеров **24б**, **24г** и **24з**.

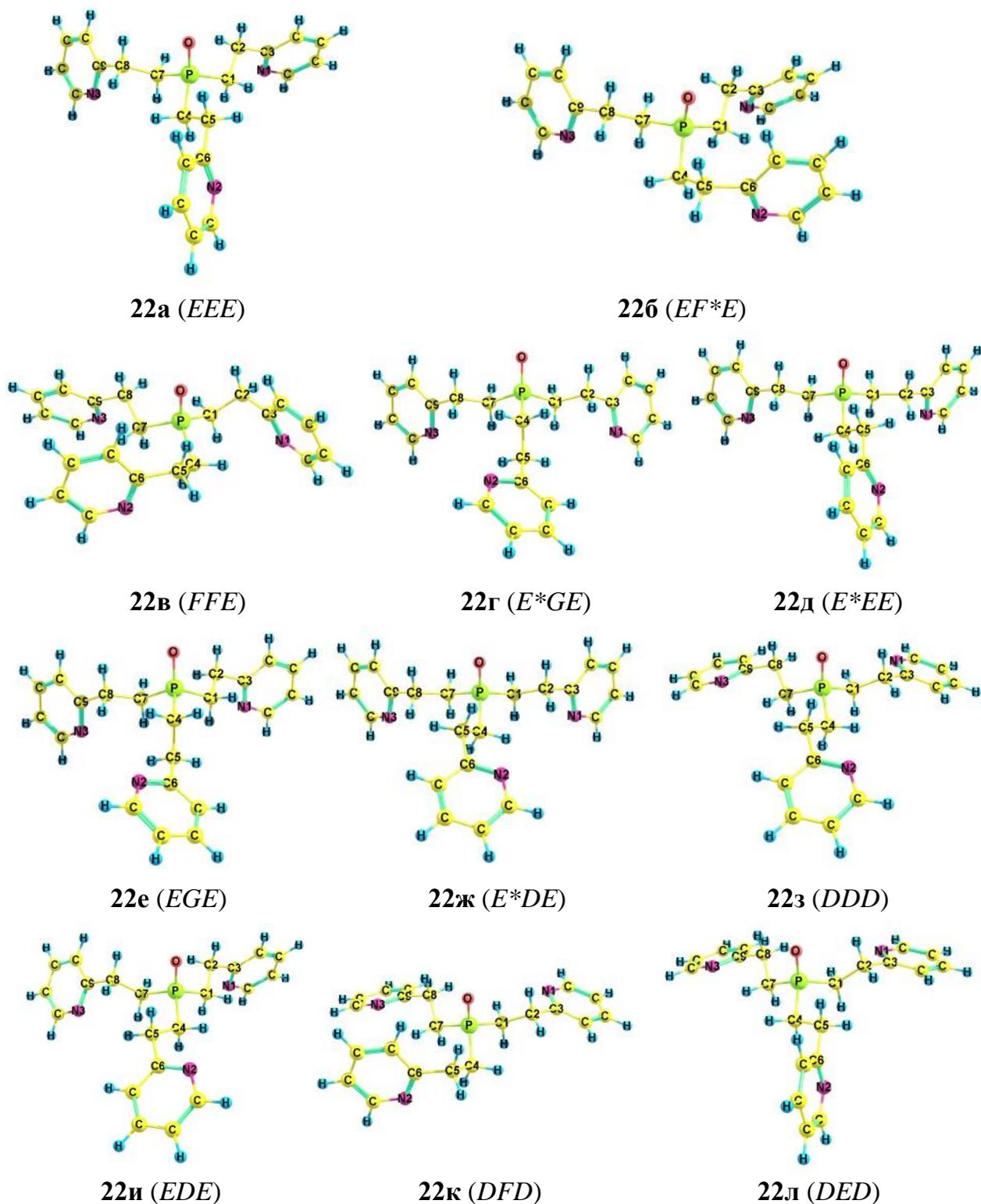


Рисунок 22 – Предпочтительные конформеры соединения **22** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Для всех предпочтительных конформеров соединений **21**, **23** и **24** расчёты с использованием модели СРСМ приводят к повышению полярности, причём в случае хлороформа это более выражено, чем для диоксана и тетрахлорметана, и позволяет приблизиться к значениям экспериментальных дипольных моментов. Аналогично предыдущему ряду фосфинов с 2-(4-пиридил)этильными заместителями **17-20** проявляется значительное возрастание относительных энергий и энергий Гиббса для конформеров с клешневидной конфигурацией этиленовых мостиков.

Из-за недостаточной растворимости фосфиноксида **22** в неполярных растворителях невозможно судить о его конформационном поведении по величине экспериментального дипольного момента даже при минимальной концентрации растворов (0.001 моль/л).

Для получения дополнительной информации об особенностях строения трис[2-(2-пиридил)этил]фосфинхалькогенидов были зарегистрированы ИК спектры соединений **22-24** в твердом состоянии, в расплаве или в растворе (рис. 23, 24, рис. П7). Для фосфиноксида **22** в спектре расплава по сравнению с твердым образцом появляются новые полосы при  $1165\text{ см}^{-1}$ ,  $1385\text{ см}^{-1}$  и  $1408\text{ см}^{-1}$ . В спектре твердого образца колебания связей С–Н в этильных фрагментах проявляются в виде одной полосы при  $947\text{ см}^{-1}$ , а в расплаве – в виде уширенной полосы с плечами в области более высоких и более низких частот с максимумом при  $939\text{ см}^{-1}$ .

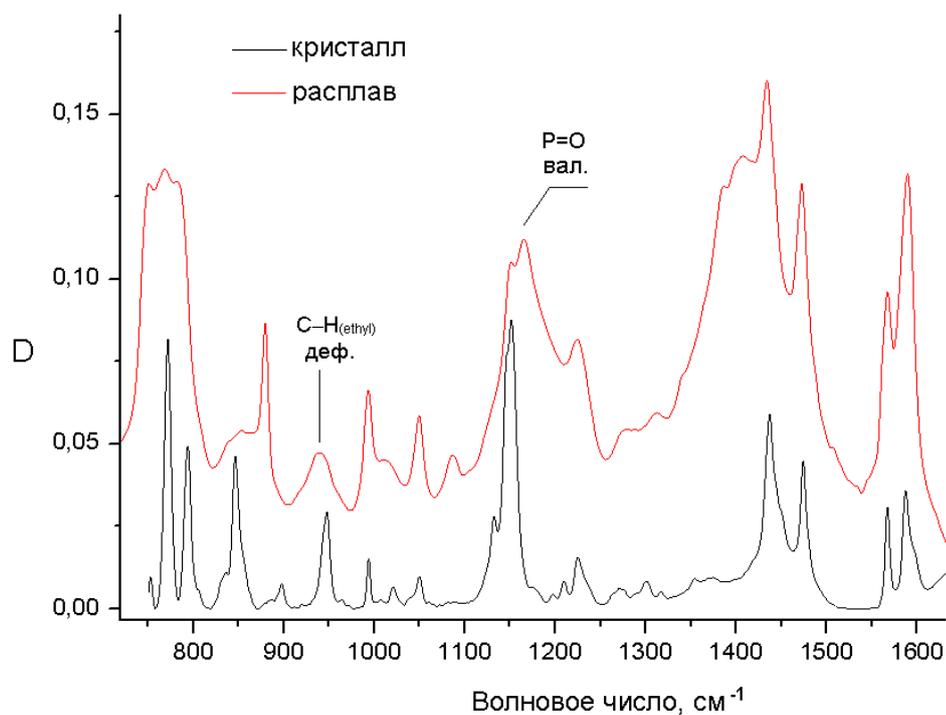


Рисунок 23 – ИК спектры соединения **22** в разных агрегатных состояниях

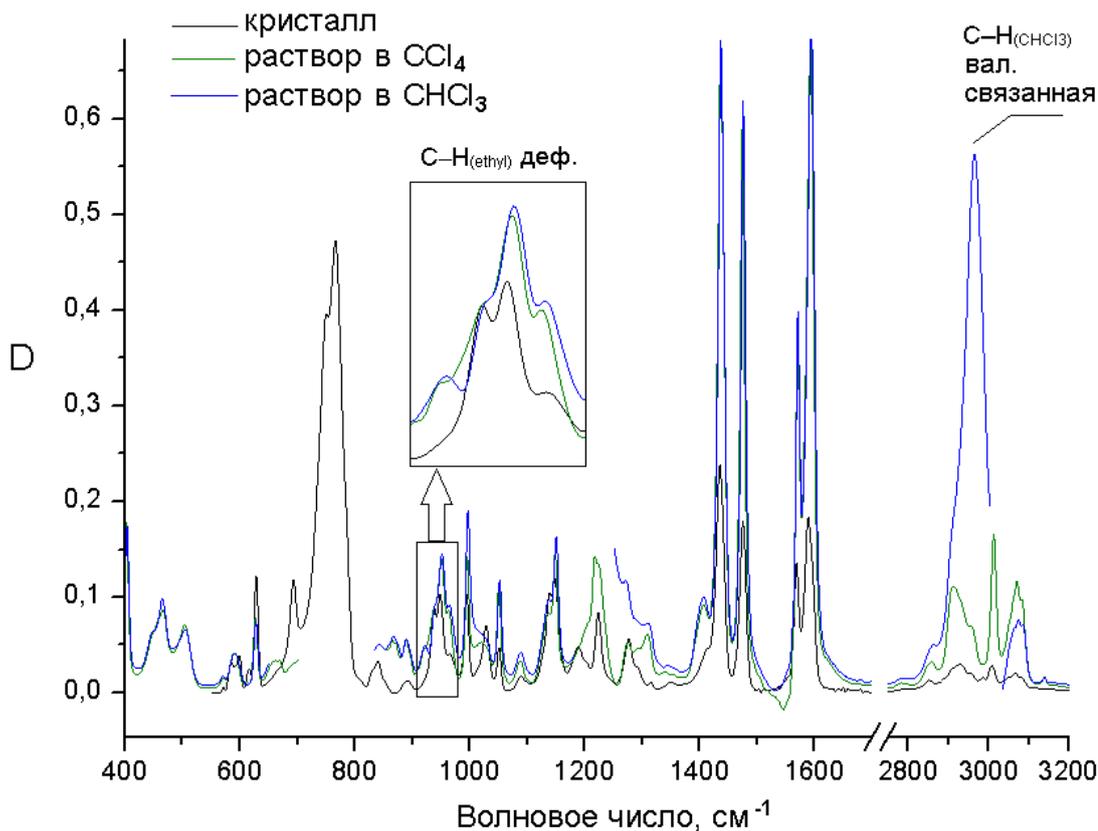


Рисунок 24 – ИК спектры соединения **24** в разных агрегатных состояниях

Для фосфинсульфида **23** (рис. П7) и фосфинселенида **24** (рис. 24) в спектрах растворов в хлороформе присутствует полоса, соответствующая валентным колебаниям связанной C–H группы молекулы хлороформа, что указывает на наличие межмолекулярных взаимодействий. Сравнение экспериментальных и смоделированных спектральных данных указывает на наличие конформационной неоднородности для **22-24**.

Совокупность полученных экспериментальных данных (дипольные моменты, ИК-спектры) и теоретических результатов позволяет заключить, что в растворе соединения **21-24** существуют в виде равновесия нескольких форм с преобладанием конформеров, характеризующихся *gosh*-ориентацией связи C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub> пиридилэтильных заместителей относительно группы P=X (X = НЭП, O, S, Se), зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков и *gosh*-ориентацией пиридилных колец относительно этиленовых мостиков. Как и для соединений **17-20**, в каждом заместителе преобладающих конформеров **21a**, **22a**, **23a** и **24a** связи X=P–C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub> (X = НЭП, O, S, Se), P–C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp2</sub> и C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp2</sub>=N имеют конформацию *D* или *E* – *синклиальную*, *антиперипланарную*, *синклиальную* (комбинация двугранных углов  $\kappa$ ,  $\nu$ ,  $\pi$ ;  $\lambda$ ,  $\xi$ ,  $\rho$ ;  $\mu$ ,  $\sigma$  соответственно,

табл. 12, схема 2). Принципиальное отличие фосфинхалькогенидов **22-24** от незамещённого фосфина **21** заключается в невыгодности конформации пиридилэтильных заместителей *D*, в которой атомы азота пиридилных колец приближены к связи фосфор–халькоген.

Анализ данных, полученных в газовой фазе и в растворе, показывает, что, как и в случае соединений **17-20**, использование модели СРСМ в расчетах **21**, **23** и **24** позволило увеличить значения теоретических дипольных моментов предпочтительных конформеров независимо от растворителя и, соответственно, улучшить согласие с величинами их экспериментальной полярности. Вместе с тем, относительные энергии и энергии Гиббса, а также содержание предпочтительных конформеров изменились незначительно.

Следует подчеркнуть, что введение этиленовых мостиков к атому фосфора в молекулах **17-24**, как и ожидалось, привело к большему конформационному разнообразию по сравнению с трис(2-пиридил)замещённым фосфином и его халькогенидами, для которых в растворе присутствует преимущественно один конформер [92].

Сопоставление результатов, полученных для трис[2-(4-пиридил)этил]- и трис[2-(2-пиридил)этил]замещённых фосфинов и их халькогенидов, свидетельствует о том, что изменение положения атома азота в пиридилном кольце с четвертого на второе приводит к асимметрии 2-(2-пиридил)этильных заместителей в молекулах **21-24** и, соответственно, значительному увеличению числа предпочтительных конформеров. Независимо от наличия и природы атома халькогена в молекулах фосфинов с пиридилэтильными заместителями и их халькогенидов именно стерические факторы – различное положение атомов азота в пиридилных кольцах и конфигурация этиленовых мостиков – определяют существование предпочтительных конформеров и особенности их пространственного строения.

### **1.5. Механизм реакции получения трис(4-метил)фенилфосфина из красного фосфора и 1-метил-4-фторбензола**

В лаборатории непредельных гетероатомных соединений Иркутского института химии имени А.Е. Фаворского СО РАН разработан оригинальный метод прямого фосфорилирования электрофилов элементарным фосфором в сверхосновных системах, который позволяет легко синтезировать перспективные фосфиновые лиганды с тремя ароматическими заместителями из доступных реагентов: красного фосфора,

арилгалогенидов или винилпиридинов, в диметилсульфоксиде в присутствии гидроксида калия или *трет*-бутилата калия (схема 3) [105-107]. Стоит отметить, что данный подход является экологичным благодаря исключению из процесса синтеза высокотоксичных галогенидов фосфора и металлоорганических соединений, традиционно используемых для получения функциональных фосфинов, а также уменьшению стадий синтеза и количества отходов.

Фосфинхалькогениды были синтезированы из фосфинов посредством окисления пероксидом водорода или на воздухе, и взаимодействием с элементарными серой или селеном [55, 105-107].

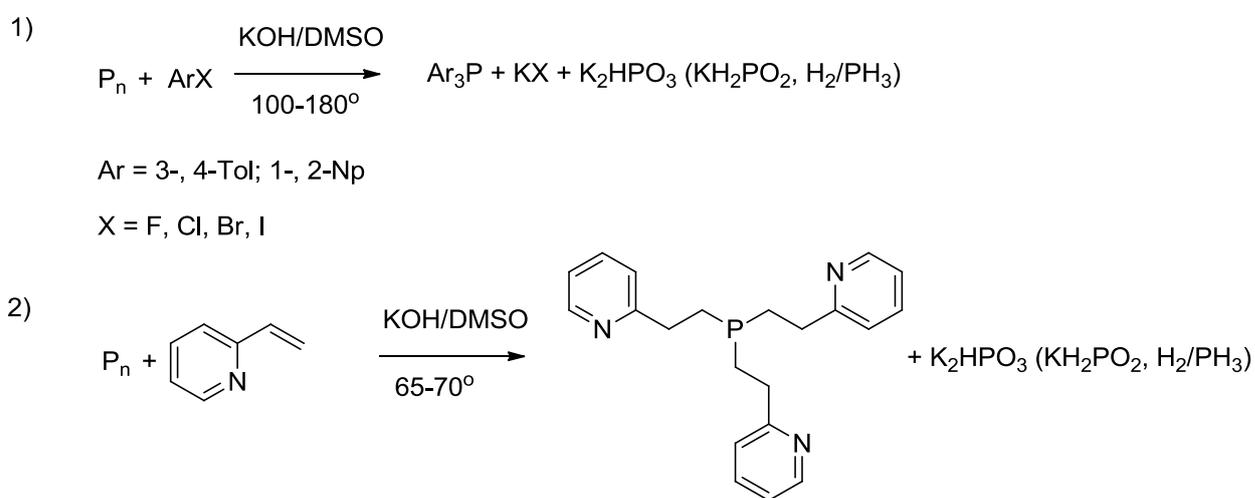


Схема 3 – 1) Синтез фосфинов с тремя арильными заместителями, 2) Синтез трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина

Предложен следующий механизм синтеза триарилфосфинов [105, 106]: первоначально происходит активация элементарного фосфора гидроксид-анионами, сопровождающаяся расщеплением связи P–P и образованием полифосфидного аниона, который взаимодействует с молекулой арилгалогенида. В результате получается промежуточный арилполифосфид, который в дальнейшем подвергается последовательным стадиям разрыва связей P–P, примыкающих к связи P–Ar, посредством гидроксид-анионов и присоединения новых арильных групп. При этом более предпочтительно образование триарилзамещённых фосфинов, моно- и биарилфосфинов среди продуктов реакции обнаружено не было.

Исследование особенностей механизма получения триарилзамещённых фосфинов с помощью методов квантовой химии позволяет уточнить и обосновать известные на

данный момент предположения о механизме данного процесса.

Мы провели теоретическое исследование реакции получения трис(4-метилфенил)-фосфина из 1-метил-4-фторбензола и красного фосфора в сверхосновной среде с использованием метода DFT B3PW91/TZVP.

Сначала была проведена оптимизация структур и рассчитаны энергии реагентов и продуктов реакции. Структура продукта – трис(4-метилфенил)фосфина **1** – была найдена ранее (см. раздел 1.2.). Поскольку красный фосфор является аморфным, на сегодняшний день нет сведений о его точной молекулярной структуре. Известно, что красный фосфор представляет собой линейный цепной полимер с широким молекулярно-массовым распределением. Поэтому на основании работ [108-111] нами была выбрана структура, состоящая из соединённых пятичленных циклов. В расчётах использовался сегмент, состоящий из двенадцати атомов фосфора, валентность концевых атомов насыщалась за счет добавления к каждому из них по одному дополнительному атому водорода. Затем были проведены поиск и локализация структуры переходных состояний элементарных стадий синтеза и рассчитаны термодинамические параметры трёх стадий присоединения арильных заместителей к фосфору.

Согласно данным квантово-химических расчетов, реакция инициируется безбарьерным присоединением гидроксид-аниона к сетке красного фосфора, при этом происходит разрыв связи фосфор–фосфор (схема 4). На следующем этапе 1-метил-4-фторбензол взаимодействует с полифосфидным анионом. Энергия образующегося переходного состояния составляет 142.0 кДж/моль.

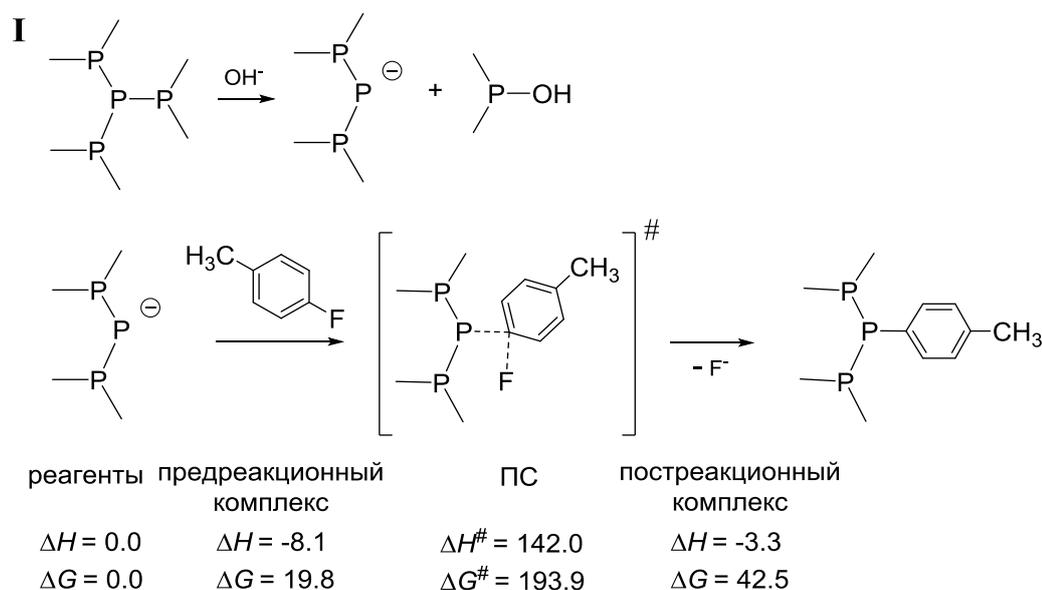


Схема 4 – Первая стадия синтеза трис(4-метилфенил)фосфина по данным DFT B3PW91/TZVP, энергии даны в кДж/моль

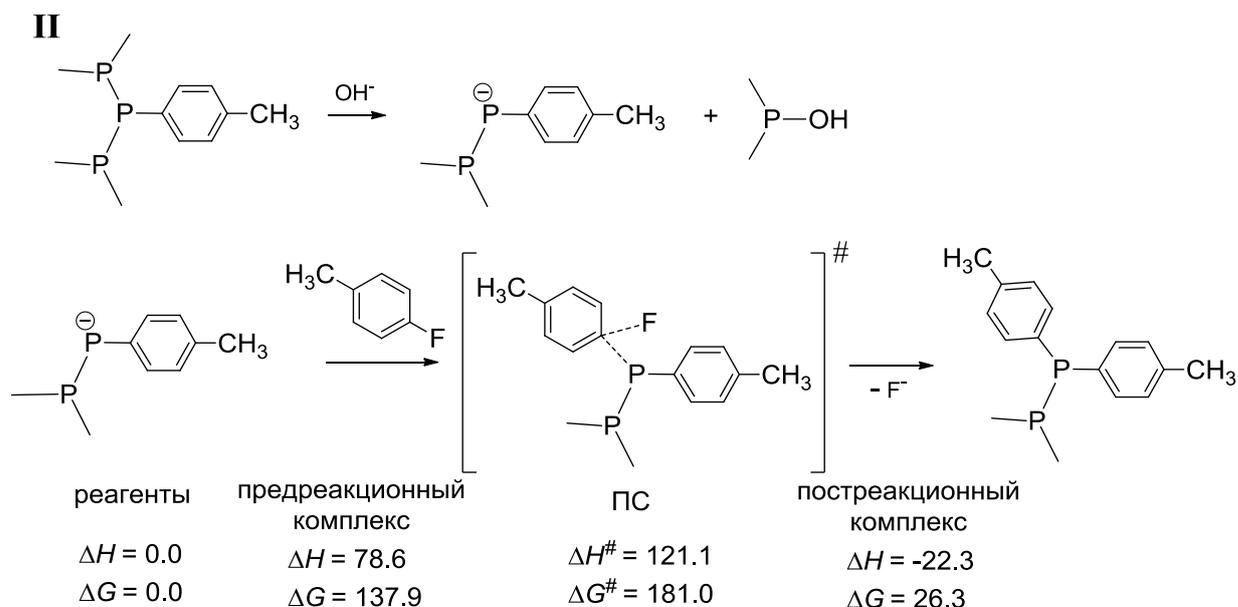


Схема 5 – Вторая стадия синтеза трис(4-метилфенил)фосфина по данным DFT ВЗРW91/TZVP, энергии даны в кДж/моль

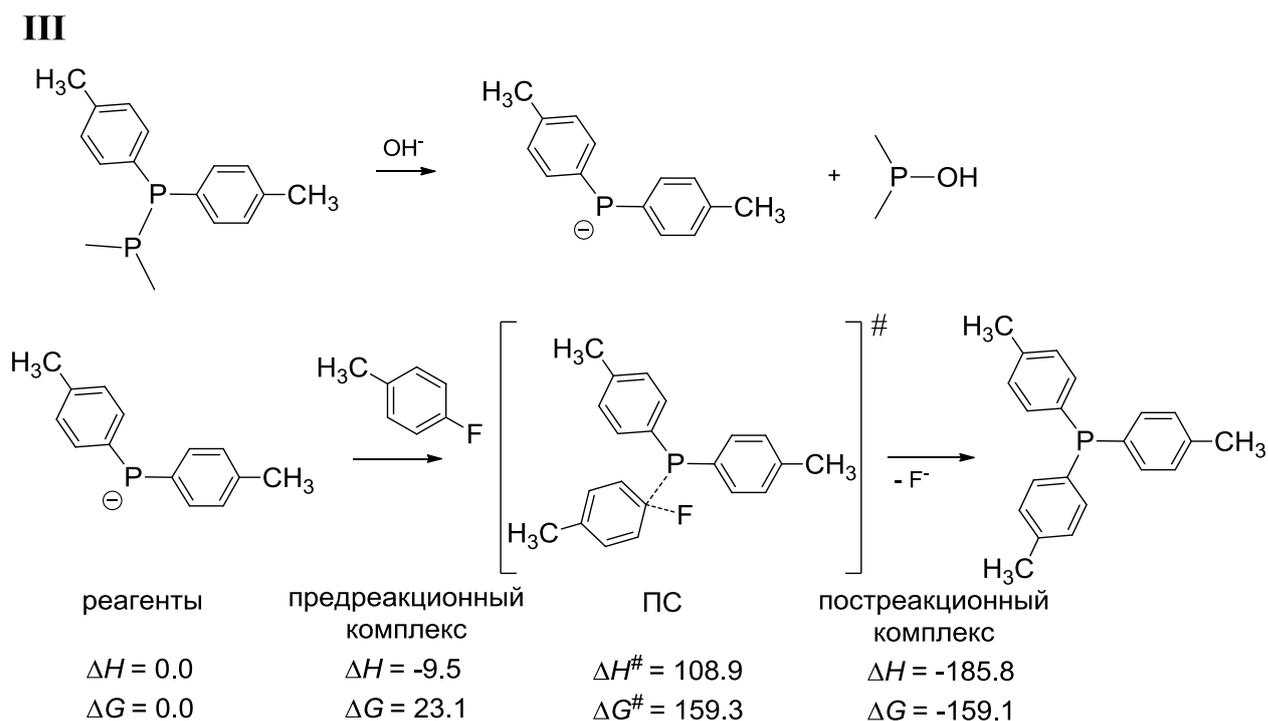


Схема 6 – Третья стадия синтеза трис(4-метилфенил)фосфина по данным DFT ВЗРW91/TZVP, энергии даны в кДж/моль

Таким образом, изучение механизма реакции получения трис(4-метилфенил)-фосфина из 1-метил-4-фторбензола и красного фосфора в сверхосновной среде методом теории функционала плотности ВЗРW91/TZVP показало, что реакция включает три стадии присоединения ароматических заместителей к фосфору, которые протекают

согласно механизму ароматического нуклеофильного замещения и инициируются разрушением связей фосфор–фосфор гидроксид-анионом. Все три стадии проходят с поглощением энергии, однако каждое последующее переходное состояние характеризуется более низким энергетическим барьером, что согласуется с экспериментальными данными об образовании исключительно триарилзамещённых фосфинов [105, 106].

\*\*\*

По результатам, представленным в Главе 1, можно сделать следующее заключение:

Конформационный анализ триарил- и тригетарилзамещённых фосфинов и их производных показал, что в растворе трис(3-метилфенил)фосфин, три(2-нафтил)-фосфин, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфин, трис[2-(2-пиридил)этил]фосфин и их халькогениды, а также три(1-нафтил)замещённые фосфинхалькогениды существуют в виде конформационного равновесия нескольких форм, в которых заместители у атома фосфора имеют преимущественно незаслоненные *гош*- и *транс*-ориентации относительно группы P=X (X = НЭП, O, S, Se). Для трис(4-метилфенил)фосфина, его халькогенидов и три(1-нафтил)фосфина в растворе реализуется единственный конформер с заместителями, *гош*-ориентированными относительно связи P=X (X = НЭП, O, S, Se). Стабилизации предпочтительных конформеров нафтилзамещённых фосфинхалькогенидов способствуют слабые внутримолекулярные контакты между атомом водорода одного из заместителей и атомом халькогена.

Независимо от присутствия и природы атома халькогена в молекулах фосфинов с ароматическими заместителями и их халькогенидов, именно стерические факторы – различное положение группы или гетероатома в заместителях у атома фосфора и конфигурация заместителей – в большинстве случаев определяют существование предпочтительных конформеров и особенности их пространственного строения.

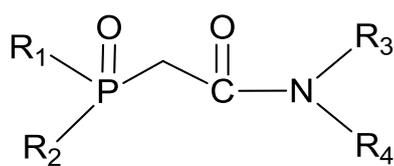
Теоретическое изучение реакции получения триарилфосфина **1** из красного фосфора и арилгалогенида показало, что процесс состоит из трёх эндотермических стадий, включающих акт инициирования – разрыв связи P–P, с последующим замещением галогена в молекуле арилгалогенида на фосфор.

## Глава 2

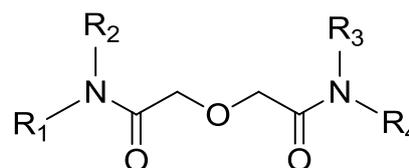
## Конформационный анализ и механизмы реакций получения фосфорилсодержащих амидов

### 2.1. Литературная справка

Производные карбамоилметилфосфиноксидов (КМФО) известны как эффективные экстрагенты редкоземельных элементов и актиноидов из растворов минеральных кислот [112-129]. Высокая координирующая способность этих соединений обусловлена наличием в молекуле полярных фосфорильной и амидной групп. КМФО используются в промышленных процессах переработки отработанного ядерного топлива [130, 131], для переработки радиоактивных отходов и разделения трансплутониевых элементов [132, 133], участвуют в процессах сверхкритической флюидной экстракции [134, 135], а также служат для модификации полимеров и композитов для колоночной хроматографии [136-138]. Карбамоилметилфосфиноксиды, модифицированные по метиленовому мостику диалкиламидометильной группой, являются потенциальными нейропротекторами [139, 140]. Комплексы марганца (II) с КМФО проявляют люминесцентные свойства [141]. Палладиевые комплексы, содержащие фосфорилзамещённые КМФО в качестве лигандов, обладают каталитической активностью в реакции Сузуки [142].



КМФО



ДГА

Основной областью применения диамидов дигликолевой кислоты (ДГА) является переработка радиоактивных отходов промышленности [112, 114, 115, 143-148]. Также они применяются при создании композиционных материалов для хроматографии [149-151], перспективно их использование при восстановлении редкоземельных металлов из никель-металлгидридных аккумуляторов [152].

Несмотря на продолжительное практическое использование карбамоилметилфосфиноксидов, их пространственное строение изучено в малой степени. В литературе

имеются данные о структуре комплексов КМФО с редкоземельными элементами и актиноидами [153-155], марганцем (II) [156] и ртутью (II) [157] в кристаллическом состоянии. Методом РСА определено строение дифенил-*N,N*-диметилкарбамоилметилфосфинооксида (рис. 25а) и его протонированной формы [158], (морфолинкарбамоил)метил-дифенилфосфинооксида [159], дифенил-*N,N*-диметилкарбамоилметилфосфинооксида [160] (рис. 25б), *N*-арилзамещённого КМФО, модифицированного фосфорильной группой (рис. 25в), и его комплексов с Pd(II) и Re(I) [161]. Для простейших КМФО наблюдаются такие общие геометрические характеристики, как плоский амидный фрагмент, *цис*-ориентация фенильных заместителей относительно фосфорильной группы и *гош*-ориентация метиленового мостика относительно группы P=O [158-160]. Сведения о конформационном поведении в растворе имеются только для P(X)-модифицированных (X = O, S) *N*-арилзамещённых КМФО: экспериментальный и теоретический конформационный анализ методами дипольных моментов и квантовой химии показал, что эти соединения существуют в растворе в виде равновесия нескольких конформеров с внутримолекулярными водородными связями H...X [162].

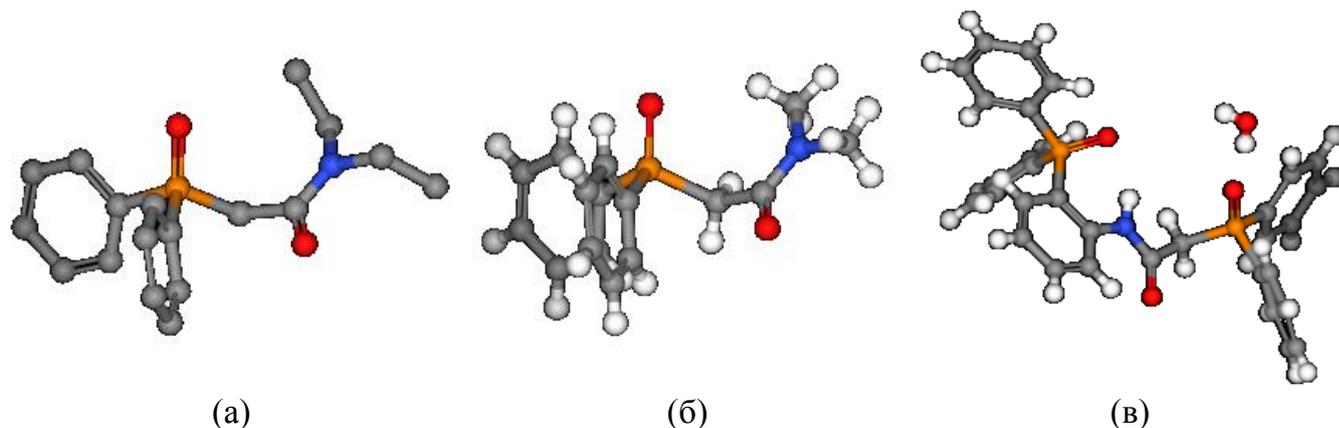


Рисунок 25 – Молекулярные структуры дифенил-*N,N*-диэтилкарбамоилметилфосфинооксида [158] (а), дифенил-*N,N*-диметилкарбамоилметилфосфинооксида [160] (б) и 2-(дифенилфосфорил)-*N*-(2-(дифенилфосфорил)фенил)ацетамида [161] (в) по данным РСА

Также в литературе недостаточно внимания уделяется изучению строения свободных ДГА лигандов: имеются данные о строении в кристалле нескольких простейших диамидов дигликолевой кислоты, не содержащих фосфорильные группы [163-165] (рис. 26), и преимущественно описано строение металлокомплексов [166-171].

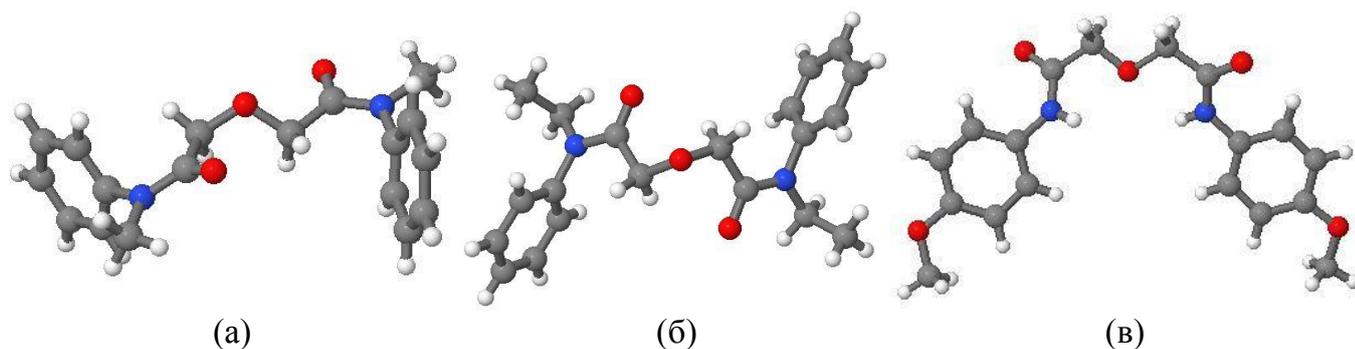
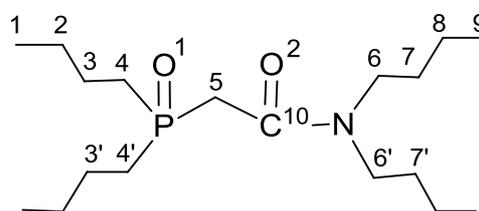


Рисунок 26 – Молекулярные структуры  $N,N'$ -диметил- $N,N'$ -дифенил-3-оксапентадиамида [163] (а),  $N,N'$ -диэтил- $N,N'$ -дифенил-3-оксапентадиамида [164] (б) и  $N,N'$ -бис(4-метоксифенил)-3-оксапентадиамида [165] (в) по данным РСА

Таким образом, анализ литературных данных показал, что информация о пространственном строении карбамоилметилфосфиноксидов и диамидов дигликолевой кислоты в растворе весьма ограничена.

## 2.2. Полярность и строение $N,N$ -дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты

Несмотря на то, что  $N,N$ -дибутиламид дибутилфосфорилуксусной кислоты **25** является одним из простейших представителей КМФО – аналогом наиболее изученного  $N,N$ -дибутиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты, данных о его строении в литературе нет. Поскольку соединение **25** является жидкостью, получить данные РСА невозможно. Поэтому мы исследовали строение **25** в растворе методами дипольных моментов и квантовой химии DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p), включая СРСМ модель [172].



**25**

Экспериментальный дипольный момент  $N,N$ -дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты **25** впервые определён в растворе бензола и составляет 3.39 Д. Полученное значение полярности достаточно высокое, что характерно для соединений четырёхкоординированного фосфора с кратной связью P=O [94].

С целью выявления особенностей строения ацетамида **25** в растворе был осуществлён его экспериментальный и теоретический конформационный анализ. Квантово-химические расчёты проведены методом DFT B3PW91/6-311++G(df,p), а также с использованием модели CPCM, учитывающей влияние растворителя [104]. Для соединения **25** были найдены энергетически предпочтительные конформеры и рассчитаны их энергетические параметры и дипольные моменты (табл. 13).

Таблица 13 – Относительные энергии (кДж/моль), энергии Гиббса (кДж/моль), теоретические и вычисленные дипольные моменты (Д) и процентное содержание (*n*, %) предпочтительных конформеров соединения **25**

Конформер	$\mu_{\text{выч}}$	Газовая фаза			Раствор (CPCM модель)			
		$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	<i>n</i>
<b>25a</b>	2.87	0.0	0.0	2.05	0.0	0.0	2.71	23.7
<b>25б</b>	2.66	0.0	3.3	1.92	0.4	1.9	2.79	11.2
<b>25в</b>	2.69	0.4	4.0	2.04	0.9	2.0	2.82	10.5
<b>25г</b>	2.76	2.2	4.2	2.02	1.3	1.5	2.91	12.9
<b>25д</b>	2.91	3.4	5.4	1.95	3.9	5.0	2.62	3.1
<b>25е</b>	3.22	3.5	5.5	2.28	3.7	3.8	3.13	5.1
<b>25ж</b>	2.73	3.8	7.5	2.01	4.5	5.7	2.90	2.4
<b>25з</b>	2.73	3.9	4.3	2.01	4.1	3.5	2.79	5.8
<b>25и</b>	2.69	4.2	7.4	2.10	5.0	5.3	2.98	2.8
<b>25к</b>	3.67	4.4	4.9	2.72	5.4	5.0	4.09	3.2
<b>25л</b>	3.54	4.5	8.1	2.59	5.3	6.2	4.11	1.9
<b>25м</b>	3.59	4.9	7.1	2.71	6.1	7.1	4.09	1.4
<b>25н</b>	2.40	5.6	8.2	1.73	6.4	7.3	2.25	1.3
<b>25о</b>	2.44	5.7	7.9	1.57	6.6	6.6	2.06	1.7
<b>25п</b>	2.70	5.9	7.7	2.17	5.4	4.1	2.93	4.6
<b>25р</b>	3.00	5.9	8.7	2.29	5.5	6.5	2.95	1.7
<b>25с</b>	3.71	6.5	8.3	2.92	6.4	6.3	4.29	1.9
<b>25т</b>	4.12	7.8	8.7	4.85	6.7	6.3	5.72	1.9
<b>25у</b>	4.14	8.0	8.5	4.62	6.4	5.1	5.47	3.0

Оценка процентного содержания предпочтительных конформеров проводилась с использованием энергий Гиббса. Вычисленные дипольные моменты получены на основе геометрических параметров из результатов теоретических расчетов, а также следующих моментов связей и групп:  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{P})$  0.83 Д [94];  $m(\text{P}=\text{O})$  3.40 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{Et}_3\text{P}=\text{O}$  [94];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^2})$  0.75 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  [97];  $m(\text{C}=\text{O})$  1.94 Д [173];  $m(\text{N} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^2})$  0.94 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  [97];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{N})$  0.53 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{Me}_3\text{N}$  [97];  $m(\text{H} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^3})$  0.28 Д [98].

По данным теоретических расчётов были получены девятнадцать энергетически предпочтительных конформеров (табл. 13, рис. 27 и П8). Такое конформационное разнообразие обусловлено наличием в молекуле большого количества осей вращения и различным расположением четырёх бутильных заместителей. Для всех полученных конформеров характерны пирамидальное строение атома фосфора и плоский амидный фрагмент. В зависимости от строения ацетамидной части молекулы **25** предпочтительные конформеры можно разделить на три группы.

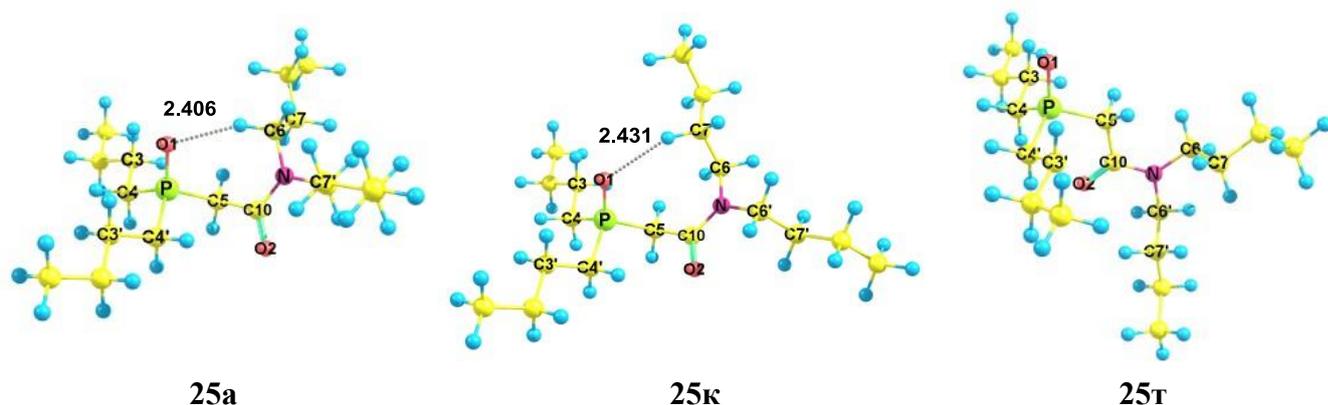


Рисунок 27 – Структуры конформеров **25а**, **25к** и **25т** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM

Наиболее обширная группа включает конформеры **25а-25и**, **25н-25р**, характеризующиеся *gash*-ориентацией метиленового мостика относительно фосфорильной группы (углы  $\text{O}=\text{P}-\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^2}$  составляют  $63-78^\circ$ ). В этих конформерах возможен слабый внутримолекулярный контакт между атомом кислорода фосфорильной группы и атомом водорода при первом атоме углерода одного из бутильных заместителей в амидной группе (табл. 14), при этом образуется семичленный цикл. Конформеры **25а-25и**, **25н-25р** отличаются расположением трёх других бутильных

заместителей, которые *гош*- или *транс*-ориентированы относительно связи P=O и *гош*-ориентированы относительно связи C<sub>sp2</sub>-N (углы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\theta$  соответственно, табл. 14).

Таблица 14 – Теоретические геометрические параметры конформеров **25a-25y**: углы (°)  $\alpha$  O1=P-C4-C3,  $\beta$  O1=P-C4'-C3',  $\gamma$  O1=P-C5-C10,  $\delta$  P-C5-C10=O2,  $\epsilon$  O2=C10-N-C6,  $\zeta$  C10-N-C6-C7,  $\eta$  O2=C10-N-C6',  $\theta$  C10-N-C6'-C7', расстояния  $l$  (Å) P=O1...H1-C6, \*P=O1...H2-C7

Конформер	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\theta$	$l$
<b>25a</b>	56	55	70	90	-178	-94	2	-91	2.406
<b>25б</b>	-59	176	68	89	-178	-94	1	-90	2.415
<b>25в</b>	52	177	69	90	-178	-94	1	-91	2.405
<b>25г</b>	-176	58	68	89	-177	-94	2	-90	2.410
<b>25д</b>	-50	-39	69	91	-177	-94	3	-93	2.394
<b>25е</b>	-59	35	63	89	-177	-94	1	-90	2.450
<b>25ж</b>	-59	176	68	90	-176	-98	2	79	2.401
<b>25з</b>	56	55	70	90	-177	-97	2	79	2.397
<b>25и</b>	52	178	69	90	-176	-97	2	79	2.396
<b>25к</b>	52	51	61	73	179	94	-1	89	2.431*
<b>25л</b>	-60	177	62	72	178	92	-2	90	2.438*
<b>25м</b>	50	178	63	73	179	94	-1	89	2.437*
<b>25н</b>	59	-38	77	97	-177	-99	2	78	2.374
<b>25о</b>	-50	-38	78	92	-177	-99	2	78	2.368
<b>25п</b>	-176	59	70	90	-177	-97	2	79	2.403
<b>25р</b>	-177	-39	67	91	-177	-94	3	-92	2.389
<b>25с</b>	-178	57	60	73	179	93	-1	90	2.440*
<b>25т</b>	56	-57	175	12	176	104	0	-79	–
<b>25у</b>	-60	-55	165	48	179	-86	2	-94	–

В конформерах **25к-25м** и **25с**, входящих во вторую группу, метиленовый мостик также *гош*-ориентирован относительно связи P=O (угол  $\gamma$ , табл. 14), причем в них возможно возникновение слабого взаимодействия между атомом кислорода фосфорильной группы и атомом водорода при втором атоме углерода одного из бутильных заместителей амидного фрагмента (табл. 14), в результате которого

образуется внутримолекулярный восьмичленный цикл, стабилизирующий данные ротамеры. Бутильные заместители *гош*- или *транс*-ориентированы относительно группы P=O и *гош*- относительно связи C<sub>sp2</sub>-N (углы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\zeta$ ,  $\theta$  соответственно, табл. 14). Конформеры **25к-25м** и **25с** имеют более высокие значения полярности (более 4 Д), чем конформеры первой группы.

В конформерах **25т** и **25у**, отнесённых к третьей группе, метиленовый мостик *транс*-ориентирован относительно связи P=O (угол  $\gamma$ , табл. 14). Бутильные заместители расположены *гош*- или *транс*- относительно связи P=O и *гош*- относительно связи C<sub>sp2</sub>-N (углы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\zeta$ ,  $\theta$  соответственно, табл. 14). Конформеры третьей группы имеют наиболее высокие относительные энергии, вероятно, из-за отсутствия внутримолекулярных контактов. Полярность форм **25т** и **25у** тоже самая высокая, более 5 Д (табл. 13).

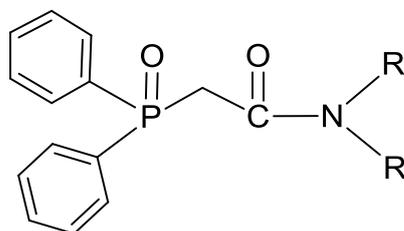
Сравнение вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов и теоретических полярностей конформеров соединения **25** (табл. 13) показало, что теоретические дипольные моменты в газовой фазе имеют заниженные значения (около 1 Д), тогда как значения, рассчитанные с использованием СРСМ модели, несомненно, более точные.

Таким образом, можно заключить, что в растворе *N,N*-дибутиламид дибутилфосфорилуксусной кислоты **25** существует в виде конформационного равновесия нескольких форм с заторможенными *гош*- и *транс*-ориентациями заместителей у атома фосфора относительно связи P=O. В этих предпочтительных конформерах возможно образование внутримолекулярных водородных контактов между атомами водорода бутильных радикалов амидной части молекулы и атомом кислорода группы P=O.

### 2.3. Полярность и строение *N,N*-диалкиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты

*N,N*-дибутиламид дифенилфосфорилуксусной кислоты **26** применяется в TRUEX-процессе переработки ядерных отходов [174], поэтому наиболее изучен среди КМФО и служит модельным соединением. Для исследования строения сложных модифицированных КМФО в растворе необходима опорная точка в виде сведений о геометрии более простых молекул в аналогичных условиях. Поэтому мы исследовали строение *N,N*-диэтиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты **26**, *N,N*-дибутиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты **27** и *N,N*-диоктиламида дифенилфосфорилуксусной

кислоты **28** в растворе методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p), в том числе с использованием CPCM модели [175].



R = Et **26**, Bu **27**, Oct **28**

Экспериментальные дипольные моменты *N,N*-диалкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты **26-28** определены впервые в растворе бензола, для соединений **26** и **27** также в тетрахлорметане (табл. 15).

Таблица 15 – Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений **26-28**

Соединение	Растворитель	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор.}, \text{см}^3$	$\mu, \text{Д}$
<b>26</b>	Бензол	3.741	0.234	208.118	3.17
	Тетрахлорметан	4.892	0.571	143.992	2.64
<b>27</b>	Бензол	2.749	0.132	182.950	2.98
	Тетрахлорметан	4.991	0.543	175.611	2.96
<b>28</b>	Бензол	1.718	0.079	149.117	2.69

Ацетамиды **26-28** обладают достаточно высокой полярностью, что характерно для соединений четырёхкоординированного фосфора с кратной связью P=O [94].

Теоретический конформационный анализ фосфорилированных ацетамидов **26-28** проведён с использованием квантово-химических расчётов DFT B3PW91/6-311++G(df,p) и модели CPCM, учитывающей влияние растворителя. Для всех соединений найдены энергетически предпочтительные конформеры, рассчитаны их энергетические, геометрические параметры и теоретические дипольные моменты (табл. 16).

Содержание конформеров в смеси рассчитано на основе энергий Гиббса. Вычисленные дипольные моменты конформеров получены с использованием геометрии из результатов расчётов и следующих моментов связей и групп:  $m(\text{C}_{\text{Ph}} \rightarrow \text{P})$  1.09 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  [94];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{P})$  0.83 Д [94];  $m(\text{P}=\text{O})$  2.94 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}$

$C_6H_5P=O$  [94];  $m(C_{sp^3} \rightarrow C_{sp^2})$  0.75 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} C_6H_5CH_3$  [97];  $m(C \Rightarrow O)$  1.94 Д [173];  $m(N \rightarrow C_{sp^2})$  0.94 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} CH_3C(O)NH_2$  [97];  $m(C_{sp^3} \rightarrow N)$  0.53 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} Me_3N$  [97];  $m(H \rightarrow C_{sp^3})$  0.28 Д [98].

Таблица 16 – Относительные энергии (кДж/моль), энергии Гиббса (кДж/моль), теоретические и вычисленные дипольные моменты (Д) и процентное содержание ( $n$ , %) предпочтительных конформеров соединений **26-28**

Конформер	$\mu_{\text{выч}}$	Газовая фаза			Раствор (СРСМ модель)			
		$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	$n$
<b>26а</b>	1.99	0.0	0.0	1.34	0.0	0.0	2.20	64.8
<b>26б</b>	2.31	3.9	3.6	1.33	4.2	3.4	2.15	16.6
<b>26в</b>	1.78	5.0	4.7	1.22	6.4	7.4	1.56	3.4
<b>26г</b>	1.20	5.2	6.7	1.32	6.5	8.1	1.63	2.5
<b>26д</b>	2.69	6.3	6.7	3.41	5.6	7.3	4.25	3.4
<b>26е</b>	4.00	-	-	-	7.6	5.7	4.02	6.6
<b>26ж</b>	2.05	7.9	8.5	3.40	7.8	9.2	4.21	1.6
<b>26з</b>	2.89	8.4	9.6	3.78	8.0	9.9	4.58	1.2
<b>27а</b>	1.98	0.0	0.0	1.29	0.0	0.0	2.09	66.7
<b>27б</b>	1.69	4.2	3.9	1.33	4.4	3.4	2.16	17.1
<b>27в</b>	1.48	4.3	4.0	1.21	6.5	6.2	1.48	5.5
<b>27г</b>	1.81	4.5	6.9	1.38	6.6	10.2	1.65	1.1
<b>27д</b>	2.62	6.1	7.0	3.49	5.2	7.3	4.32	3.6
<b>27е</b>	2.59	7.7	8.3	3.41	7.7	9.4	4.26	1.5
<b>27ж</b>	2.88	7.8	9.3	3.80	7.6	10.1	4.63	1.1
<b>27з</b>	4.11	-	-	-	7.9	7.4	4.26	3.4
<b>28а</b>	1.94	0.0	0.0	1.26	0.0	0.0	2.14	56.2
<b>28б</b>	1.66	4.2	3.5	1.34	4.5	3.8	2.29	12.1
<b>28в</b>	1.62	4.5	4.4	1.22	6.6	7.5	1.61	2.7
<b>28г</b>	1.82	4.4	5.8	1.45	6.7	6.4	1.54	4.3
<b>28д</b>	2.70	5.6	5.2	3.53	5.1	6.1	4.34	4.9
<b>28е</b>	2.59	7.4	7.6	3.41	7.5	8.6	4.23	1.8
<b>28ж</b>	2.72	7.7	9.1	3.82	7.6	9.4	4.64	1.3
<b>28з</b>	3.93	-	-	-	7.9	3.0	4.00	16.7

В результате квантово-химической расчётов для ацетамида **26** было получено восемь энергетически предпочтительных конформеров (табл. 16., рис. 28). Для всех

конформеров характерна *цис*-ориентация фенильных заместителей относительно фосфорильной группы. Основное отличие конформеров заключается во взаимном расположении следующих связей: группа P=O1 и связь C6–C7 расположены *+синклиально* в **26а-г** и **26е** и *+антиклиально* в **26д**, **26ж** и **26з**, а связи P–C6 и C7=O2 *+антиклиальны* в **26а-г** и *+синклиальны* в **26д-з** (табл. 17). Также различно расположение этильных заместителей у атома азота: связи C7–N и C8–C9 расположены *-антиклиально* в **26а**, **26б**, **26д** и **26ж** и *+антиклиально* в остальных конформерах, связи C7–N и C10–C11 расположены *-антиклиально* в **26а**, **26г** и **26д** и *+антиклиально* в остальных конформерах.

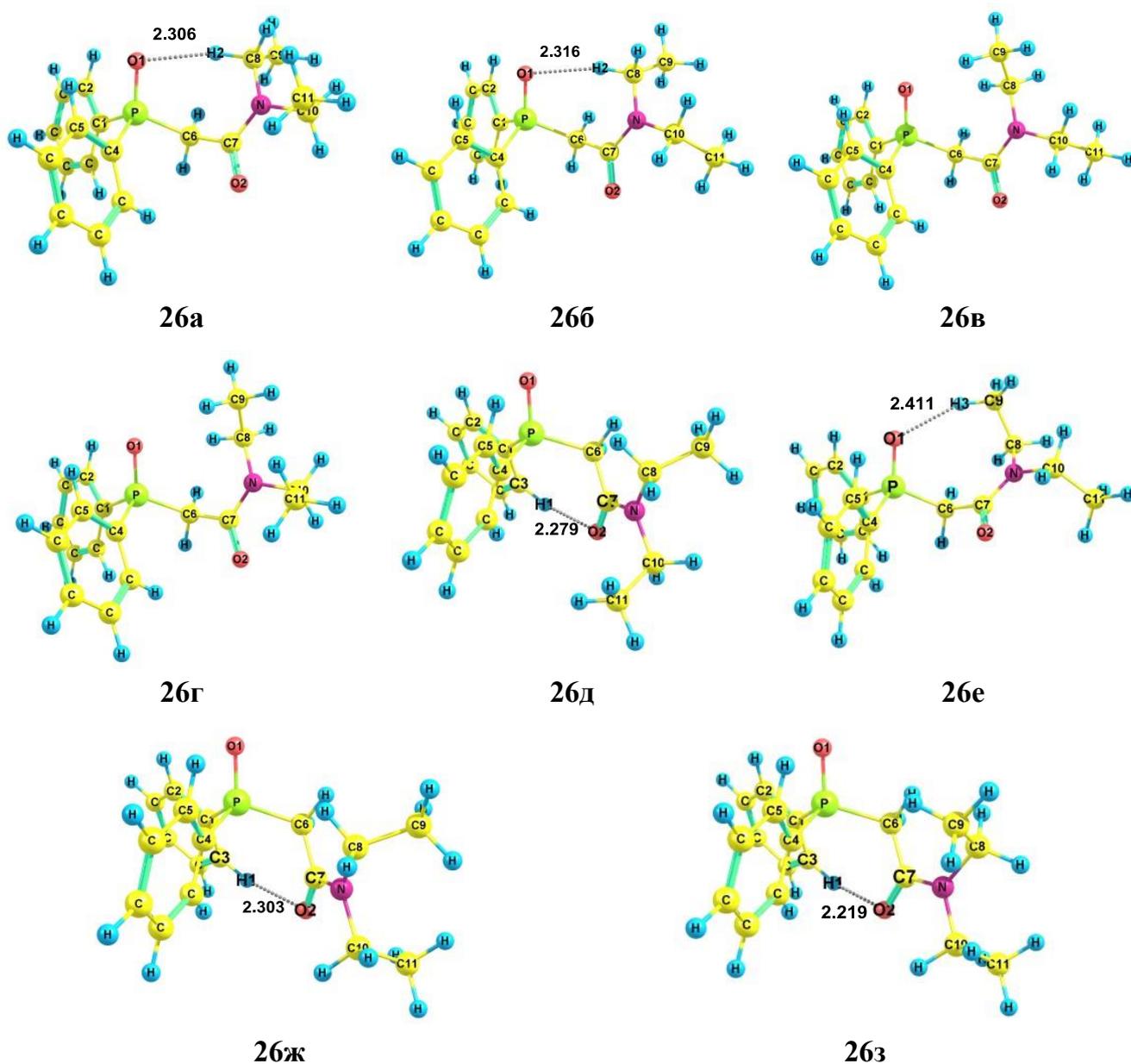


Рисунок 28 – Предпочтительные конформеры **26** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) + CPCM. Расстояния даны в Å

Таблица 17 – Теоретические геометрические параметры конформеров **26-28**: углы (°)  $\alpha$  O1=P-C1-C2,  $\beta$  O1=P-C4-C5,  $\gamma$  O1=P-C6-C7,  $\delta$  P-C6-C7=O2,  $\varepsilon$  O2=C7-N-C8,  $\zeta$  C7-N-C8-C9,  $\eta$  O2=C7-N-C10,  $\theta$  C7-N-C10-C11

Конформер	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\varepsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\theta$
<b>26a</b>	9	26	71	97	180	-94	1	-91
<b>26б</b>	6	25	72	97	-178	-102	1	77
<b>26в</b>	7	26	76	103	178	116	5	83
<b>26г</b>	7	26	75	104	176	126	4	-82
<b>26д</b>	-26	-15	147	78	-177	-93	4	-94
<b>26е</b>	-16	1	59	76	178	96	-1	89
<b>26ж</b>	-26	-10	147	84	-176	-101	2	77
<b>26з</b>	-23	-12	150	62	174	93	-2	90
<b>27a</b>	8	26	72	97	179	-94	0	-90
<b>27б</b>	7	25	73	97	-179	-99	1	78
<b>27в</b>	7	25	78	103	179	114	5	83
<b>27г</b>	7	26	75	103	176	126	4	-82
<b>27д</b>	-26	-15	148	79	-177	-93	4	-93
<b>27е</b>	-26	-10	147	84	-177	-97	1	79
<b>27ж</b>	-23	-12	150	61	174	93	-2	90
<b>27з</b>	-20	-2	56	74	178	94	-2	89
<b>28a</b>	7	25	72	96	179	-94	0	-91
<b>28б</b>	8	25	72	96	-179	-97	1	79
<b>28в</b>	7	26	77	103	179	114	5	83
<b>28г</b>	6	26	75	104	175	126	4	-82
<b>28д</b>	-26	-16	147	79	-177	-93	4	-93
<b>28е</b>	-26	-10	147	84	-177	-96	1	80
<b>28ж</b>	-23	-12	150	62	174	92	-2	90
<b>28з</b>	-15	4	59	75	178	95	-1	89

В большинстве конформеров соединения **26** возможны слабые внутри-молекулярные контакты (рис. 28). Взаимодействие атома кислорода фосфорильной группы и одного из атомов водорода этильного заместителя наблюдается в конформерах **26a**, **26б** и **26е** (расстояния P=O1...H2-C8 составляют 2.306 Å в **26a**, 2.318 Å в **26б**, а P=O1...H3-C9 – 2.411 Å в **26е**). Атом кислорода карбонильной группы взаимодействует

с одним из атомов водорода фенильного заместителя в конформерах **26д**, **26ж** и **26з** (расстояния  $C7=O2 \cdots H1-C3$  составляют 2.279 Å в **26д**, 2.303 Å в **26ж** и 2.219 Å в **26з**).

Удлинение алкильных радикалов в дибутиламиде **27** не приводит к изменению количества конформеров по сравнению с диэтиламидом **26**. По данным квантово-химических расчётов для соединения **27** найдено восемь энергетически предпочтительных конформеров (табл. 16., рис. 29).

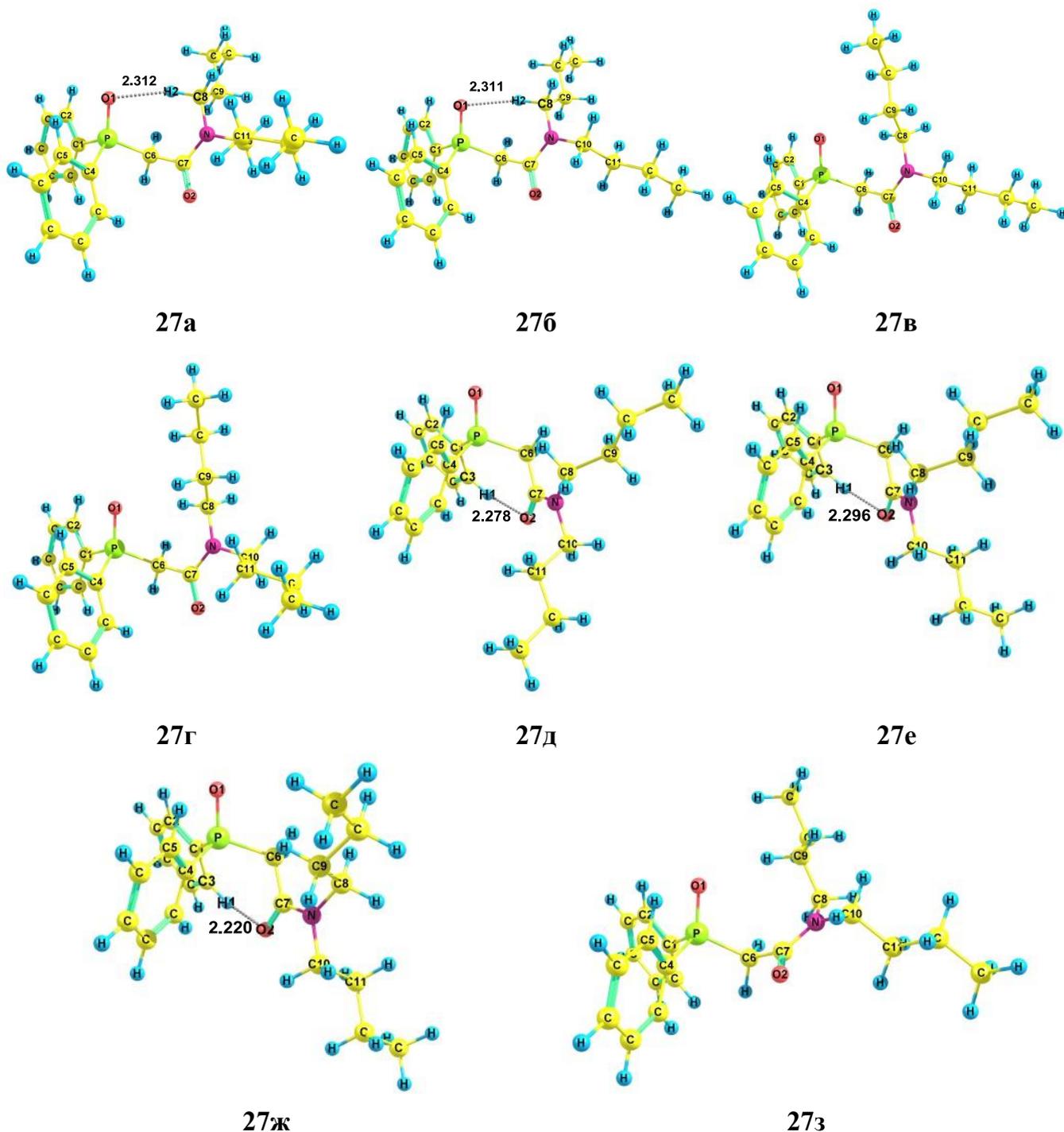


Рисунок 29 – Предпочтительные конформеры **27** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) + CPSCM. Расстояния даны в Å

Геометрические параметры конформеров **27а-27з** аналогичны таковым для **26а-26з** (табл. 17). Во всех конформерах атом фосфора имеет пирамидальное строение, амидный фрагмент плоский, фенильные заместители *цис*-ориентированы относительно группы P=O, бутильные заместители у атома азота имеют зигзагообразную конфигурацию. Конформеры отличаются расположением следующих связей: фосфорильная группа P=O1 и связь C6–C7 *синклинали*ны в **27а-27г** и **27з** и *антиклинали*ны в **27д-27ж**, связь P–C6 и карбонильная группа C7=O2 *антиклинали*ны в **27а-27г** и *синклинали*ны в **27д-27з**, связи C7–N и C8–C9 расположены *-антиклинали*но в **27а, 27б, 27д** и **27е** и *+антиклинали*но в остальных конформерах, связи C7–N и C10–C11 расположены *-антиклинали*но в **27а, 27г** и **27д** и *+антиклинали*но в остальных конформерах. (табл. 17).

В некоторых конформерах возможно образование слабых внутримолекулярных контактов с участием атома кислорода фосфорильной группы и одного из атомов водорода бутильного заместителя (расстояния P=O1...H2–C8 составляют 2.312 Å в **27а**, 2.311 Å в **27б**) или атома кислорода карбонильной группы и одного из атомов водорода фенильного заместителя (расстояния C7=O2...H1–C3 составляют 2.278 Å в **27д**, 2.296 Å в **27е** и 2.220 Å в **27ж**) (рис. 29).

Так же, как и для соединений **26** и **27** для диоктилзамещённого производного **28** найдено восемь конформеров с низкими относительными энергиями (табл. 16., рис. 30). В конформерах **28а-з** атом фосфора пирамидален, амидная группа уплощена, фенильные кольца имеют *цис*-ориентацию относительно P=O1, октильные заместители зигзагообразны. Фосфорильная группа P=O1 и связь C6–C7 имеют взаимное *+синклинали*ное расположение в **28а-28г** и **28з** и *+антиклинали*ное в **28д-28ж**, а карбонильная группа C7=O2 и связь P–C6 – *+антиклинали*ное в **28а-28г** и *синклинали*ное в **28д-28з** (табл. 17). В конформерах **28а, 28б, 28д** и **28е** связи C7–N и C8–C9 имеют *-антиклинали*ное расположение; в **28в, 28г, 28ж** и **28з** – *+антиклинали*ное расположение, связи C7–N и C10–C11 расположены *-антиклинали*но в **28а, 28г** и **28д** и *+антиклинали*но в остальных конформерах. (табл. 17).

Внутримолекулярные взаимодействия с участием атома кислорода фосфорильной группы и одного из атомов водорода октильного заместителя наблюдаются в конформерах **28а, 28б** и **28з** (расстояния P=O1...H2–C8 составляют 2.316 Å в **28а**, 2.317 Å в **28б**, а расстояние P=O1...H3–C9 2.430 Å в **28з**). В конформерах **28д-28ж** возможен внутримолекулярный контакт между атомом кислорода карбонильной группы и одним из атомов водорода фенильного кольца (расстояния C7=O2...H1–C3 составляют 2.281 Å в **28д**, 2.301 Å в **28е** и 2.223 Å в **28ж**) (рис. 30).

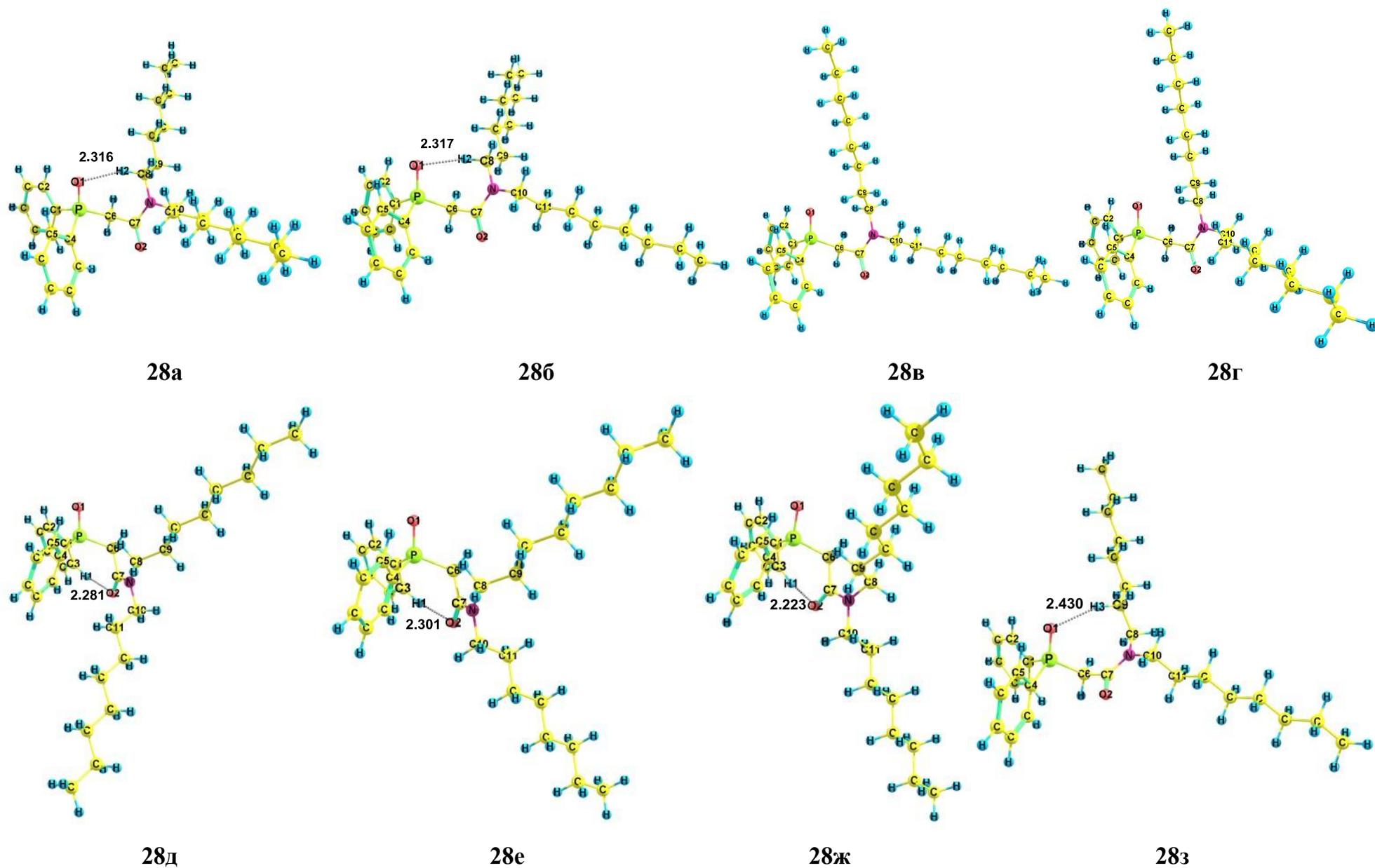


Рисунок 30 – Предпочтительные конформеры **28** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) + CPCM. Расстояния даны в Å

Зарегистрированы ИК спектры соединений **26-28** в кристаллическом и жидком (расплав, раствор в бензоле) состояниях (рис. 31-33). Спектры в разных агрегатных состояниях отличаются: для **26** наблюдается сдвиг полосы валентных колебаний карбонильной группы в область более высоких частот при переходе от твёрдого состояния к жидкому, а для соединений **27** и **28** – сдвиг полосы валентных колебаний фосфорильной группы в область более высоких частот, что может свидетельствовать о присутствии различных конформеров в разных агрегатных состояниях или о наличии взаимодействий в кристаллической упаковке. Также следует отметить, что пик, соответствующий колебаниям C=O, является составным: он уширенный, а его форма неровная. Сопоставление экспериментальных ИК спектров и смоделированных спектров конформеров показало, что соединения **26-28** существуют в растворе в виде конформационного равновесия (табл. 18).

Таблица 18 – Частоты колебаний фосфорильной и карбонильной групп **26-28**; теоретические значения приведены для конформеров **а-з** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) + CPCM

	P=O			C=O		
	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
$\nu_{\text{эксп}}$ кристалл	1204, 1221	1187	1189, 1193	1633	1642	1637
$\nu_{\text{эксп}}$ расплав	1203	-	-	1640	-	-
$\nu_{\text{эксп}}$ раствор	1206, 1220	1206	1206	1643	1643	1642
$\nu_{\text{теор}}$ <b>а</b>	1205	1204	1203	1696	1695	1695
$\nu_{\text{теор}}$ <b>б</b>	1205	1204	1204	1694	1694	1694
$\nu_{\text{теор}}$ <b>в</b>	1211	1210	1209	1688	1686	1686
$\nu_{\text{теор}}$ <b>г</b>	1210	1209	1208	1690	1689	1688
$\nu_{\text{теор}}$ <b>д</b>	1195	1193	1192	1689	1688	1688
$\nu_{\text{теор}}$ <b>е</b>	1209	1192	1193	1687	1694	1686
$\nu_{\text{теор}}$ <b>ж</b>	1193	1192	1191	1684	1686	1683
$\nu_{\text{теор}}$ <b>з</b>	1193	1209	1207	1694	1683	1693

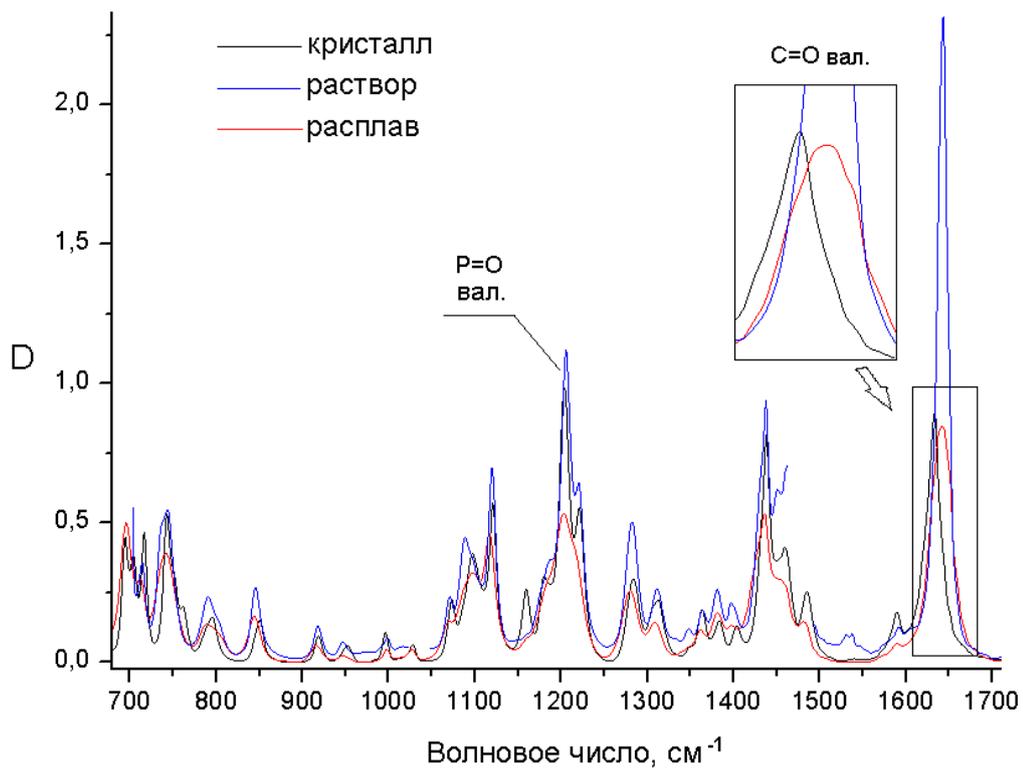


Рисунок 31 – ИК спектры соединения **26** в разных агрегатных состояниях

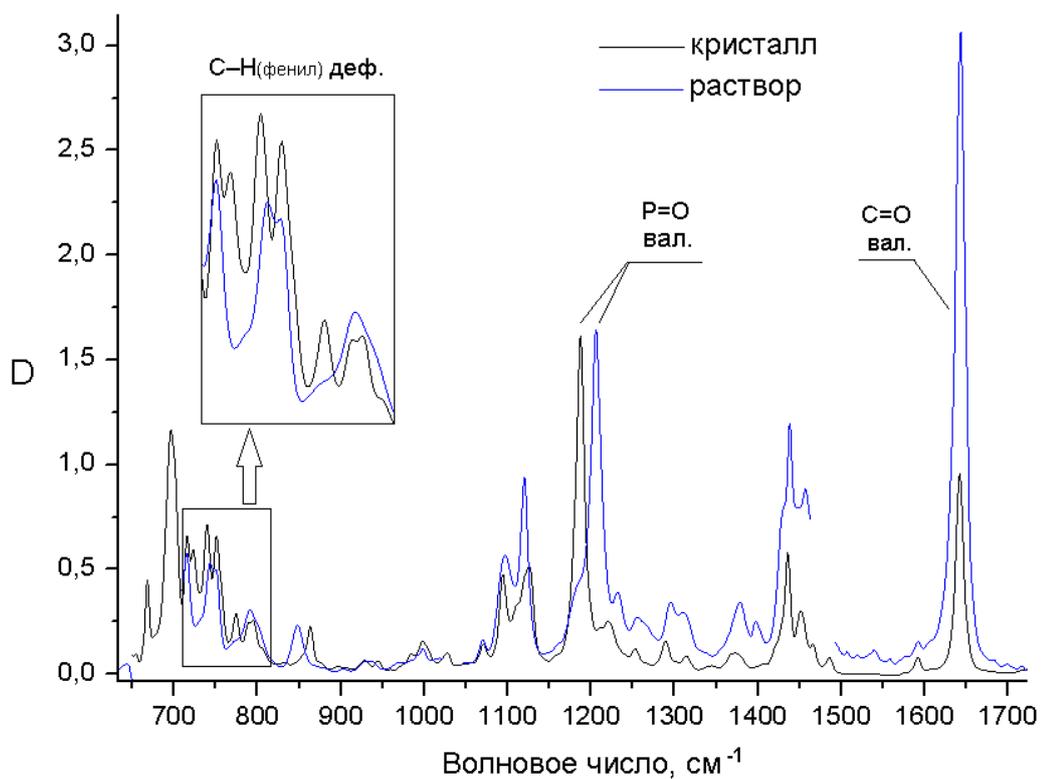


Рисунок 32 – ИК спектры соединения **27** в разных агрегатных состояниях

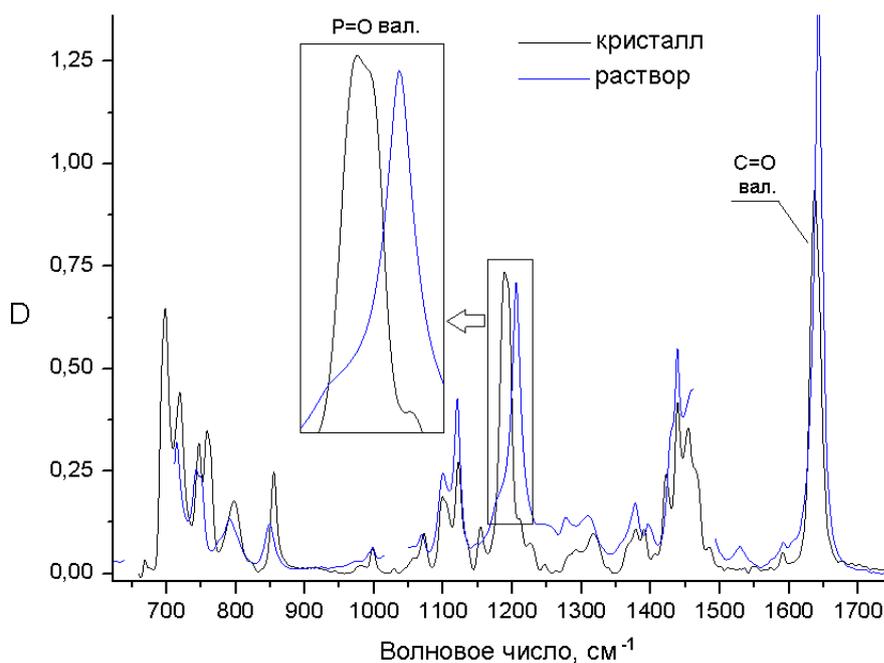


Рисунок 33 – ИК спектры соединения **28** в разных агрегатных состояниях

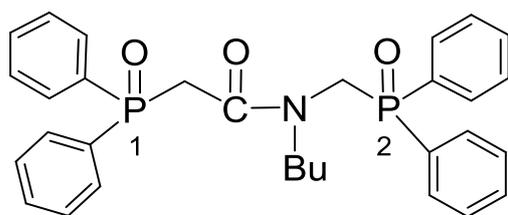
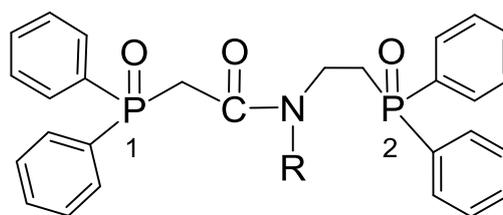
Обобщая полученные экспериментальные данные (полярность, ИК спектры) и результаты квантово-химических расчётов, мы можем сделать вывод, что соединения **26-28** существуют в растворе в виде конформационного равновесия с преобладанием форм с *синклиальным* расположением связи  $C_{sp3}-C_{sp2}$  относительно фосфорильной группы и *антиклиальным* расположением карбонильной группы и связи  $P-C_{sp3}$ .

Анализ результатов теоретических расчётов в газовой фазе и в растворе показал, что учёт растворителя в виде поляризуемого континуума приводит к увеличению теоретических дипольных моментов конформеров и позволяет приблизиться к экспериментальному дипольному моменту, при этом изменение геометрии конформеров и их относительных энергий и энергий Гиббса мало. Конформеры **26e**, **27z** и **28z**, геометрия которых соответствует данным РСА [158], были получены только при расчётах с использованием модели СРСМ, в газовой фазе происходит оптимизация этих структур в другие конформеры. Также важно отметить, что геометрия молекулы в кристаллическом состоянии, считающаяся наиболее устойчивой, по результатам расчётов обладает значительными энергией и энергией Гиббса (табл. 16). Вероятно, существование не самой выгодной структуры в кристалле обусловлено межмолекулярными взаимодействиями в кристаллической упаковке.

## 2.4. Полярность и конформационный анализ *N*-алкил-*N*-(дифенилфосфорил)-алкиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты

Недавно синтезированы *N*-алкил-*N*-(дифенилфосфорил)алкиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты **29-32** с целью изменения и улучшения комплексообразующих характеристик классических КМФО [176, 177].

Мы исследовали пространственное строение *N*-бутил-*N*-(дифенилфосфорил)-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты **29**, *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)-этил]амида дифенилфосфорилуксусной кислоты **30**, *N*-бутил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)-этил]амида дифенилфосфорилуксусной кислоты **31** и *N*-октил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)-этил]амида дифенилфосфорилуксусной кислоты **32** методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p) [178].

**29**R = Me **30**, Bu **31**, Oct **32**

Мы определили ранее неизвестные полярности соединений **29-32** [178, 179]. Экспериментальные значения дипольных моментов были определены в разбавленных растворах бензола с помощью второго метода Дебая. Экспериментальные дипольные моменты **29-32** приведены в табл. 19; их значения высоки, что характерно для соединений четырёхкоординированного фосфора (2.5-5.0 Д) [94].

Таблица 19 – Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений **29-32** в бензоле

Соединение	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор.}, \text{см}^3$	$\mu, \text{Д}$
<b>29</b>	4.839	0.307	451.40	4.67
<b>30</b>	6.106	0.303	547.82	5.15
<b>31</b>	5.070	0.214	496.84	4.90
<b>32</b>	4.091	0.259	432.32	4.77

При вычислении дипольных моментов по векторно-аддитивной схеме использовали теоретические геометрические параметры и следующие моменты связей и групп:  $m(\text{C}_{\text{Ph}} \rightarrow \text{P})$  1.09 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  [94];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{P})$  0.83 Д [94];  $m(\text{P}=\text{O})$  2.94 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\text{O}$  [94];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^2})$  0.75 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  [97];  $m(\text{C}=\text{O})$  1.94 Д [173];  $m(\text{N} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^2})$  0.94 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  [97];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{N})$  0.53 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} \text{Me}_3\text{N}$  [97];  $m(\text{H} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^3})$  0.28 Д [98].

Амиды фосфорилуксусной кислоты **29-32** представляют собой полифункциональные полярные соединения. Два фосфорилсодержащих фрагмента с объёмными фенильными заместителями при атоме фосфора связаны амидной группой через алкиленовые мостики, у атома азота есть подвижный алкильный заместитель. Все фрагменты молекулы могут свободно вращаться вокруг одинарных связей, функциональные группы могут участвовать во внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействиях, что приводит к появлению большого количества возможных конформеров.

Для выявления особенностей пространственного строения ацетамидов **29-32** в растворе мы осуществили экспериментальный и теоретический конформационный анализ. С помощью квантово-химических расчётов DFT B3PW91/6-311++G(df,p) найдены предпочтительные конформеры соединений **29-32**, рассчитаны их относительные энергии и энергии Гиббса, теоретические дипольные моменты, а также на основе полученных результатов оценено процентное содержание конформеров и вычислены дипольные моменты с использованием векторно-аддитивной схемы (табл. 20 и 23). Для соединения **29** проведены уточняющие расчёты с использованием модели СРСМ [104], учитывающей влияние растворителя.

Согласно квантово-химическим расчётам для фосфорилированного ацетамида **29** найдено пять конформеров с относительными энергиями до 7 кДж/моль и содержанием более 1% ( $\Delta G < 7$  кДж/моль) (рис. 34), их характеристики приведены в табл. 20. Все конформеры характеризуются пирамидальным строением атомов фосфора, уплощённым амидным фрагментом, преимущественной *цис*-ориентацией фенильных заместителей относительно фосфорильных групп и *гош*-ориентацией метиленовых мостиков по отношению к группам P=O (углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\iota$ , и  $\kappa$ , табл. 21, схема 7). Основные отличия между конформерами заключаются в различном взаимном расположении объёмных дифенилфосфорильных фрагментов, бутильного заместителя и карбонильной группы. Преобладающим является *анти*-расположение дифенилфосфорильных фрагментов относительно амидной плоскости, что проявляется в конформерах **29а-в** и **29д**, менее

выгодное *син*-расположение наблюдается только в **29г** (рис. 34). Карбонильная группа и бутильный заместитель у атома азота имеют взаимное *Z*-расположение в конформерах **29а**, **29б** и *E*-расположение в **29в**, **29г** и **29д** (угол  $\epsilon$ , табл. 21). Кроме того, конформеры отличаются расположением следующих связей: связи P2–C<sub>sp3</sub> и C<sub>sp2</sub>–N *синклинали*ны в **29б** и *антиклинали*ны во всех остальных конформерах (угол  $\eta$ , табл. 21), C<sub>sp3</sub>(бутил)–C<sub>sp3</sub>(бутил) и C<sub>sp2</sub>–N *антиклинали*ны в **29д** и *синклинали*ны в **29а-г** (угол  $\zeta$ , табл. 21).

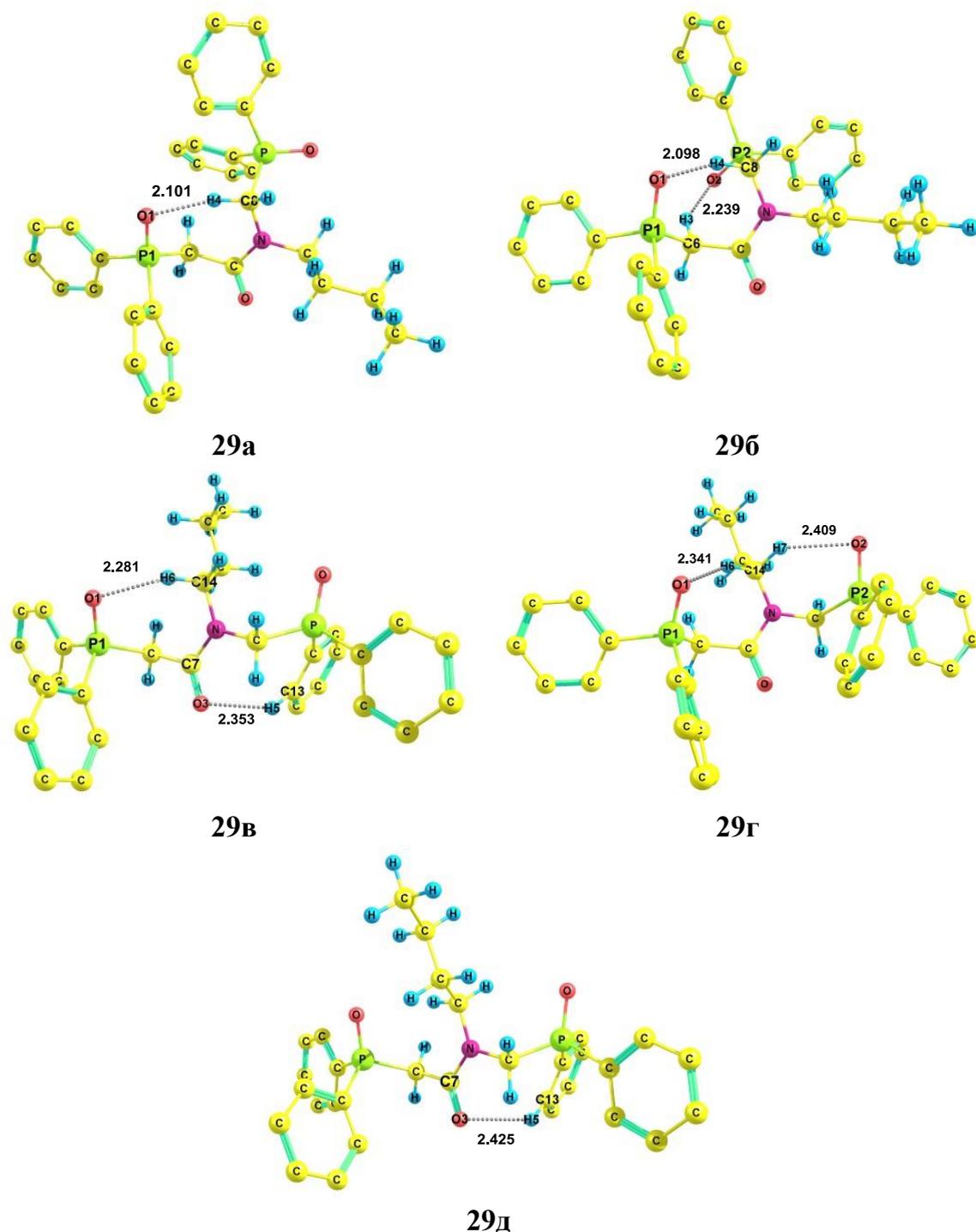


Рисунок 34 – Предпочтительные конформеры **29** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

Таблица 20 – Относительные энергии (кДж/моль), энергии Гиббса (кДж/моль), теоретические и вычисленные дипольные моменты (Д), процентное содержание ( $n$ , %) предпочтительных конформеров **29** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Конформер		$\mu_{\text{выч}}$	Газовая фаза			Раствор (CPCM модель)			
			$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$	$n$
<b>29а</b>	<i>Z, анти</i>	4.87	0.0	1.2	5.28	0.8	2.0	6.47	24
<b>29б</b>	<i>Z, анти</i>	2.21	1.7	0.0	2.56	0.0	0.0	3.14	54
<b>29в</b>	<i>E, анти</i>	4.98	5.0	4.2	4.52	4.6	5.6	5.67	6
<b>29г</b>	<i>E, син</i>	5.50	5.5	6.4	4.37	3.3	4.9	5.56	8
<b>29д</b>	<i>E, анти</i>	5.11	6.2	3.1	4.64	7.3	4.7	5.75	8

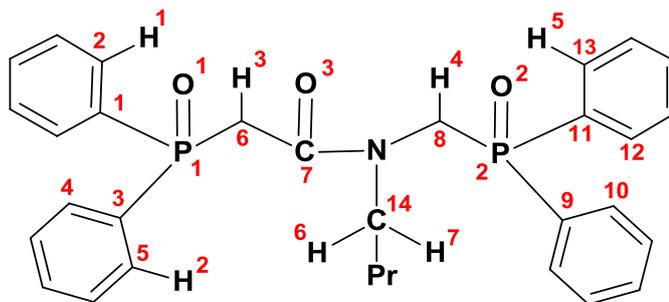


Схема 7 – Нумерация некоторых атомов в молекуле соединения **29**

Таблица 21 – Некоторые двугранные углы (град.) в предпочтительных конформерах **29** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p):  $\alpha$  O1=P1-C1-C2,  $\beta$  O1=P1-C3-C4,  $\gamma$  O1=P1-C6-C7,  $\delta$  P1-C6-C7=O3,  $\varepsilon$  O3=C7-N-C14,  $\zeta$  C7-N-C14-C15,  $\eta$  C7-N-C8-P2,  $\theta$  N-C8-P2-O2,  $\iota$  O2=P2-C9-C10,  $\kappa$  O2=P2-C11-C12

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\varepsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\theta$	$\iota$	$\kappa$
<b>29а</b>	3	25	83	106	0	-88	-109	-57	25	19
<b>29б</b>	10	30	71	100	-1	-90	-87	59	-18	-16
<b>29в</b>	8	25	73	94	-179	-87	117	68	7	24
<b>29г</b>	8	31	69	96	179	-90	-120	-67	-24	-7
<b>29д</b>	8	27	78	103	-176	113	115	68	5	21

Во всех конформерах **29а-29д** наблюдаются внутримолекулярные водородные контакты (рис. 34). В конформерах **29а** и **29б** реализуется взаимодействие между атомом кислорода фосфорильной группы  $P1=O1$  и атомом водорода метиленового мостика (расстояния  $C8-H4 \cdots O1=P1$  2.101 Å в **29а**, 2.098 Å в **29б**), в результате чего образуются семичленные внутримолекулярные циклы, также в конформере **29б** присутствует второй внутримолекулярный контакт с участием второй фосфорильной группы и атома водорода другого метиленового мостика ( $C6-H3 \cdots O2=P2$  2.239 Å). Взаимодействие атома кислорода группы  $P1=O1$  с атомом водорода бутильного заместителя возникает в **29в** и **29г** (расстояния  $C14-H6 \cdots O1=P1$  2.281 в **29в** Å, 2.341 Å в **29г**), что сопровождается образованием семичленных внутримолекулярных циклов, в **29г** есть дополнительный контакт бутильного заместителя и второй фосфорильной группы ( $C14-H7 \cdots O2=P2$  2.409 Å). Атом кислорода карбонильной группы взаимодействует с одним из атомов водорода фенильного заместителя в **29в** и **29д** (расстояния  $C13-H5 \cdots O3=C7$  2.353 Å в **29в**, 2.425 Å в **29д**), в результате чего образуются восьмичленные внутримолекулярные циклы.

Для подтверждения наличия конформационной неоднородности соединения **29** были зарегистрированы ИК спектры твёрдого и жидких (расплав и раствор в бензоле) образцов (рис. 35). В спектрах жидких образцов по сравнению с кристаллом наблюдается изменение формы и сдвиг в область более высоких частот полосы, соответствующей валентным колебаниям фосфорильной группы. Заметим, что в спектрах в растворе и в расплаве характеристические полосы колебаний групп  $P=O$  и  $C=O$  уширенные и имеют неровный рельеф. Сопоставление экспериментальных спектров с симулированными (табл. 22) показало, что соединение **29** конформационно неоднородно.

Таблица 22 – Некоторые частоты колебаний фосфорильной и карбонильной групп в **29** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) + CPCM; теоретические значения приведены для конформеров **29а-29д**

Группа	$\nu_{\text{эксп}}$ кристалл	$\nu_{\text{эксп}}$ расплав	$\nu_{\text{эксп}}$ раствор	$\nu_{\text{теор}}$ <b>а</b>	$\nu_{\text{теор}}$ <b>б</b>	$\nu_{\text{теор}}$ <b>в</b>	$\nu_{\text{теор}}$ <b>г</b>	$\nu_{\text{теор}}$ <b>д</b>
$P=O$	1181, 1192	1197	1200	1193, 1198	1198	1199, 1206	1196, 1209	1199, 1214
$C=O$	1649	1649	1650	1699	1702	1692	1691	1681

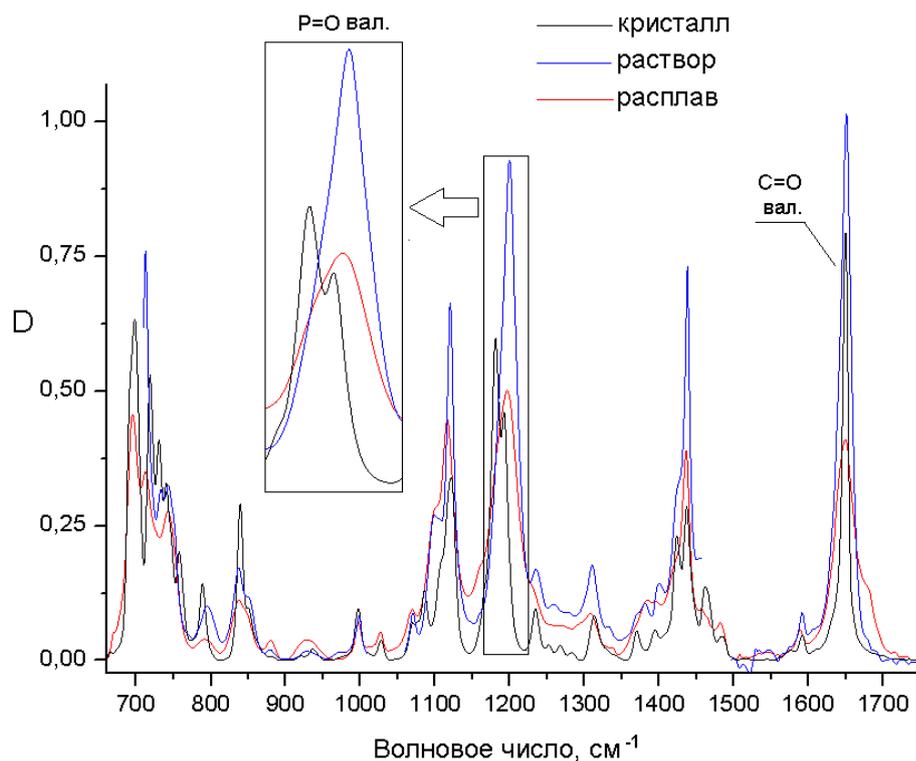


Рисунок 35 – ИК спектры соединения **29** в разных агрегатных состояниях.

Сопоставление экспериментальных и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов, данных ИК спектров и результатов теоретических расчётов показало, что фосфорилированный ацетамид **29** в растворе существует в виде конформационного равновесия с примерно равным содержанием полярных конформеров **29а**, **29в-29д** и менее полярного конформера **29б**. Предпочтительные конформеры **29а-29д** образуют две группы, с *Z*- или *E*-конфигурацией карбонильной и бутильной групп относительно связи  $C_{sp^2}-N$  в плоском амидном фрагменте, фосфорилсодержащие фрагменты имеют *син*- или *анти*-ориентацию относительно амидной плоскости (табл. 21, схема 8). Все конформеры дополнительно стабилизированы внутримолекулярными контактами.

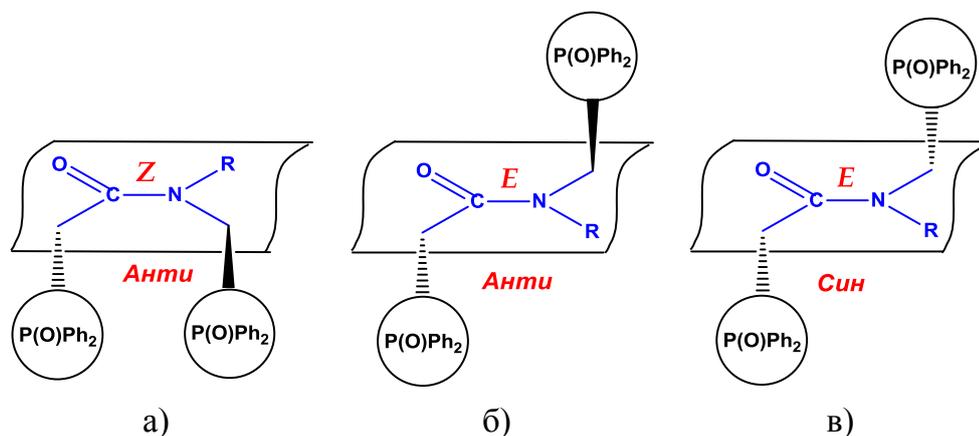


Схема 8 – Структуры конформеров **29а** и **29б** (а), **29в** и **29д** (б), **29г** (в)

В соответствии с результатами теоретических расчётов для *N*-метилацетамида **30** найдено пять энергетически предпочтительных конформеров (рис. 36), их характеристики представлены в табл. 23-25. В конформерах **30а-30д** атомы фосфора имеют пирамидальное строение, фенильные заместители *цис*- и *гош*-ориентированы относительно связей P=O, метильный и этиленовый мостики имеют *гош*-ориентацию по отношению к фосфорильным группам (углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\iota$ ,  $\kappa$ , и  $\lambda$  в табл. 24, схема 9).

Таблица 23 – Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные дипольные моменты, процентное содержание предпочтительных конформеров **30-32** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Конформер		$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	<i>n</i> , %
<b>30а</b>	<i>Z, син</i>	0.0	0.0	5.67	4.75	41.3
<b>30б</b>	<i>E, син</i>	1.5	0.4	5.44	5.15	35.3
<b>30в</b>	<i>Z, син</i>	2.9	8.2	1.72	1.77	1.5
<b>30г</b>	<i>E, анти</i>	3.7	1.6	5.53	5.84	21.5
<b>30д</b>	<i>Z, анти</i>	5.6	11.5	3.74	3.40	0.4
<b>31а</b>	<i>Z, син</i>	0.0	2.1	5.48	4.74	23
<b>31б</b>	<i>E, син</i>	1.6	0.0	5.22	5.33	55
<b>31в</b>	<i>Z, син</i>	3.0	9.8	2.35	2.05	1
<b>31г</b>	<i>Z, син</i>	3.4	5.7	5.71	4.77	6
<b>31д</b>	<i>E, син</i>	5.1	6.0	5.54	5.51	5
<b>31е</b>	<i>E, анти</i>	5.4	4.3	5.30	5.80	10
<b>32а</b>	<i>Z, син</i>	0.0	1.8	5.44	4.75	21
<b>32б</b>	<i>E, син</i>	1.5	0.0	5.18	5.43	43
<b>32в</b>	<i>Z, син</i>	2.9	9.3	2.34	2.28	1
<b>32г</b>	<i>Z, син</i>	3.4	5.0	5.69	4.32	6
<b>32д</b>	<i>E, син</i>	5.0	3.8	5.55	5.44	9
<b>32е</b>	<i>E, анти</i>	5.3	2.0	5.27	5.80	20

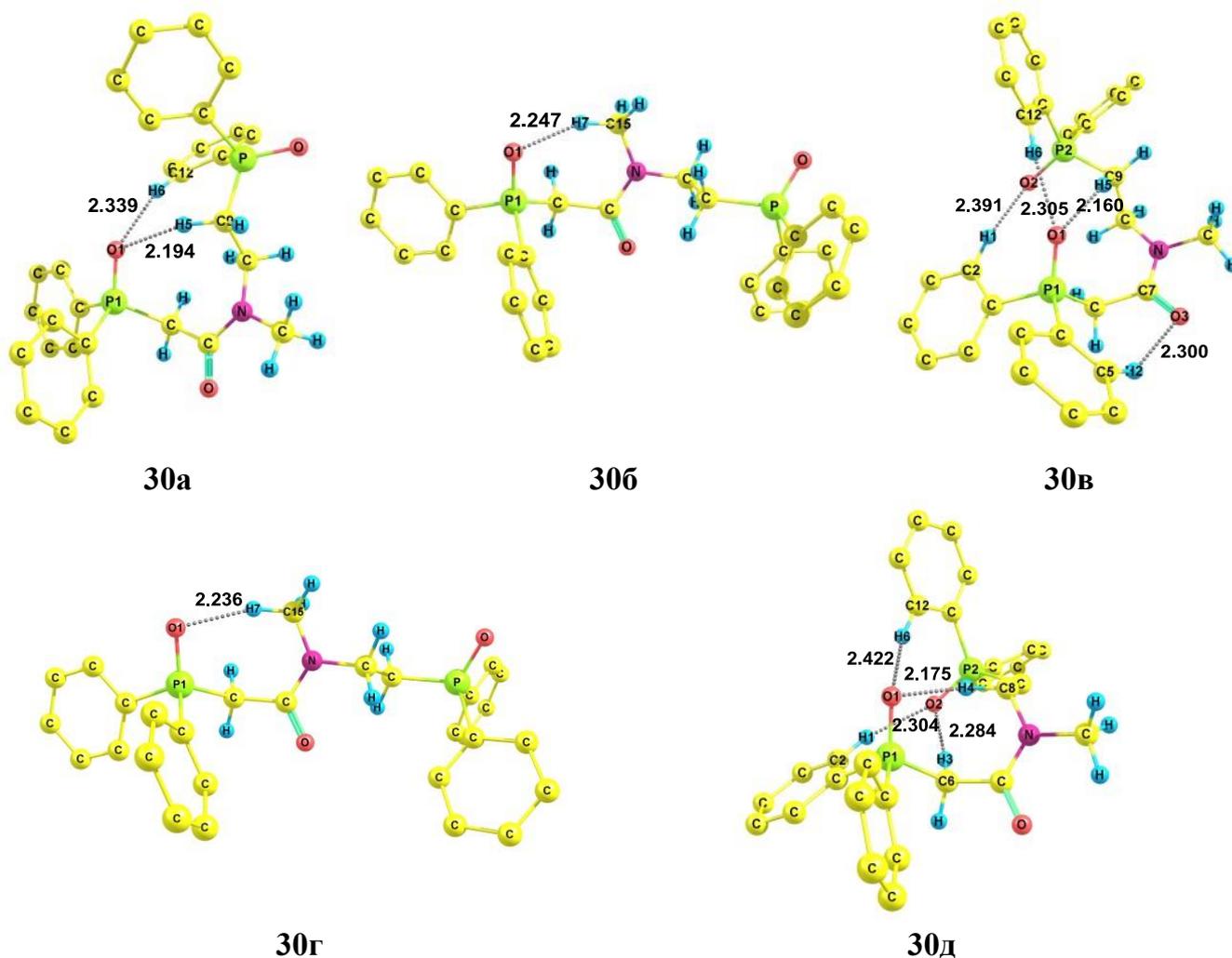
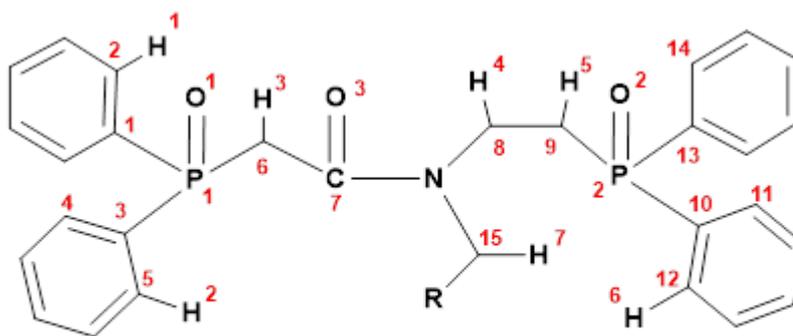


Рисунок 36 – Предпочтительные конформеры **30** по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

Амидный фрагмент плоский, карбонильная и метильная группы имеют *Z*-ориентацию относительно связи  $C_{sp^2}-N$  в конформерах **30а**, **30в**, **30д** и *E*-ориентацию в **30б** и **30г**; объёмные дифенилфосфорильные фрагменты имеют *син*-расположение относительно амидной плоскости в конформерах **30а–30в** и *анти*-расположение в **30г** и **30д** (рис. 36).

Конформеры **30а-30д** отличаются взаимным расположением следующих связей: связи  $P1-C_{sp^3}$  и  $C=O$  имеют *синклиальную* ориентацию в **30в** и *антиклиальную* ориентацию во всех других конформерах; связи  $N-C_{sp^3}$  и  $C_{sp^3}-P2$  практически копланарны в конформерах **30а-30г** (*антиперипланарная* ориентация), в **30д** они имеют *антиклиальную* ориентацию. Связи  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  and  $N-C_{sp^3}$ (метил) имеют *синклиальную* ориентацию в конформерах **30а**, **30в**, **30д** и *антиклиальную* ориентацию в **30б** и **30г**, то есть этильный фрагмент практически перпендикулярен амидной плоскости (табл. 24). Связи  $N-C_{sp^3}$  и  $C_{sp^3}-P2$  лежат в одной плоскости в **30а-30д** (угол  $\theta$ , табл. 24).



R = H **30**, Pr **31**, Hept **32**

Схема 9 – Нумерация некоторых атомов в молекуле соединений **30-32**

Таблица 24 – Некоторые двугранные углы (град.) в предпочтительных конформерах **30-32** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p):  $\alpha$  O1 = P1–C1–C2,  $\beta$  O1 = P1–C3–C4,  $\gamma$  O1 = P1–C6–C7,  $\delta$  P1–C6–C7 = O3,  $\varepsilon$  O3 = C7–N–C15,  $\zeta$  C7–N–C15–C16,  $\eta$  C15–N–C8–C9,  $\theta$  N–C8–C9–P2,  $\iota$  C8–C9–P2 = O2,  $\kappa$  O2 = P2–C10–C11,  $\lambda$  O2 = P2–C13–C14

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\Delta$	$\varepsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\theta$	$\iota$	$\kappa$	$\lambda$
<b>30a</b>	-1	22	82	93	0	-	-84	168	-65	-14	7
<b>30б</b>	6	24	75	99	-178	-	100	-179	60	8	31
<b>30в</b>	59	12	47	89	-2	-	-73	-166	41	72	5
<b>30г</b>	7	25	77	104	173	-	-94	178	-61	-30	-9
<b>30д</b>	61	15	71	100	3	-	80	134	-58	36	17
<b>31a</b>	-1	22	82	92	0	87	-84	167	-65	-15	7
<b>31б</b>	6	25	74	97	-179	-97	100	-178	60	8	31
<b>31в</b>	59	12	59	76	-3	-84	-92	-153	49	72	5
<b>31г</b>	-2	22	79	95	-1	-77	-79	168	-67	-15	7
<b>31д</b>	7	26	74	98	-179	-97	100	-179	60	9	31
<b>31е</b>	6	24	77	100	-179	-102	-109	179	-60	-30	-8
<b>32a</b>	-1	22	81	92	-1	87	-84	168	-65	-14	7
<b>32б</b>	6	25	74	97	-179	-96	100	-178	60	8	31
<b>32в</b>	58	13	60	76	-3	-84	-91	-153	49	70	5
<b>32г</b>	-1	23	79	95	-1	-77	-79	167	-68	-15	6
<b>32д</b>	8	26	75	103	179	121	108	-179	60	8	31
<b>32е</b>	6	25	77	100	-179	-101	-108	179	-60	-29	-7

Все конформеры **30а-30д** дополнительно стабилизированы внутримолекулярными водородными контактами (рис. 36, табл. 25). В конформерах **30б** и **30г** реализуется взаимодействие между атомом кислорода группы  $P1=O1$  и атомом водорода метильного заместителя, в результате чего образуются семичленные внутримолекулярные циклы. Наблюдается образование бифуркатной водородной связи между атомом кислорода группы  $P1=O$  и атомами водорода этиленового мостика и одного из фенильных заместителей при второй дифенилфосфорильной группе в конформерах **30а**, **30в** и **30д**, в результате формируются семи- и восьмичленные внутримолекулярные циклы. Дополнительно в форме **30в** реализуются Н-контакты между атомом кислорода второй фосфорильной группы  $P2=O2$  и атомом водорода одного из фенильных заместителей при атоме  $P1$  (табл. 25), а также между атомом кислорода карбонильной группы и атомом водорода другого фенильного заместителя при атоме  $P1$  (табл. 25). Вторая бифуркатная связь в конформере **30д** образована атомом кислорода группы  $P2=O2$  и атомом водорода фенильного кольца при первом атоме фосфора и метиленовом мостике (табл. 25).

Таблица 25 – Некоторые геометрические характеристики водородных связей (расстояние, Å; угол, град.) по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

	H5...O1	C9-H5...O1	H6...O1	C12-H6...O1
<b>30а</b>	2.194	153	2.339	164
<b>30б</b>	2.247 *	151*		
<b>30в</b>	2.160	144	2.305	157
<b>30г</b>	2.236	152		
<b>30д</b>	2.175 **	152**	2.422	154
<b>31а</b>	2.189	154	2.341	164
<b>31б</b>	2.271 *	153*		
<b>31в</b>	2.152	162	2.255	172
<b>31г</b>	2.248	147	2.323	163
<b>31д</b>	2.259 *	153 *		
<b>31е</b>	2.189	154	2.350	163
<b>32а</b>	2.272 *	153 *		
<b>32б</b>	2.162	161	2.248	172
<b>32в</b>	2.250	147	2.323	163
<b>32г</b>	2.260 *	153 *		
<b>32д</b>	2.194	153	2.339	164

\* H7...O1, C15-H7...O1; \*\* H4...O1, C8-H4...O1.

Удлинение алкильного заместителя при атоме азота приводит к увеличению количества энергетически предпочтительных конформеров *N*-бутил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амида дифенилфосфорилюксусной кислоты **31** до шести (рис. 37), их характеристики приведены в табл. 23-25.

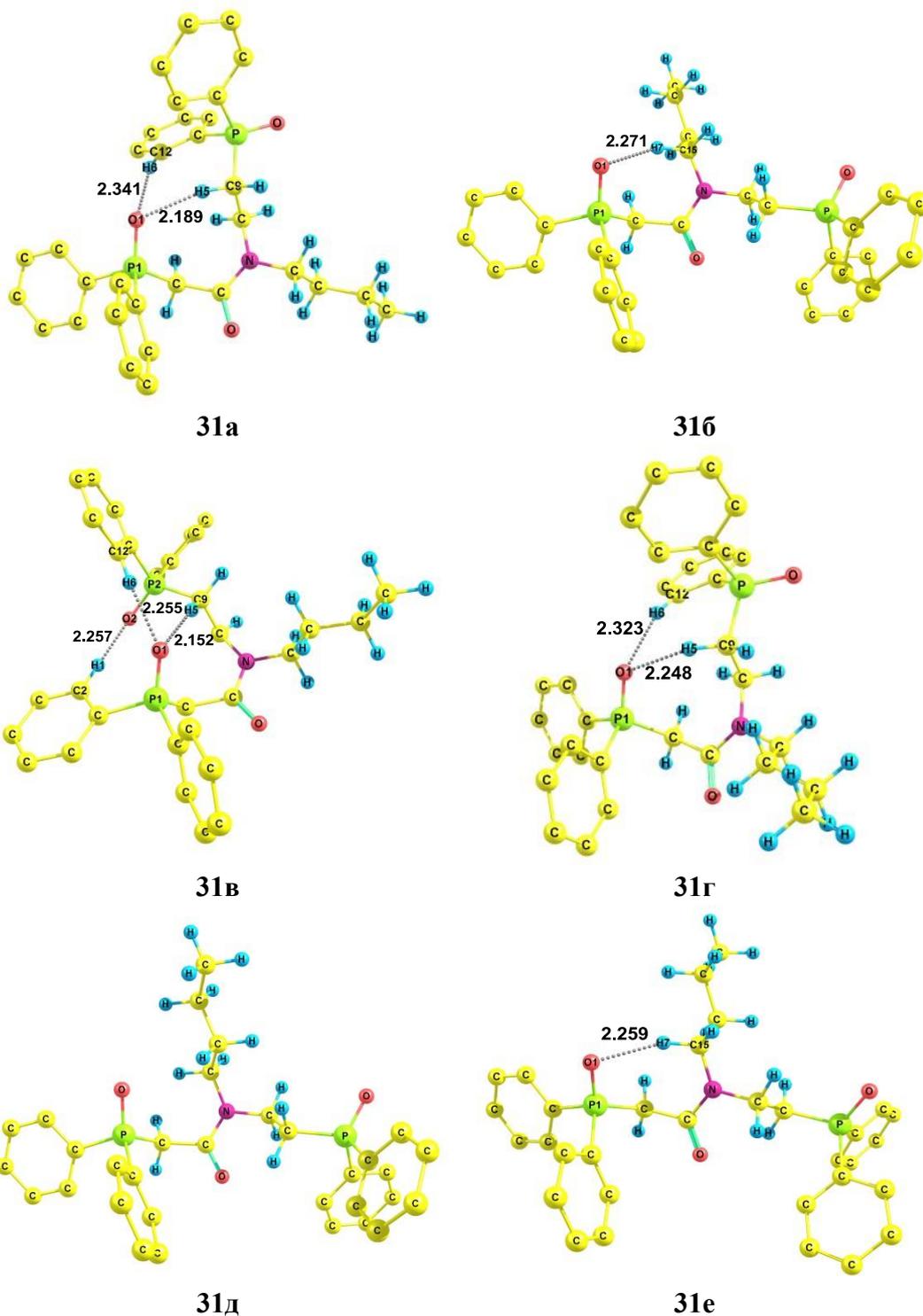


Рисунок 37 – Предпочтительные конформеры **31** по данным DFT В3PW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

Общими чертами конформеров **31a-31e** являются пирамидальное строение атомов фосфора и плоский амидный фрагмент, как и для конформеров **30a-30d**. В конформерах **31a-31e** фенильные заместители преимущественно *цис*-ориентированы, метиленовый и этиленовый мостики *гош*-ориентированы относительно связей P=O (углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\iota$ ,  $\kappa$ , и  $\lambda$  даны в табл. 24).

Карбонильная группа и бутильный заместитель у атома азота имеют взаимную *Z*-ориентацию в конформерах **31a**, **31в**, **31г**, и *E*-ориентацию в **31б**, **31д** и **31е** (угол  $\epsilon$ , табл. 24); объёмные дифенилфосфорильные фрагменты расположены *син* относительно амидной плоскости в конформерах **31a-31д** и *анти* в **31е** (рис. 37).

Отличия между конформерами заключаются во взаимном расположении следующих связей: связи P1-C<sub>sp3</sub> и C<sub>sp2</sub>=O имеют *синклиальную* ориентацию в **31в** и *антиклиальную* ориентацию во всех остальных конформерах (угол  $\delta$ , табл. 24). Связи C<sub>sp3</sub>-C<sub>sp3</sub> и N-C<sub>sp3</sub>(бутил) имеют *синклиальную* ориентацию в **31a** и **31г** и *антиклиальную* ориентацию в **31б**, **31в**, **31д** и **31е** (угол  $\eta$ , табл. 24); связи N-C<sub>sp3</sub> и C<sub>sp3</sub>-P2 *антиперипланарны* в **31a-31e** (угол  $\theta$ , табл. 24).

Дополнительное разнообразие конформеров **31a-31e** по сравнению с соединением **30** обусловлено наличием более длинного алкильного заместителя. Однако отличие между предпочтительными конформерами возникает только благодаря вращению относительно связи N-C<sub>sp3</sub>(R), поскольку конформеры с зигзагообразной конфигурацией алкильного радикала обладают низкими энергиями. Связи C<sub>sp2</sub>-N и C<sub>sp3</sub>(R)-C<sub>sp3</sub>(R) имеют *синклиальную* ориентацию в **31a**, **31в** и **31г** и *антиклиальную* ориентацию в **31б**, **31д** и **31е** (угол  $\zeta$ , табл. 24).

Для конформеров **31a-31г** и **31е** наблюдается дополнительный эффект стабилизации благодаря образованию внутримолекулярных водородных контактов (табл. 25). В **31б** и **31е** взаимодействие между атомом кислорода группы P1=O1 и одним из атомов водорода бутильного заместителя приводит к образованию семичленных внутримолекулярных циклов. В конформерах **31a**, **31в**, **31г** и **31е** реализуется бифуркатная водородная связь между атомом кислорода группы P1=O1 и атомами водорода этиленового мостика и одного из фенильных колец при атоме P2, в результате чего формируются семи- и восьмичленные внутримолекулярные циклы. Помимо бифуркатной водородной связи в конформере **31в** возникает контакт между атомом кислорода второй фосфорильной группы и атомом водорода одного из фенильных заместителей при атоме P1 (табл. 25).

По данным квантово-химических расчётов для *N*-октил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)-этил]амида дифенилфосфорилуксусной кислоты **32** найдено шесть энергетически предпочтительных конформеров (рис. 38); их характеристики представлены в табл. 23-25.

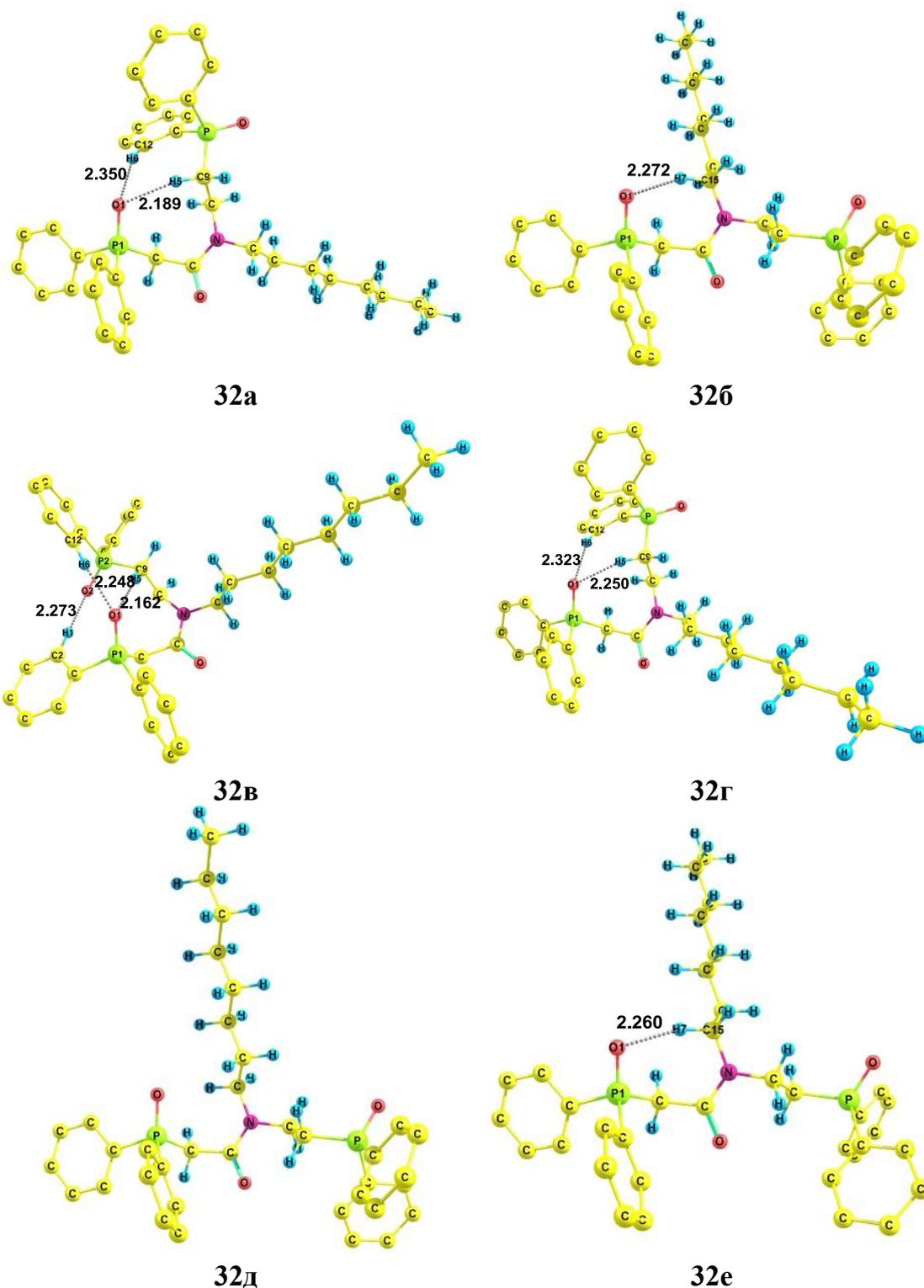


Рисунок 38 – Предпочтительные конформеры **32** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

Как в случае соединений **30** и **31**, конформеры **32а-32е** характеризуются пирамидальным строением атомов фосфора и плоским строением атома азота. В конформерах **32а-32е** фенильные заместители преимущественно *цис*-ориентированы, метиленовый и этиленовый мостики *гош*-ориентированы по отношению к группам P=O (углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\iota$ ,  $\kappa$ , и  $\lambda$ , табл. 24).

Так же, как и в случае бутилзамещённого ацетамида **31**, карбонильная группа и октильный заместитель у атома азота имеют взаимную *Z*-конфигурацию в конформерах **32а**, **32в**, **32г** и *E*-конфигурацию в **32б**, **32д** и **32е** (двугранный угол  $\epsilon$ , табл. 24); дифенилфосфорильные фрагменты *син*-расположены относительно плоскости амидной группы в конформерах **32а-32д** и *анти*-расположены в **32е** (рис. 38).

Конформеры **32а-32е** отличаются строением карбамоилметильного фрагмента и этиленового мостика; связи P1–C<sub>sp3</sub> и C=O *синклинали*ны в **32в**, в то время как в остальных конформерах эти связи *антиклинали*ны (двугранный угол  $\delta$ , табл. 24). Связи C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub> и N–C<sub>sp3</sub>(R) *синклинали*ны в **32а** и **32г**, и *антиклинали*ны в формах **32б**, **32в**, **32д** и **32е** (двугранный угол  $\eta$ , табл. 24). Связи N–C<sub>sp3</sub> и C<sub>sp3</sub>–P2 имеют *антиперипланарное* взаимное расположение в конформерах **32а-е** (двугранный угол  $\theta$ , табл. 24).

Дополнительные отличия между конформерами обусловлены поворотом октильного заместителя относительно связи N–C<sub>sp3</sub>(R). Связи C<sub>sp2</sub>–N и C<sub>sp3</sub>(R)–C<sub>sp3</sub>(R) имеют взаимное *синклинали*ное расположение в **32а**, **32в** и **32г** и *антиклинали*ное расположение в **32б**, **32д** и **32е** (двугранный угол  $\zeta$ , табл. 24).

Внутримолекулярные водородные контакты возможны в конформерах **32а-32г** и **32е** (табл. 25). В конформерах **32б** и **32е** наблюдается взаимодействие между атомом кислорода группы P1=O1 и одним из атомов водорода октильного заместителя, в результате образуются семичленные внутримолекулярные циклы. Бифуркатная водородная связь между атомом кислорода первой фосфорильной группы и атомами водорода этиленового мостика и одного из фенильных заместителей при атоме P2 возникает в конформерах **32а**, **32в**, **32г** и **32е**. Кроме того, в конформере **32в** контакт образуется между атомом кислорода второй фосфорильной группы и атомом водорода одного из фенильных заместителей у атома P1 (табл. 25).

Следует отметить, что в конформерах **30а**, **31а** и **31г**, **32а** и **32г** фосфорильная группа P1=O1 и один из фенильных заместителей при атоме P1 имеют заслонённую *цис*-ориентацию (угол  $\alpha$ , табл. 24); их копланарное расположение способствует

возникновению р,π-сопряжения в молекулах и дополнительно стабилизирует эти конформеры (рис. 39). Подобный факт был ранее описан для (арилкарбамоилметил)дифенилфосфиноксидов и сульфидов [162].

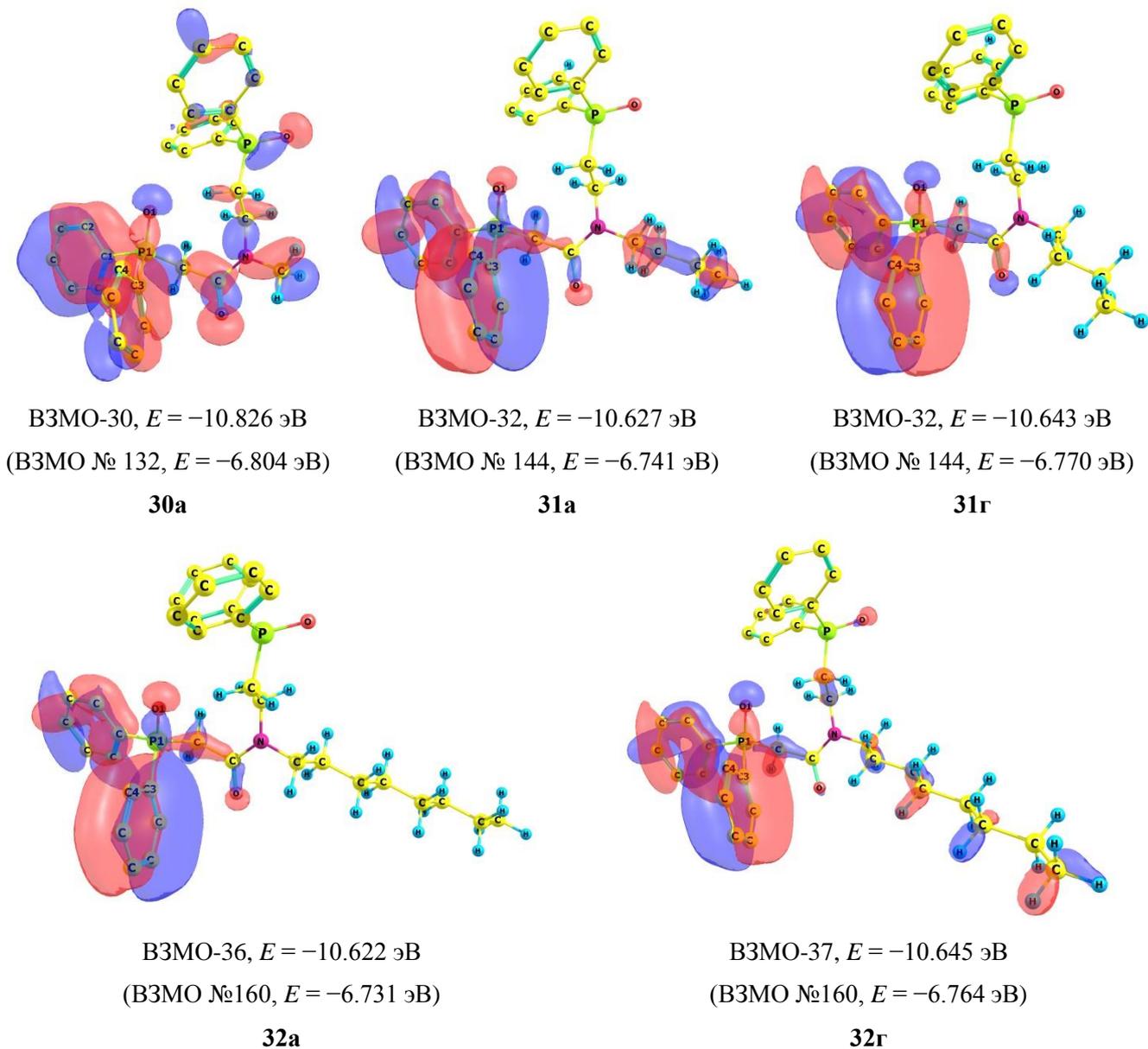


Рисунок 39 – Визуализация молекулярных орбиталей № 102 для **30a**, № 112 для **31a**, № 112 для **31г**, № 124 для **32a** и № 123 для **32г** соответствующих взаимодействию связи P=O и фенильных заместителей. Положительные и отрицательные значения волновой функции показаны синими и красными областями соответственно. Значение изоконтур 0.02 отн.ед. Граничные орбитали не приведены, поскольку мы не рассматриваем реакционную способность соединений в этом контексте

Конформеры **30в**, **30д**, **31в** и **32в** обладают низкими значениями теоретических и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов (экзальтация между экспериментальными и вычисленными значениями  $\Delta\mu$  составляет 3.38, 1.75, 2.85 и 2.49 Д соответственно, табл. 19 и 23), что можно объяснить наличием большого количества внутримолекулярных водородных контактов в этих формах, вызывающих уменьшение их полярности [95]. Однако эти низкополярные конформеры имеют немного более высокие энергии Гиббса, и их содержание в конформационном равновесии незначительно (табл. 23).

Мы зарегистрировали ИК спектры соединений **30-32** в твёрдом состоянии, в расплаве и в растворе хлороформа (рис. 40-42). Сравнение ИК спектров ацетамидов **30-32** показало изменение количества полос в области  $700-800\text{ см}^{-1}$ , соответствующей неплоским деформационным колебаниям связей С–Н в фенильных заместителях. Для соединения **30** в расплаве наблюдаются три полосы поглощения, в то время как для образца в твёрдом состоянии проявляются семь полос: пик  $717\text{ см}^{-1}$  расщепляется на два ( $717\text{ см}^{-1}$  и  $724\text{ см}^{-1}$ ), и появляются новые полосы при  $737\text{ см}^{-1}$ ,  $758\text{ см}^{-1}$  и  $770\text{ см}^{-1}$ . В случае соединения **31** тоже проявляются три полосы поглощения в области неплоских деформационных колебаний связей С–Н в фенильных заместителях в расплаве и семь полос в твёрдом состоянии: пик  $717\text{ см}^{-1}$  разделяется на два ( $715\text{ см}^{-1}$  и  $723\text{ см}^{-1}$ ), полоса  $793\text{ см}^{-1}$  тоже расщепляется на два сигнала ( $790\text{ см}^{-1}$  и  $795\text{ см}^{-1}$ ), появляются новые полосы  $740\text{ см}^{-1}$  и  $774\text{ см}^{-1}$ . ИК спектры соединения **32** также содержат три сигнала, соответствующих неплоским деформационным колебаниям связей С–Н в фенильных заместителях, в расплаве и шесть в твёрдом состоянии. Возникают новые полосы колебаний при  $760\text{ см}^{-1}$ ,  $777\text{ см}^{-1}$  и  $809\text{ см}^{-1}$ . Полученные данные указывают на присутствие конформационного равновесия в ацетамидах **30-32**.

Следует отметить, что не наблюдается заметного сдвига или изменения количества полос колебаний фосфорильных и карбонильной групп при переходе от твёрдого образца к жидким (табл. 26). Расщепление пика, соответствующего валентным колебаниям связи Р=О, проявляется в спектре твёрдого образца **30**, а также в симулированных спектрах конформеров **30а-30д**, **31а-31е** и **32а-32е**. Теоретические частоты валентных колебаний групп С=О и Р=О были рассчитаны с использованием масштабирующего коэффициента 0.96 [180].

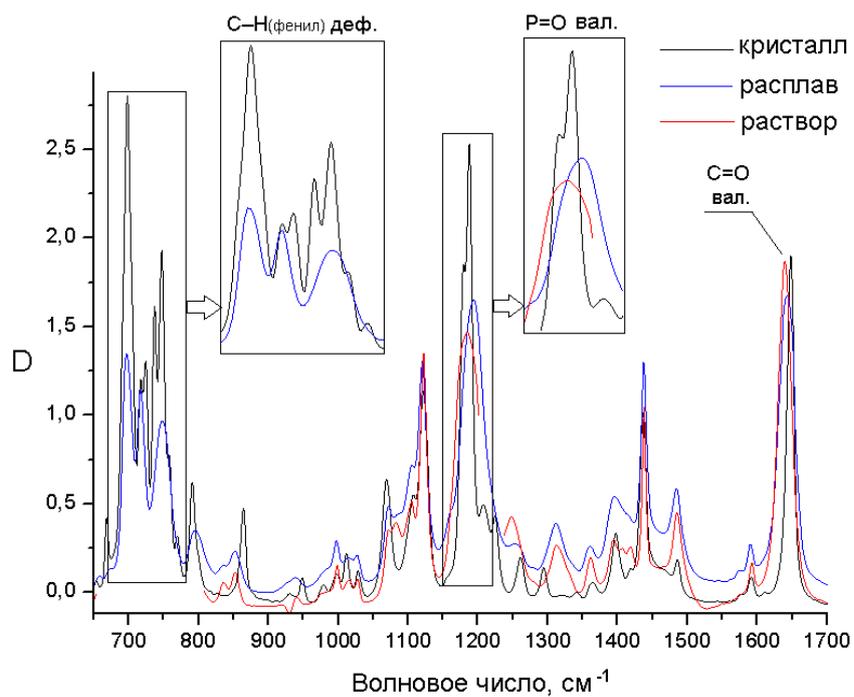


Рисунок 40 – ИК спектры соединения **30** в разных агрегатных состояниях.

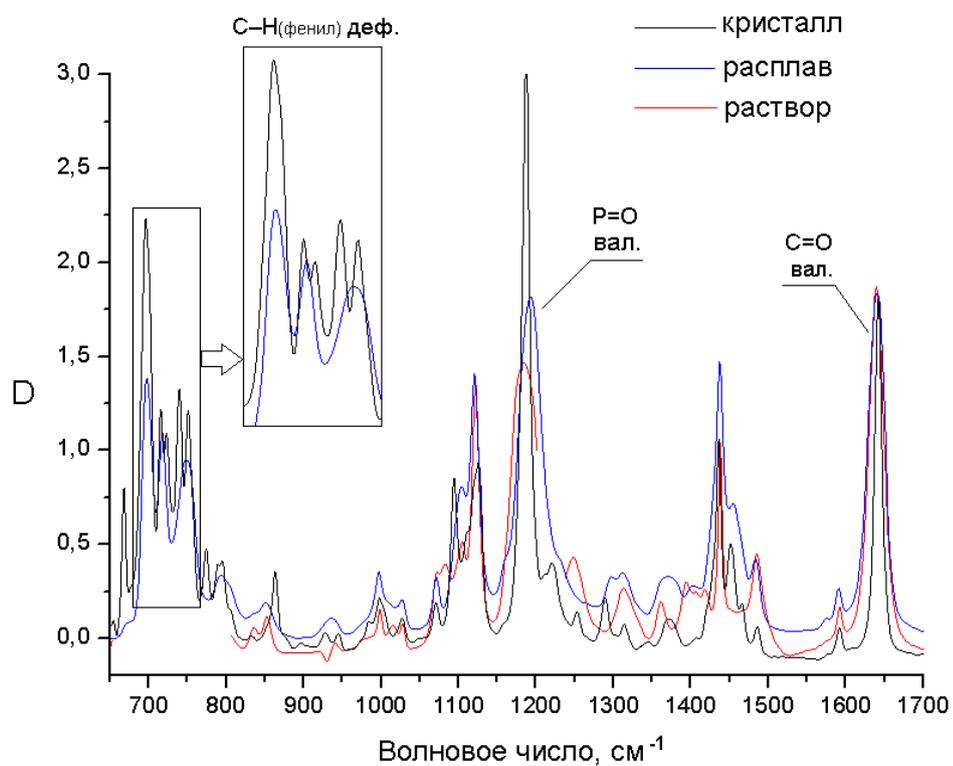


Рисунок 41 – ИК спектры соединения **31** в разных агрегатных состояниях.

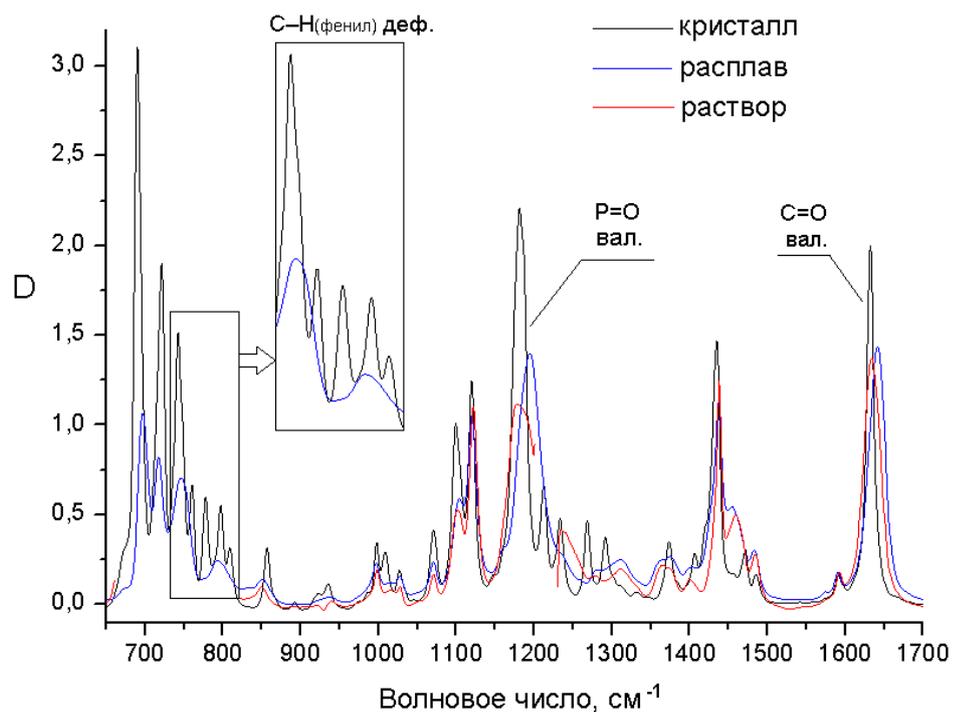


Рисунок 42 – ИК спектры соединения **32** в разных агрегатных состояниях.

Таблица 26 – Некоторые частоты колебаний ( $\text{cm}^{-1}$ ) фосфорильной и карбонильной групп **30-32**; теоретические значения приведены для конформеров **а-е**

	P=O			C=O		
	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
$\nu_{\text{эксп}}$ кристалл	1179, 1188	1187	1181	1648	1642	1632
$\nu_{\text{эксп}}$ расплав	1194	1194	1195	1643	1640	1641
$\nu_{\text{эксп}}$ раствор	1184	1184	1182	1639	1639	1634
$\nu_{\text{теор}}$ <b>а</b>	1178, 1187	1177, 1182, 1194	1179, 1184, 1187	1650	1644	1644
$\nu_{\text{теор}}$ <b>б</b>	1187, 1192	1190, 1193	1188, 1192, 1193	1642	1639	1639
$\nu_{\text{теор}}$ <b>в</b>	1193	1162, 1175	1162, 1175	1641	1652	1652
$\nu_{\text{теор}}$ <b>г</b>	1171, 1181	1179, 1181, 1191	1179, 1184	1647	1643	1643
$\nu_{\text{теор}}$ <b>д</b>	1180, 1183	1190, 1194	1191, 1194	1659	1632	1632
$\nu_{\text{теор}}$ <b>е</b>	-	1190, 1193	1192, 1193	-	1635	1635

Сопоставление экспериментальных и вычисленных по векторно-аддитивной схеме дипольных моментов, данных ИК спектров и теоретических результатов показало, что в растворе соединения **30-32** существуют в виде конформационного равновесия нескольких форм, среди которых преобладают высокополярные.

Предпочтительные конформеры **30a-30д**, **31a-31e** и **32a-32e** можно разделить на две группы, с *Z*- или *E*-конфигурацией карбонильной и алкильной групп относительно связи  $C_{sp^2}-N$  в плоском амидном фрагменте, кроме того, фосфорилсодержащие фрагменты могут иметь *син*- или *анти*-ориентацию относительно амидной плоскости (табл. 23, схема 10).

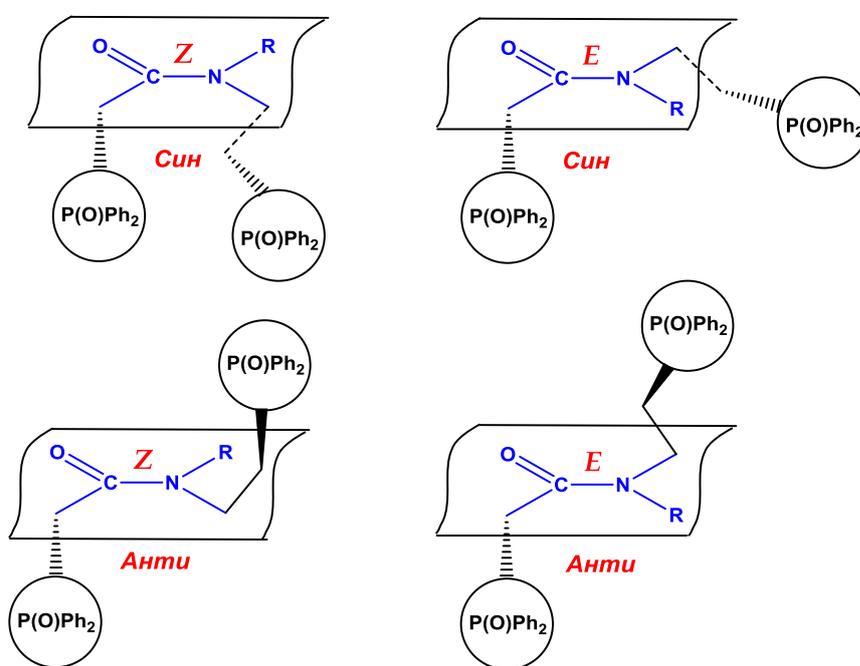


Схема 10 – Структуры предпочтительных конформеров **30-32**

Соответственно данным ЯМР ( $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^{31}P\{^1H\}$ , в растворе  $CDCl_3$ ), фосфорилированные ацетамиды **30-32** существуют в виде двух конформеров в соотношении  $\approx 2.5-3.0 : 1$  в зависимости от структуры алкильного заместителя при атоме азота [176]. Однако установить строение этих двух конформеров авторам не удалось.

Таким образом, сравнительный анализ полученных экспериментальных и теоретических результатов и данных спектроскопии ЯМР [176] свидетельствует, что в растворе соединения **30-32** существуют в виде двух групп конформеров: в первой

карбонильный и алкильный заместители имеют *Z*-конфигурацию в ротамерах **30а**, **30в** и **30д**; **31а**, **31в** и **31г**; **32а**, **32в** и **32г**, тогда как во второй они имеют *E*-конфигурацию в ротамерах **30б** и **30г**; **31б**, **31д** и **31е**; **32б**, **32д** и **32е**; во всех формах, кроме **30д**, **31е** и **32е**, фосфорилсодержащие фрагменты расположены *син* относительно амидной плоскости. Мы полагаем, что первая группа конформеров соответствует минорной форме, а вторая группа – мажоритарной, полученным по данным спектроскопии ЯМР, что подтверждается общим соотношением конформеров (табл. 23).

Удлинение алкильного заместителя у атома азота (метильный–бутильный–октильный) в ряду **30–31–32** приводит к увеличению количества предпочтительных конформеров от пяти для **30** до шести для **31** и **32**. Однако, строение соответствующих предпочтительных конформеров отличается в малой степени, причем важную роль играют именно стерические факторы – амидный фрагмент, объёмные фенильные заместители и алкиленовые мостики.

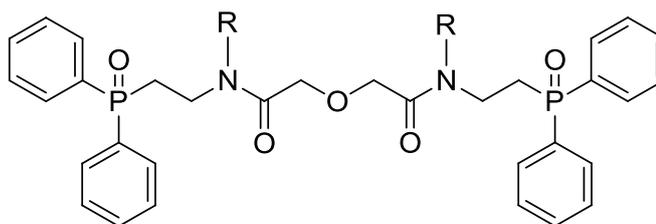
Сопоставив результатов для ацетамидов **29–32**, мы можем заключить, что изменение длины алкиленового мостика при фосфорильной группе на одно метиленовое звено в ацетамидах **30–32** по сравнению с **29** не приводит к значительному изменению числа энергетически предпочтительных конформеров, более того, конформеры имеют подобное строение. Отличия проявляются в величинах относительных энергий конформеров: для **29** более предпочтительны конформеры с *Z*-конфигурацией карбонильной и алкильной групп и *анти*-расположением объёмных дифенилфосфорильных фрагментов, в случае соединений **30–32** бóльшую долю в равновесие вносят конформеры с *E*-конфигурацией, и в большинстве предпочтительных конформеров дифенилфосфорильные фрагменты расположены *син*.

Дополнительная стабилизация предпочтительных конформеров **29–32** обеспечивается различными внутримолекулярными водородными контактами с участием атомов кислорода фосфорильных и карбонильной групп и атомов водорода метиленового и этиленового мостиков, алкильных заместителей и фенильных колец. Однако такие стерические факторы, как плоский амидный фрагмент, размер объёмных фенильных заместителей и конфигурация алкиленовых мостиков, вносят значительный вклад в реализацию предпочтительных конформеров.

## 2.5. Полярность и конформационный анализ бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]амидов дигликолевой кислоты

Новые бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]-амиды дигликолевой кислоты – полифункциональные фосфорилированные аналоги классических ДГА лигандов – были синтезированы недавно с целью изменения и улучшения комплексообразующих характеристик [181].

Нами осуществлён экспериментальный и теоретический конформационный анализ бис[*N*-метил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]амида дигликолевой кислоты **33**, бис[*N*-бутил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]амида дигликолевой кислоты **34** и бис[*N*-октил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]амида дигликолевой кислоты **35** методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p) [182].



R = Me **33**, Bu **34**, Oct **35**

Экспериментальные дипольные моменты фосфорилированных диамидов дигликолевой кислоты **33-35** впервые определены в растворе бензола (табл. 27). Значения дипольных моментов высокие, что хорошо согласуется с известными данными для соединений четырёхкоординированного фосфора, содержащих полярные фосфорильные, карбонильные и эфирные группы [94].

Таблица 27 – Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений **33-35** в бензоле

Соединение	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор}, \text{см}^3$	$\mu, \text{Д}$
<b>33</b>	5.049	0.228	558.851	5.20
<b>34</b>	4.140	0.208	518.376	5.01
<b>35</b>	3.590	0.153	525.615	5.04

По данным DFT расчётов для диамида **33** найдено большое количество конформеров (несколько десятков) с невысокими относительными энергиями. Такое конформационное разнообразие обусловлено наличием в молекуле многочисленных осей вращения относительно простых связей. Сопоставление теоретических параметров с экспериментальными дипольными моментами и ИК спектрами позволило сократить количество возможных конформеров, в частности, были исключены конформеры с высокими энергиями Гиббса (более 7 кДж/моль), т.к. их содержание не превышает 1%.

В результате было отобрано четырнадцать предпочтительных конформеров **33а-33о** (табл. 28, рис. 43а и 43б), структурные параметры которых подобны: атомы фосфора имеют пирамидальное строение, фенильные заместители *цис*-ориентированы, а этиленовые мостики *гом*-ориентированы относительно фосфорильной группы, амидные фрагменты плоские (табл. 29).

Таблица 28 – Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные дипольные моменты, процентное содержание предпочтительных конформеров **33** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$n$ , %
<b>33а</b>	0.0	0.0	3.17	2.68	16.3
<b>33б</b>	1.1	0.6	4.00	4.13	12.7
<b>33в</b>	4.1	1.7	1.57	1.95	8.3
<b>33г</b>	4.6	4.2	7.11	5.98	3.0
<b>33д</b>	4.9	1.4	0.92	0.69	9.1
<b>33е</b>	5.2	3.4	6.54	4.69	4.2
<b>33ж</b>	5.4	1.0	6.96	5.57	11.0
<b>33з</b>	5.4	4.1	10.67	8.61	3.2
<b>33и</b>	5.5	3.1	3.74	4.74	4.7
<b>33к</b>	5.7	2.3	2.15	2.68	6.5
<b>33л</b>	6.0	3.1	5.36	6.50	4.8
<b>33м</b>	6.5	2.6	3.33	4.09	5.7
<b>33н</b>	6.7	3.7	2.35	3.29	3.7
<b>33о</b>	7.0	2.1	0.55	0.46	6.9

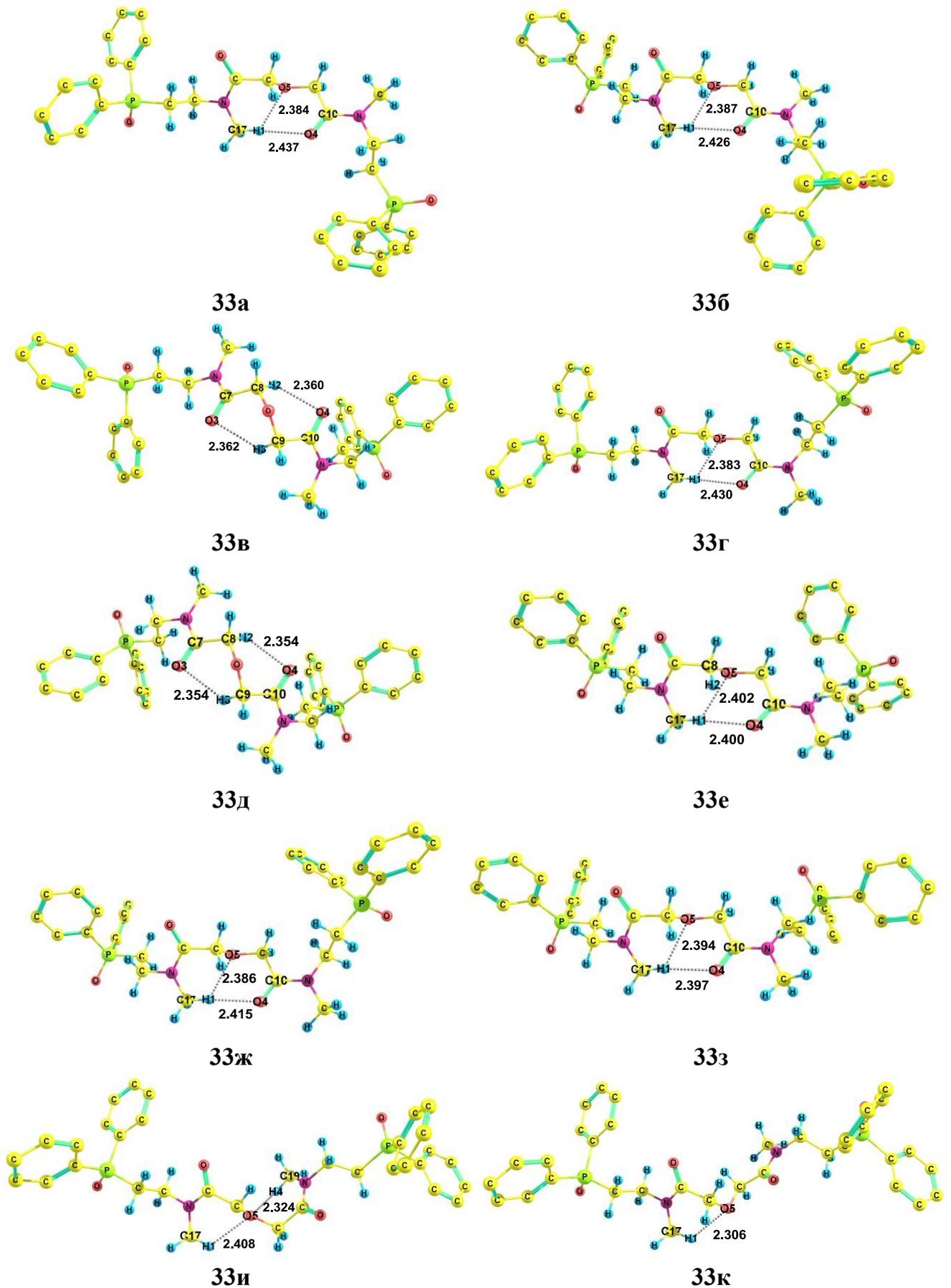


Рисунок 43а – Предпочтительные конформеры 33а-33к по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

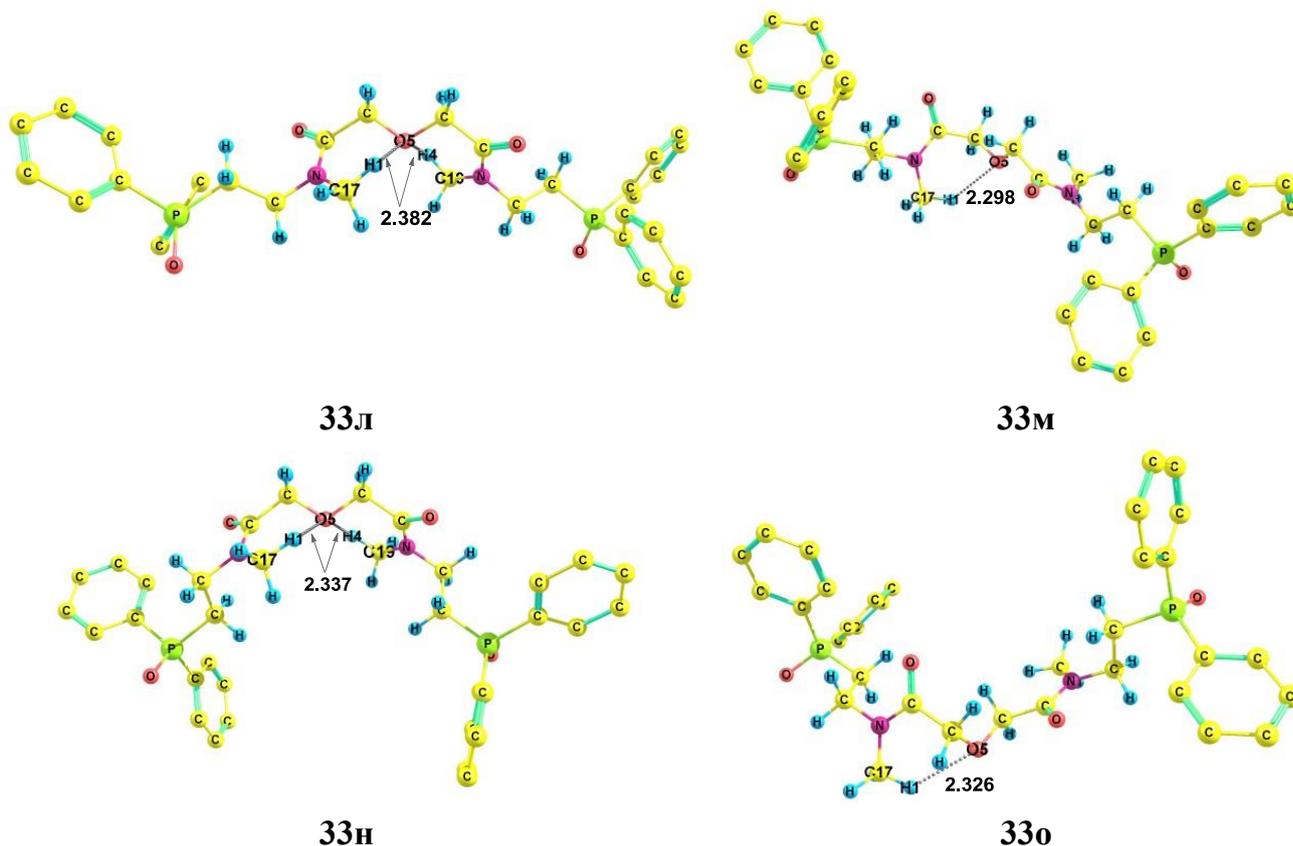


Рисунок 43б – Предпочтительные конформеры **33л-33о** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

Основные отличия конформеров **33а-33о** заключаются в строении центрального дигликольамидного фрагмента и взаимном расположении объёмных дифенилфосфорилэтильных фрагментов (табл. 29). По структуре дигликольамидного фрагмента все конформеры можно разделить на несколько групп (схема 11):

1. несимметричные конформеры, в которых эфирный атом кислорода копланарен одной из амидных плоскостей, вторая карбонильная группа имеет *–антиклинальное* (*–ac*) расположение по отношению к эфирному фрагменту;
2. симметричные конформеры, в которых эфирный атом кислорода копланарен обеим амидным плоскостям, которые практически перпендикулярны друг другу;
3. симметричные конформеры, в которых обе карбонильные группы расположены *–антиклинально* относительно эфирного фрагмента;
4. несимметричные конформеры, в которых карбонильные группы расположены *+ac* и *–антиклинально* по отношению к эфирному фрагменту, при этом амидные плоскости почти перпендикулярны друг другу;

5. эфирный атом кислорода копланарен одной из амидных плоскостей, вторая карбонильная группа имеет –*антиклинальное* расположение по отношению к эфирному фрагменту, при этом амидные плоскости практически перпендикулярны друг другу.

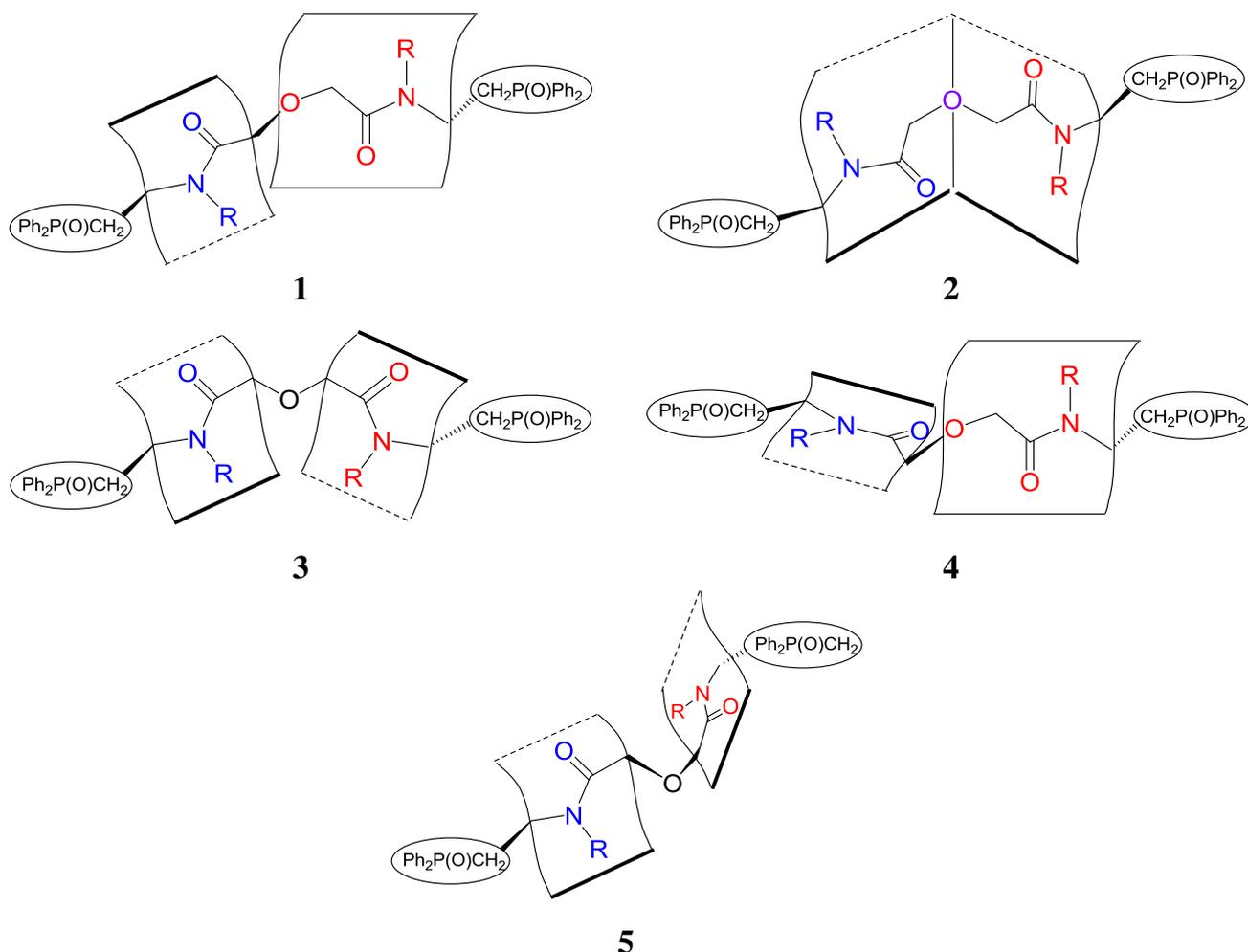


Схема 11 – Группы предпочтительных конформеров **33**

К первой группе относятся конформеры **33а**, **33б**, **33г**, **33е-33з**, характеризующиеся наиболее низкими относительными энергиями и энергиями Гиббса. Обе пары карбонильных групп и метильных заместителей у атома азота имеют взаимную *E*-ориентацию в **33а** и **33б** (углы  $\zeta$  и  $\lambda$  в табл. 29, схема 12), в конформерах **33г** и **33е-33з** одна из пар имеет взаимную *Z*-ориентацию (угол  $\lambda$ , табл. 29). В **33б**, **33е** дифенилфосфорилэтильные фрагменты инвертированы по сравнению с **33а** и **33г** соответственно (углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\theta$  и  $\pi$  в табл. 29). В **33ж** один из дифенилфосфорилэтильных фрагментов инвертирован относительно **33е** (углы  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\theta$  и  $\pi$  в табл. 29). Конформер **33з** отличается от **33ж** -*ас* расположением связей  $C_{sp^2}-N$  и  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  в этиленовом мостике (угол  $\mu$ , табл. 29).

Таблица 29 – Некоторые двугранные углы (град.) для предпочтительных конформеров **33** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p):  $\alpha$  O1=P1-C1-C2,  $\beta$  O1=P1-C3-C4,  $\gamma$  O1=P1-C5-C6,  $\delta$  P1-C5-C6-N1,  $\epsilon$  C5-C6-N1-C7,  $\zeta$  O3=C7-N1-C17,  $\eta$  O3=C7-C8-O5,  $\theta$  C7-C8-O5-C9,  $\iota$  C8-O5-C9-C10,  $\kappa$  O5-C9-C10=O4,  $\lambda$  O4=C10-N2-C19,  $\mu$  C10-N2-C11-C12,  $\nu$  N2-C11-C12-P2,  $\xi$  C11-C12-P2=O2,  $\omicron$  O2=P2-C13-C14,  $\pi$  O2=P2-C15-C16 (нумерация атомов приведена ниже на схеме 12)

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\theta$	$\iota$	$\kappa$	$\lambda$	$\mu$	$\nu$	$\xi$	$\omicron$	$\pi$
<b>33а</b>	8	31	61	180	-79	-172	-125	175	76	1	177	80	174	-59	-27	-8
<b>33б</b>	-8	-31	-61	180	76	180	-116	174	78	-3	180	-80	-174	60	8	28
<b>33в</b>	-30	-8	60	178	78	173	-5	73	74	-8	-179	-80	-177	61	30	9
<b>33г</b>	8	31	61	180	-79	-172	-125	175	75	3	0	97	179	-50	1	16
<b>33д</b>	9	30	61	-177	-80	-179	-9	73	73	-9	-179	-80	-177	61	9	30
<b>33е</b>	-31	-8	-61	180	76	180	-115	175	78	-5	1	-96	-179	50	-16	0
<b>33ж</b>	-31	-8	-61	180	77	180	-116	174	75	4	0	96	178	-51	1	16
<b>33з</b>	-31	-8	-61	180	76	180	-116	175	78	-4	1	-98	174	-49	-2	15
<b>33и</b>	-29	-8	-61	178	79	171	130	-65	176	-122	-174	-79	-178	60	8	30
<b>33к</b>	8	30	60	-179	-78	-171	-124	72	76	0	178	79	178	-60	-30	-8
<b>33л</b>	8	30	60	-178	-79	-173	-124	174	174	-124	-173	-80	-178	60	8	30
<b>33м</b>	30	8	60	-177	-79	179	120	-66	175	-123	-173	-79	-178	60	8	30
<b>33н</b>	-30	-9	-60	178	78	179	-115	174	174	-115	179	78	178	-60	-9	-30
<b>33о</b>	-30	-9	-61	178	78	179	-114	74	77	-5	-179	-80	-177	60	29	7

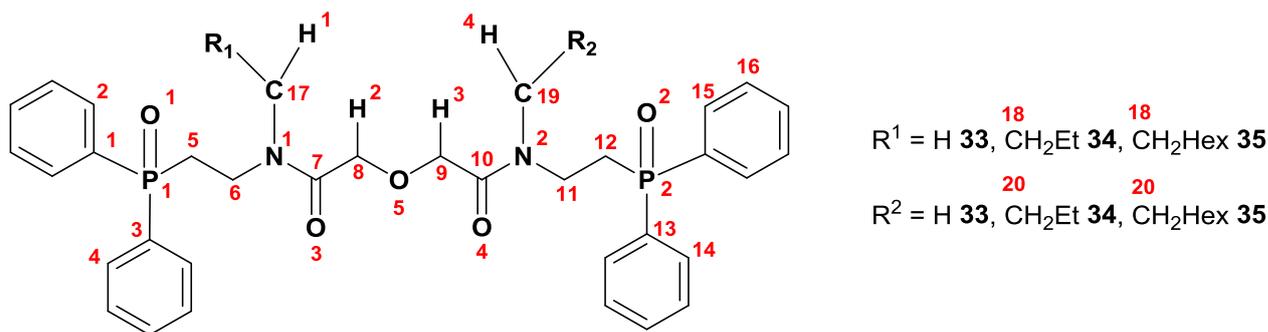


Схема 12 – Нумерация некоторых атомов в молекулах соединений **33-35**

Вторая группа образована симметричными малополярными конформерами **33в**, **33д**, имеющими низкие относительные энергии и энергии Гиббса. В обоих конформерах пары карбонильная группа и метильный заместитель имеют *E*-ориентацию (углы  $\zeta$  и  $\lambda$  в табл. 29). Отличия возникают в расположении связей  $C_{\text{sp}2}\text{-N}$  и  $C_{\text{sp}3}\text{-C}_{\text{sp}3}$  в этиленовом мостике: в **33в** *+синклинальны* (*+sc*), а в **33д** *-ac* (угол  $\epsilon$ , табл. 29).

Симметричные конформеры **33л** и **33н** образуют третью группу. Все метильные заместители и группы  $\text{C}=\text{O}$  в молекулах конформеров имеют взаимную *E*-ориентацию (углы  $\zeta$  и  $\lambda$  в табл. 29). Конформер **33н** отличается от **33л** инвертированными дифенилфосфорилэтильными фрагментами (углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\theta$  и  $\pi$  в табл. 29).

К четвёртой группе относятся конформеры **33и** и **33м**, в которых оба метильных заместителя *E*-ориентированы относительно карбонильной группы (углы  $\zeta$  и  $\lambda$  в табл. 29). Отличие **33м** от **33и** возникает в результате инверсии одного из дифенилфосфорилэтильных фрагментов (углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\epsilon$  в табл. 29).

Пятая группа включает два несимметричных конформера **33к** и **33о** с взаимной *E*-ориентацией обеих пар метильных и карбонильных групп (углы  $\zeta$  и  $\lambda$  в табл. 29). В **33о** оба дифенилфосфорилэтильных фрагмента инвертированы по сравнению с **33к** (углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\theta$  и  $\pi$  в табл. 29).

Во всех энергетически предпочтительных конформерах возможна дополнительная стабилизация за счёт внутримолекулярных контактов. В конформерах **33а**, **33б**, **33г**, **33е-33з**, составляющих первую группу, наблюдается внутримолекулярный контакт между атомом водорода одной из метильных групп и атомом кислорода карбонильной или эфирной группы (рис. 43а, б; табл. 30). Взаимодействие между атомами кислорода обеих карбонильных групп и атомами водорода метиленовых

мостиков проявляется в представителях второй группы **33в** и **33д** (рис. 43а, б; табл. 30). В конформерах **33и**, **33л** и **33н** возможны водородные контакты с участием эфирного атома кислорода и атомов водорода обоих метильных заместителей, а в **33к**, **33м** и **33о** – только один такой контакт (рис. 43а, б; табл. 30).

Таблица 30 – Некоторые геометрические характеристики водородных связей (расстояние, Å; угол, град.) соединения **33** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

	H1...O4	C17-H1...O4	H1...O5	C17-H1...O5
<b>33а</b>	2.437	177	2.384	112
<b>33б</b>	2.426	176	2.387	115
<b>33в</b>	2.360 *	115	2.382 **	115
<b>33г</b>	2.430	178	2.383	112
<b>33д</b>	2.354 *	115	2.354 **	115
<b>33е</b>	2.400	177	2.402	115
<b>33ж</b>	2.415	176	2.386	116
<b>33з</b>	2.397	177	2.394	115
<b>33и</b>	2.324 ***	119	2.408	113
<b>33к</b>			2.306	123
<b>33л</b>	2.382 ***	113	2.382	113
<b>33м</b>			2.298	125
<b>33н</b>	2.337 ***	122	2.337	122
<b>33о</b>			2.326	126

\* H2...O4, C8-H2...O4; \*\* H5...O3, C9-H5...O3, \*\*\* H4...O5, C19-H4...O5.

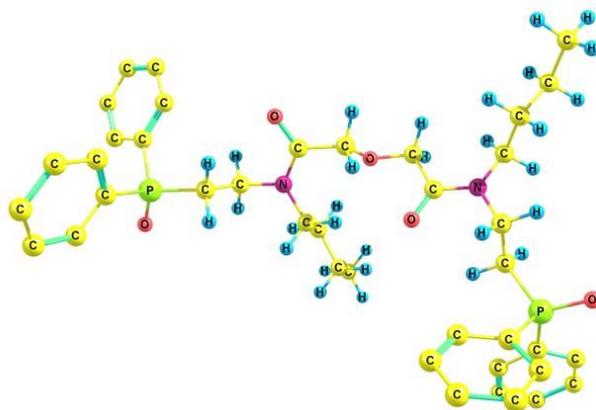
Увеличение количества звеньев в алкильном заместителе приводит к росту количества конформеров *N,N'*-дибутилзамещённого диамида дигликолевой кислоты **34** по сравнению с *N,N'*-диметилзамещённым диамидом **33**. Так, для соединения **34** по результатам расчётов найден двадцать один конформер с низкими относительными энергиями и энергиями Гиббса:  $\Delta E < 8$  кДж/моль,  $\Delta G < 6$  кДж/моль, что соответствует содержанию конформеров более 1% (табл. 31).

Таблица 31 – Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные дипольные моменты, процентное содержание предпочтительных конформеров **34** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

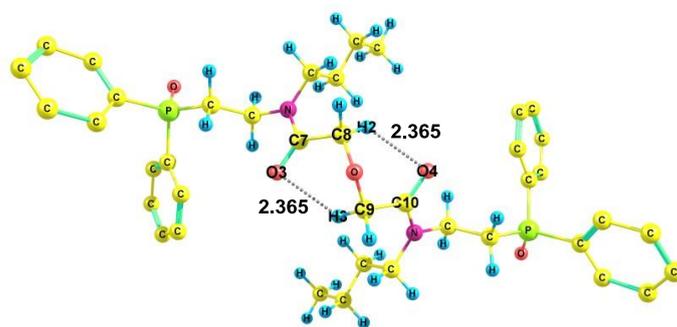
Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$n$ , %
<b>34а</b>	0.0	0.5	3.78	2.57	10.1
<b>34б</b>	1.6	3.1	4.44	4.14	3.5
<b>34в</b>	1.8	3.7	3.54	2.64	2.7
<b>34г</b>	2.5	0.0	2.53	3.74	12.0
<b>34д</b>	2.7	0.0	4.13	3.65	12.0
<b>34е</b>	3.0	4.4	4.27	3.82	2.1
<b>34ж</b>	3.2	2.1	3.75	2.52	5.2
<b>34з</b>	3.4	0.5	1.21	1.89	10.0
<b>34и</b>	3.7	0.9	0.36	0.75	8.3
<b>34к</b>	3.7	3.3	2.47	2.51	3.2
<b>34л</b>	4.7	3.0	1.26	1.58	3.7
<b>34м</b>	5.1	4.4	3.47	4.02	2.1
<b>34н</b>	5.2	3.8	6.85	6.52	2.7
<b>34о</b>	5.7	4.0	0.42	0.82	2.4
<b>34п</b>	6.0	4.5	1.70	2.08	2.0
<b>34р</b>	6.1	5.7	4.89	6.54	1.2
<b>34с</b>	6.3	3.4	0.37	0.53	3.1
<b>34т</b>	6.4	2.9	6.66	6.44	3.8
<b>34у</b>	6.7	2.3	6.28	6.12	4.7
<b>34ф</b>	7.1	3.9	2.77	2.93	2.6
<b>34х</b>	7.6	4.0	10.58	9.24	2.4

Структурные особенности центрального дигликольамидного фрагмента конформеров **34а-34х** подобны таковым для соединения **33**, поэтому **34а-34х** также были поделены на группы согласно схеме 11, по одному из представителей каждой группы приведено на рис. 44, изображения остальных конформеров представлены в приложении (рис. П9). Для всех предпочтительных конформеров **34** наблюдаются следующие общие структурные характеристики: атомы фосфора имеют пирамидальное

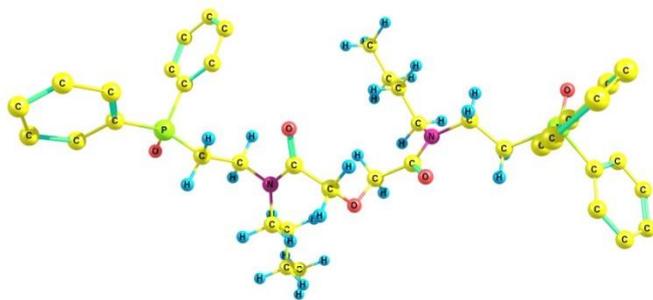
строение, фенильные заместители преимущественно *цис*-ориентированы, а этиленовые мостики *гаш*-ориентированы относительно фосфорильной группы, амидные фрагменты плоские (табл. П10).



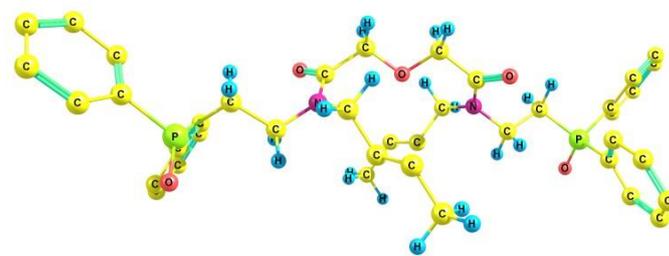
34а (1)



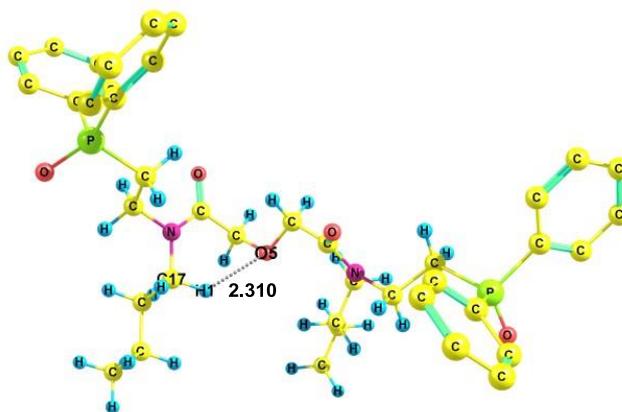
34г (2)



34п (4)



34р (3)



34ф (5)

Рисунок 44 – Некоторые предпочтительные конформеры **34** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

В большинстве конформеров наблюдаются слабые внутримолекулярные водородные контакты с участием эфирного и карбонильных атомов кислорода (рис. 44, П9), геометрические параметры которых приведены в табл. 32. Взаимодействие одного из атомов водорода бутильного заместителя и эфирного атома кислорода наблюдается в

конформерах **34б**, **34д-34ж**, **34м** и **34с-34х** (табл. 32). В конформерах **34г**, **34з-34л** и **34о**, относящихся ко второй группе (схема 11), присутствуют два контакта между атомами водорода метиленовых мостиков и атомами кислорода групп С=О, для **34в** наблюдается один такой контакт (табл. 32).

Таблица 32 – Некоторые геометрические характеристики водородных связей (расстояние, Å; угол, град.) соединения **34** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

	H1...O5	C17-H1...O5	H2...O4	C8-H2...O4
<b>34б</b>	2.414	130		
<b>34в</b>			2.435	142
<b>34г</b>	2.365*	116*	2.365	116
<b>34д</b>	2.347	126		
<b>34е</b>	2.400	130		
<b>34ж</b>	2.318	124		
<b>34з</b>	2.382*	119*	2.355	113
<b>34и</b>	2.356*	113*	2.357	114
<b>34к</b>	2.363*	115*	2.387	125
<b>34л</b>	2.360*	115*	2.354	113
<b>34м</b>	2.326	124		
<b>34о</b>	2.372*	117*	2.343	111
<b>34с</b>	2.377	129		
<b>34т</b>	2.341	126		
<b>34у</b>	2.362	128		
<b>34ф</b>	2.310	120		
<b>34х</b>	2.346	126		

\* H5...O3, C9-H5...O3

По результатам квантово-химических расчётов для *N,N'*-диоктилзамещённого диамида дигликолевой кислоты **35** найдено двадцать энергетически предпочтительных конформеров ( $\Delta E \leq 8$  кДж/моль,  $\Delta G < 7$  кДж/моль) с содержанием более 1% (табл. 33). Полученные конформеры **35а-35ф** (рис. 45, П11) являются структурными аналогами конформеров соединения **34** (рис. 44, П9), и, следовательно, возможно разделение их на

группы в соответствии со схемой 11. Геометрические характеристики конформеров соединения **35** приведены в приложении (табл. П12)

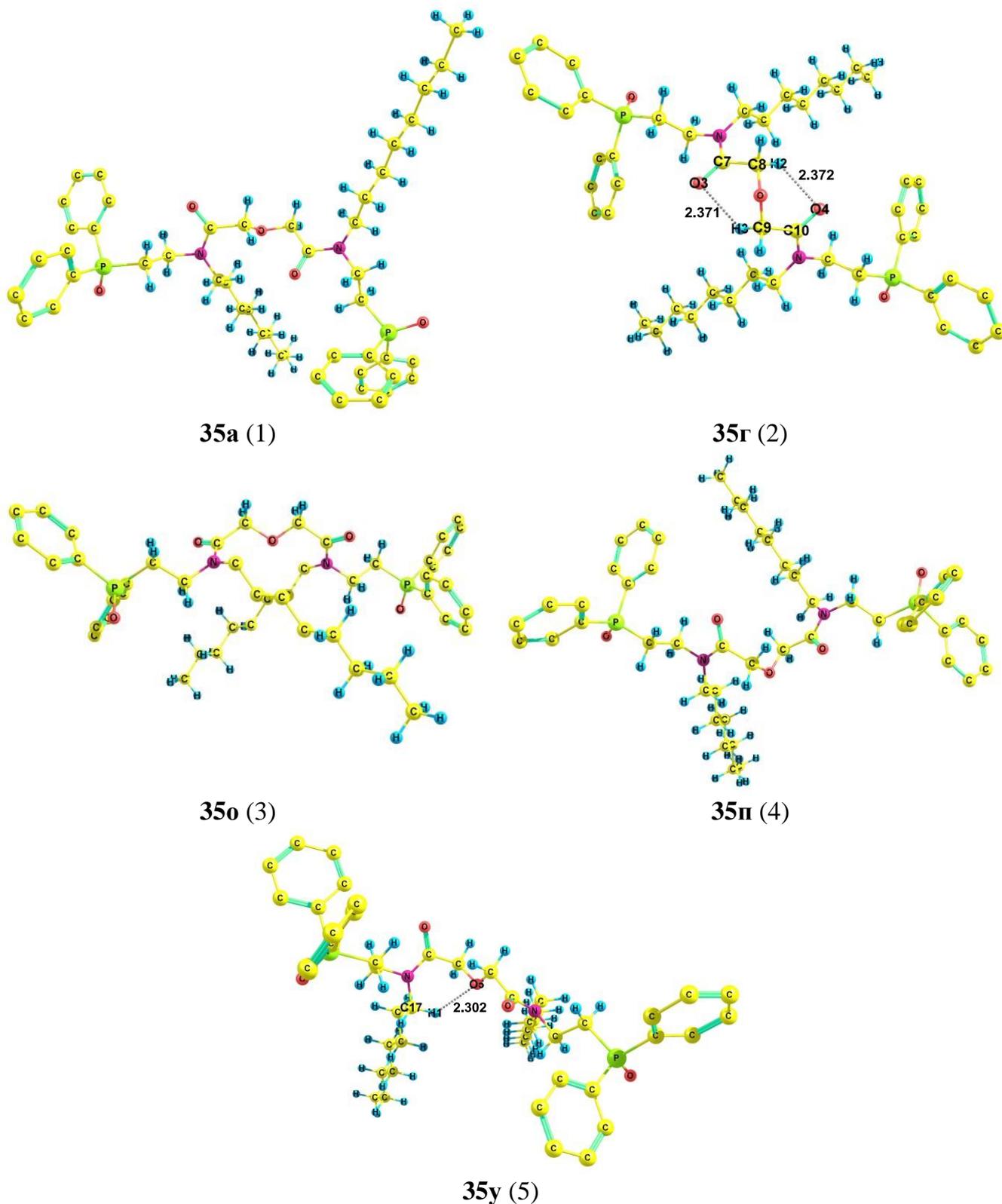


Рисунок 45 – Некоторые предпочтительные конформеры **35** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

Таблица 33 – Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные дипольные моменты, процентное содержание предпочтительных конформеров **35** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$n$ , %
<b>35а</b>	0.0	0.1	3.87	2.60	14.1
<b>35б</b>	1.9	3.4	4.51	4.16	3.6
<b>35в</b>	2.0	1.5	3.62	2.70	8.1
<b>35г</b>	2.6	2.5	2.29	2.48	5.2
<b>35д</b>	3.2	1.5	1.26	1.57	8.1
<b>35е</b>	3.3	3.1	4.44	3.97	4.2
<b>35ж</b>	3.5	2.6	3.70	2.55	5.2
<b>35з</b>	3.7	0.0	4.04	3.83	14.6
<b>35и</b>	3.9	0.9	0.21	0.58	10.2
<b>35к</b>	4.5	3.6	2.43	2.61	3.5
<b>35л</b>	5.1	3.2	1.39	1.71	4.0
<b>35м</b>	5.7	5.8	6.83	6.54	1.4
<b>35н</b>	5.9	6.3	0.35	0.67	1.2
<b>35о</b>	5.9	6.8	4.84	5.10	1.0
<b>35п</b>	6.0	5.4	1.79	2.01	1.7
<b>35р</b>	6.6	3.9	0.53	0.92	3.1
<b>35с</b>	7.0	4.2	6.64	6.42	2.6
<b>35т</b>	7.1	4.2	6.64	6.56	2.7
<b>35у</b>	7.5	5.1	2.72	2.89	1.9
<b>35ф</b>	8.0	3.4	10.48	9.50	3.7

Внутримолекулярные водородные контакты наблюдаются в большинстве конформеров соединения **35** (рис. 45, П11), их геометрические параметры представлены в табл. 34. Контакты с участием атомов кислорода обеих карбонильных групп и одним из атомов водорода каждого метиленового мостика реализуются в конформерах второй группы **35г**, **35д**, **35и-35л** и **35н**, один подобный контакт присутствует в **35в** и **35с** (табл. 34). Один из атомов водорода октильного заместителя взаимодействует с эфирным атомом кислорода в конформерах **35е-35з** и **35р-35ф** (табл. 34).

Таблица 34 – Некоторые геометрические характеристики водородных связей (расстояние, Å; угол, град.) соединения **35** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

	H2...O4	C8-H2...O4	H1...O5	C17-H1...O5
<b>35в</b>	2.439	129		
<b>35г</b>	2.372	116	2.371*	116
<b>35д</b>	2.337	112	2.362*	115
<b>35е</b>			2.408	147
<b>35ж</b>			2.310	144
<b>35з</b>			2.337	145
<b>35и</b>	2.363	115	2.363*	115
<b>35к</b>	2.389	120	2.364	115
<b>35л</b>	2.361	115	2.357	114
<b>35н</b>	2.330	111	2.361	115
<b>35р</b>			2.377	139
<b>35с</b>	2.444	140	2.353	137
<b>35т</b>			2.344	142
<b>35у</b>			2.302	147
<b>35ф</b>			2.346	143

\* H5...O3, C9-H5...O3

Для получения дополнительных сведений о конформационном поведении соединений **33-35** были зарегистрированы ИК спектры в индивидуальном состоянии (масло) и в растворе бензола (рис. 46 и 47). Сопоставление спектров соединения **33** в индивидуальном состоянии и в растворе свидетельствует о наличии конформационной неоднородности. Максимумы полос поглощения карбонильных и фосфорильных групп смещены (в индивидуальном состоянии  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1650 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1174 \text{ см}^{-1}$ , в растворе  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1663 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1198 \text{ см}^{-1}$ ). Пики поглощения, соответствующие этим группам, являются составными. ИК спектры *N,N'*-дибутилзамещенного диамида **34** в индивидуальном состоянии и в растворе практически совпадают (рис. 47). Для группы C=O в растворе наблюдается расщепление максимума пика по сравнению со спектром индивидуального соединения ( $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{и.с.}} = 1652 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{р-р}} = 1648 \text{ см}^{-1}$  и  $1654 \text{ см}^{-1}$ ). Максимумы пиков фосфорильных групп наблюдаются при  $\nu = 1181\text{-}1182 \text{ см}^{-1}$ . Полосы,

соответствующие колебаниям карбонильной и фосфорильной группам, имеют уширенную составную форму, что указывает на наличие конформационного равновесия.

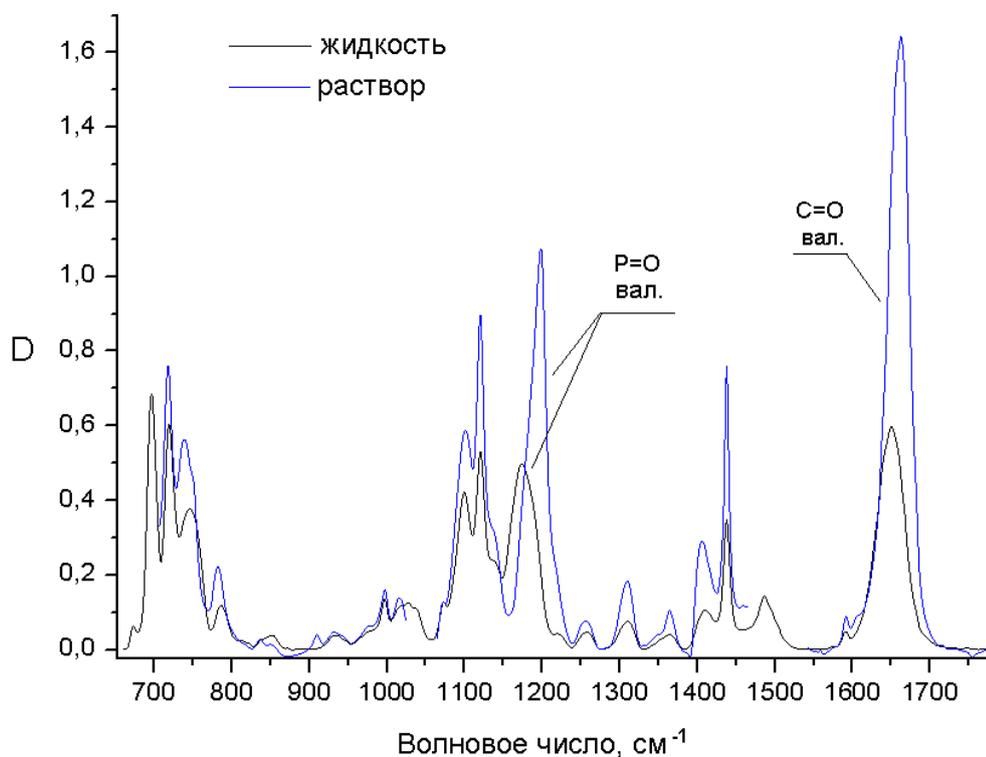


Рисунок 46 – ИК спектры соединения **33** в индивидуальном состоянии и в растворе

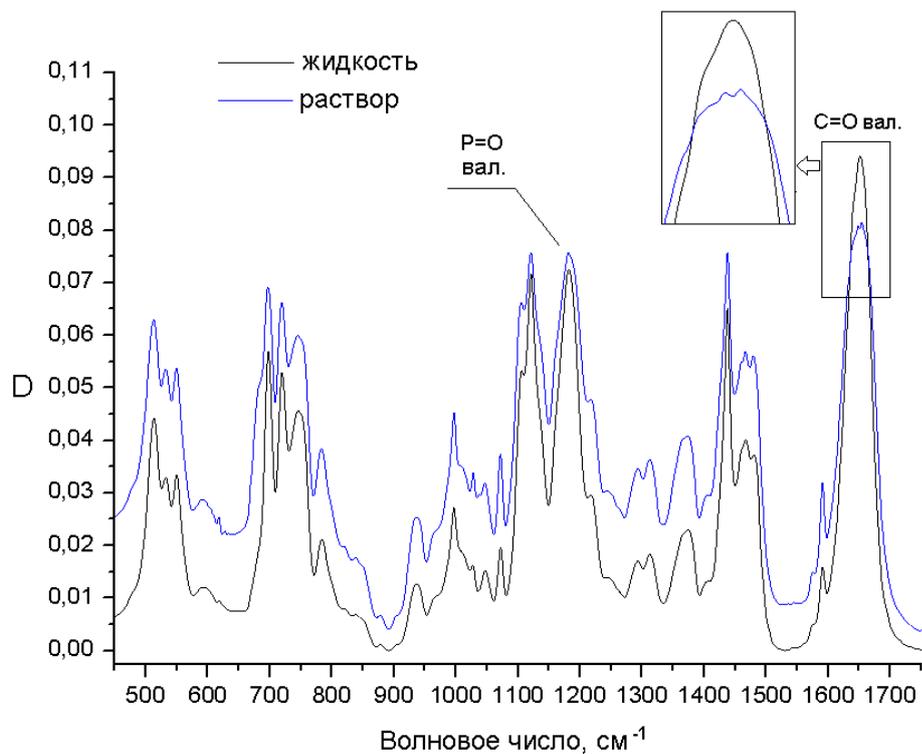


Рисунок 47 – ИК спектры соединения **34** в индивидуальном состоянии и в растворе

В ИК спектре образца  $N,N'$ -диоктилзамещенного диамида **35** в индивидуальном состоянии наблюдаются признаки конформационного равновесия. Сигналы карбонильной ( $\nu = 1183 \text{ см}^{-1}$ ) и фосфорильной ( $\nu = 1652 \text{ см}^{-1}$ ) групп проявляются в виде уширенных составных полос.

Сопоставление экспериментальных данных (дипольные моменты и ИК спектроскопия) с результатами теоретических расчётов свидетельствует, что соединения **33-35** существуют в растворе в виде равновесия нескольких групп конформеров (схема 11) с преобладанием форм с  $E$ -ориентацией карбонильных групп и алкильных заместителей у атома азота.

Согласно данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , в растворе  $\text{CDCl}_3$ ), фосфорилированные диамиды дигликолевой кислоты **33-35** существуют в виде двух конформеров в соотношении  $\approx 1.8:1$  для **33** и  $\approx 2.6:1$  для **34** и **35** [181]. Отличия двух форм заключаются в пространственном расположении атомов скелета молекулы, алкильных заместителей при атоме азота и двух дифенилфосфорильных групп. В молекуле минорного конформера протоны  $^1\text{H}$ , ядра  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  являются магнитно неэквивалентными [181]. Однако установить особенности строения этих двух конформеров авторам не удалось.

Таким образом, сравнительный анализ полученных экспериментальных и теоретических результатов и данных спектроскопии ЯМР [181] позволяет нам заключить, что в растворе бис[ $N$ -метил- $N$ -(2-дифенилфосфорилэтил)]амид дигликолевой кислоты **33** существует в виде равновесия двух групп конформеров. К первой группе относятся симметричные конформеры с практически перпендикулярным взаимным расположением амидных плоскостей и *gosh* расположением обеих карбонильных групп относительно эфирного фрагмента. Вторая группа образована несимметричными конформерами, в которых эфирный атом кислорода копланарен одной из амидных плоскостей, а вторая карбонильная группа ориентирована *gosh* относительно эфирного фрагмента.  $N,N$ -дибутил- и  $N,N$ -диоктилзамещенные диамиды дигликолевой кислоты **34** и **35** существуют в растворе в виде двух групп конформеров, в которых эфирный атом кислорода копланарен обоим амидным плоскостям или одной из них, при этом вторая карбонильная группа ориентирована *gosh* относительно эфирного фрагмента. В некоторых предпочтительных конформерах возможно образование внутримолекулярных водородных контактов между атомами водорода алкильных

радикалов амидной части молекулы и эфирным атомом кислорода или атомами водорода метиленовых мостиков и атомами кислорода карбонильных групп.

Также следует отметить, что согласно имеющимся в литературе данным РСА строение центрального дигликольамидного фрагмента в соединениях, содержащих его, соответствует полученным нами группам (схема 11): 1,15:21,35-бис(оксидиэтилен)-5,8,11,18,25,28,31,38-октиокса-1,15,21,35-тетраазоциклотетрадекан-16,20,36,40-тетраон – первой [183], *N,N'*-бис(4-метоксифенил)-3-оксапентадиамид – второй [164], *N,N'*-диэтил-*N,N'*-дифенил-3-оксапентадиамид – третьей [165].

Дополнительная стабилизация предпочтительных конформеров **33-35** обеспечивается различными внутримолекулярными водородными контактами с участием атомов кислорода эфирной и карбонильных групп и атомов водорода метиленовых мостиков и алкильных заместителей. Однако значительный вклад в реализацию предпочтительных конформеров вносят стерические факторы: плоские амидные фрагменты, размер объёмных фенильных заместителей и конфигурация алкильных фрагментов

## 2.6. Механизмы реакций получения *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты

В лаборатории теории действия и применения комплексонов института химических реактивов и особо чистых химических веществ НИЦ «Курчатовский институт» ведутся разработки по созданию высокоэффективных экстрагентов редкоземельных элементов и актиноидов на основе карбамоилметилфосфиноксидов и диаминов дигликолевой кислоты [176, 177, 181].

Простейшие представители КМФО и ДГА обладают рядом положительных характеристик: хорошей растворимостью в органических растворителях, устойчивостью к сильноокислым средам, эффективностью экстракции и доступностью. Модификация таких соединений путем введения дополнительных координационных центров, изменения длины алкильных заместителей у атома азота, а также природы заместителей у атома фосфора позволяют получать лиганды с более высокими растворимостью, степенью извлечения и экстракционной ёмкостью, а также дают возможность более селективно разделять редкоземельные металлы и актиноиды [116, 123, 148, 181, 184].

Изучение механизмов реакций получения таких востребованных лигандов открывает пути оптимизации их синтеза и представляет, несомненно, актуальную задачу.

Мы провели теоретическое исследование реакций получения *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты **30** двумя способами с помощью квантово-химических расчётов DFT B3PW91/6-311++G(df,p) [185, 186]. Первый способ синтеза заключается в превращении дифенилфосфорилуксусной кислоты в хлорангидрид реакцией с трихлоридом фосфора при комнатной температуре с последующим взаимодействием полученного хлорангидрида с фосфорилсодержащим амином (схема 13). Этот способ синтеза является универсальным, обеспечивает высокий выход продукта в мягких условиях, а также все стадии можно проводить без выделения промежуточного продукта из реакционной среды [131, 176].

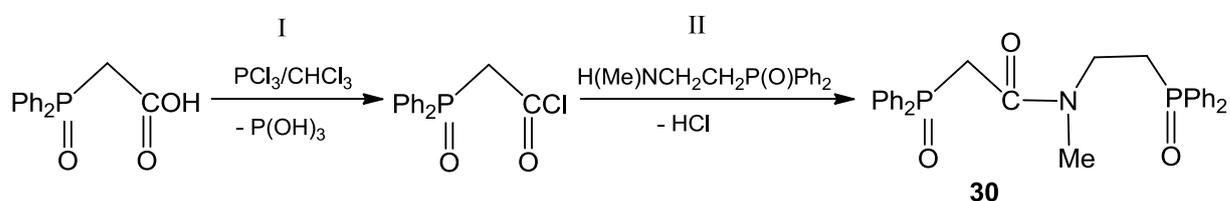


Схема 13 – Схема получения **30** взаимодействием хлорангидрида фосфорилуксусной кислоты с амином

Другой способ получения фосфорилированного ацетамида **30** представляет собой прямое амидирование дифенилфосфорилуксусной кислоты триамидофосфитом, полученным из фосфорилированного амина и  $\text{PCl}_3$  (схема 14). Положительными особенностями данного метода являются возможность проведения всех стадий в одном реакторе и высокие выходы при мягких условиях [131, 176].

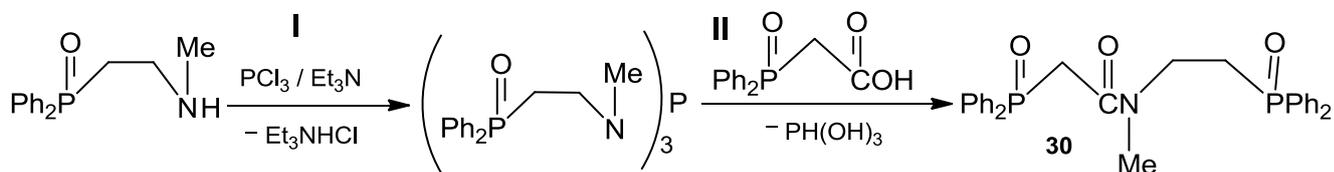


Схема 14 – Схема получения **30** прямым амидированием фосфорилуксусной кислоты триамидофосфитом

Сначала были проведена оптимизация геометрии всех молекул, участвующих в реакции, и рассчитаны их относительные энергии и энергии Гиббса. Для продукта реакции **30** был взят конформер с нулевой относительной энергией из результатов конформационного анализа, проведённого нами ранее (см. раздел 2.4).

Далее были рассчитаны термодимические параметры каждого из этапов обоих способов получения соединения **30**, а также осуществлены поиск и локализация структуры переходных состояний всех элементарных стадий синтеза.

Для первого способа синтеза было установлено [185], что первый этап синтеза – присоединение трихлорида фосфора к дифенилфосфорилуксусной кислоте – протекает в три элементарные стадии с последовательным образованием дихлорангирида фосфористой кислоты – хлорангирида фосфористой кислоты – фосфористой кислоты и хлорангирида дифенилфосфорилуксусной кислоты на каждой элементарной стадии (схема 15). Этот этап является лимитирующим в синтезе.

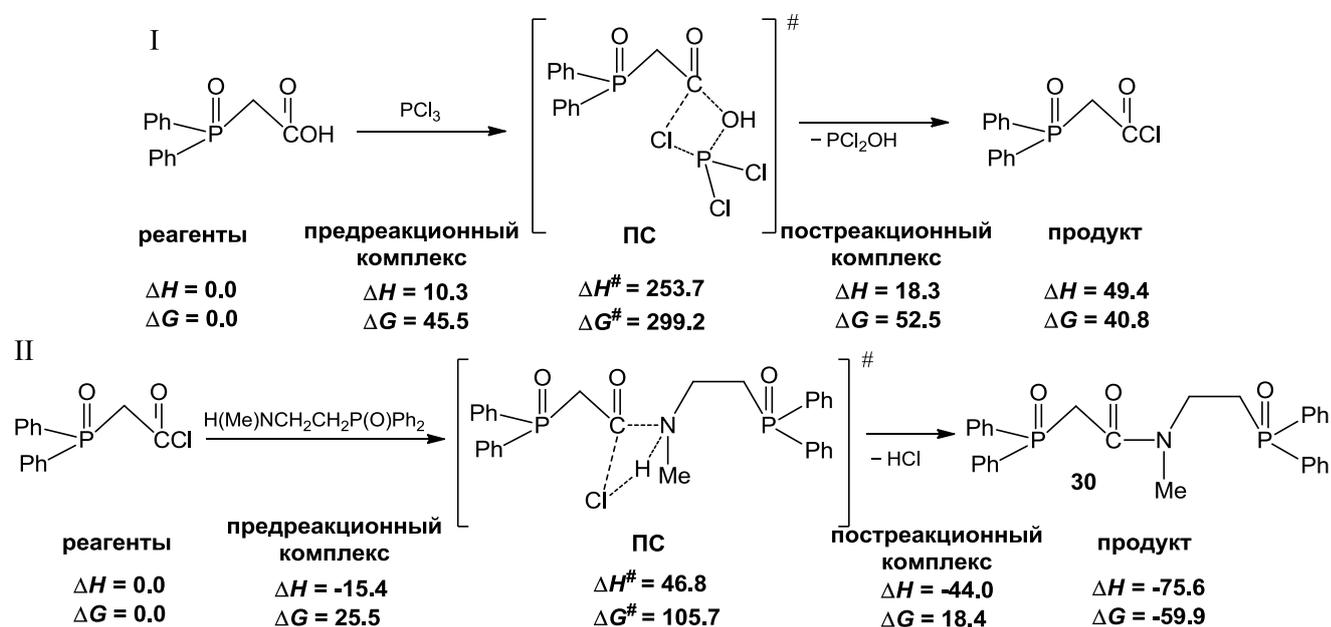


Схема 15 – Схема получения **30** первым способом по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p): **I** – образование хлорангирида дифенилфосфорилуксусной кислоты, **II** – взаимодействие хлорангирида дифенилфосфорилуксусной кислоты с амином. Энергии даны в кДж/моль

В газовой фазе даже первая элементарная стадия получения хлорного ангидрида протекает с довольно большой энергией активации, равной 253.7 кДж/моль (**I**, схема 15). Явный учет растворителя – двух молекул хлороформа – позволил снизить энергию активации этой элементарной стадии на чуть более чем 40 кДж/моль (**I\***, схема 16). Вторая элементарная стадия получения хлорного ангидрида имеет несколько меньшее значения энергии активации, и присутствие растворителя снижает ее еще больше – до 176.4 кДж/моль (схема 16). На третьей элементарной стадии получения хлорного

ангидрида энергия активации возрастает и примерно соответствует энергии активации первой элементарной стадии – 207.1 кДж/моль (схема 15); явное задание растворителя и в этом случае снижает энергию активации.

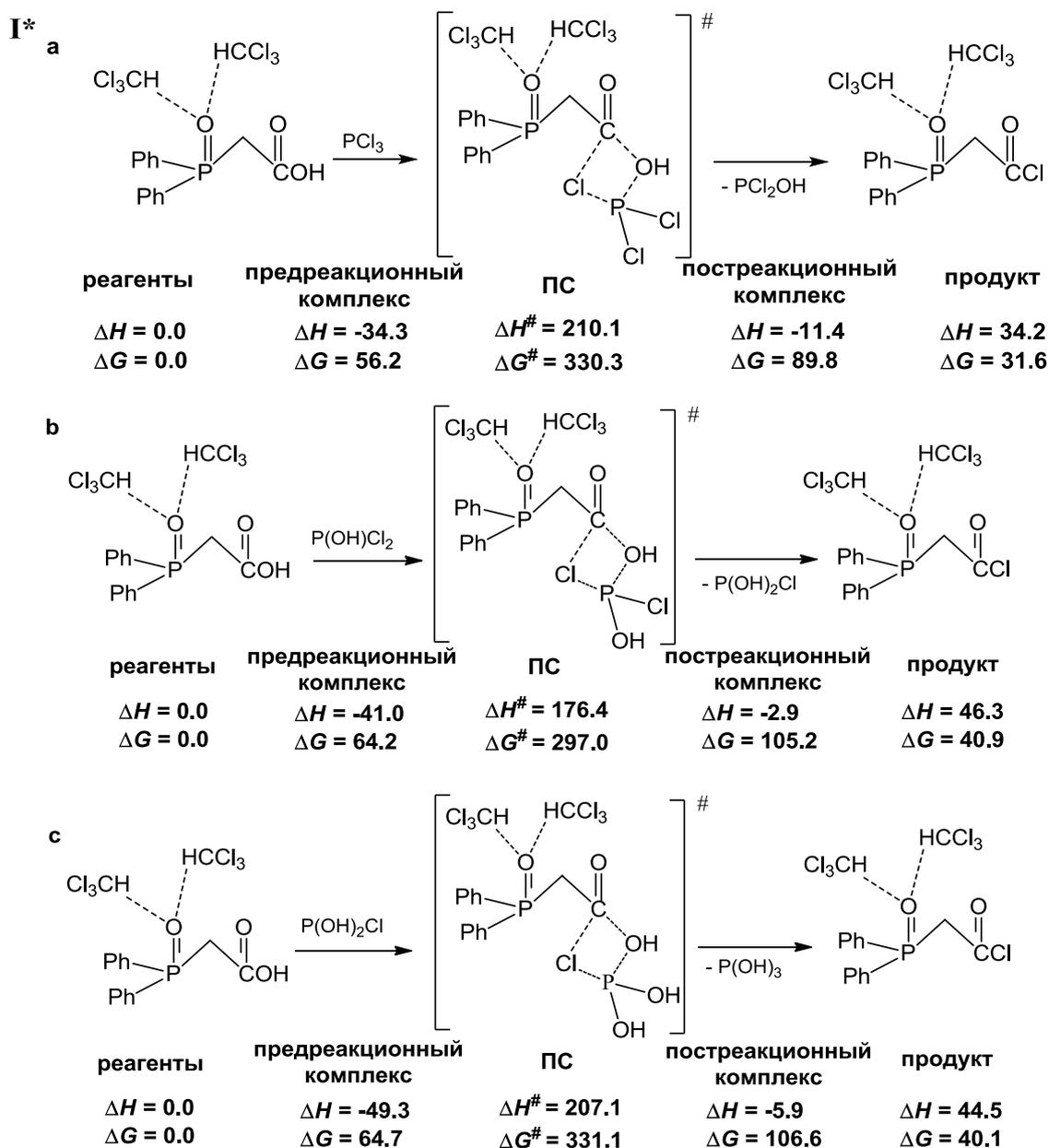


Схема 16 – Схема I стадии первого способа – образование хлорангидрида дифенилфосфорилуксусной кислоты с учётом двух молекул растворителя по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p). Энергии даны в кДж/моль

Каждая стадия первого этапа протекает через переходное состояние, образующееся из предреакционного комплекса, в котором две молекулы хлороформа связаны с фосфорильной группой, а молекула трихлорфосфина приближается со

стороны гидроксильной группы у карбоксильного атома углерода. В каждом переходном состоянии стадий **a**, **b** и **c** в молекуле дифенилфосфорилуксусной кислоты очень сильно растягивается связь С–ОН карбоксильной группы: расстояние С–О составляет 1.347 Å в соединении **4**, тогда как на стадиях **a**, **b** и **c** – 2.289, 2.254 и 2.075 Å соответственно. Одновременно наблюдается удлинение связей Р–Сl в молекулах РСl<sub>3</sub>, Р(ОН)Сl<sub>2</sub> и Р(ОН<sub>2</sub>)Сl, образуются короткие контакты Р<sup>⋯</sup>О (**a** 1.821 Å, **b** 1.771 Å, **c** 2.091 Å) и С<sup>⋯</sup>Сl (**a** 2.238 Å, **b** 2.379 Å, **c** 2.048 Å). В результате разрыва связи С–ОН и образования новой связи С–Сl переходное состояние трансформируется в продукт этапа **I** – хлорангидрид кислоты **5** с последовательным отщеплением дихлорангидрида фосфористой кислоты, хлорангидрида фосфористой кислоты и фосфористой кислоты. В молекуле **5** атом фосфора пирамидален, фенильные заместители при нем *цис*-ориентированы, а метиленовый мостик имеет *гош*-ориентацию; фрагмент С–С(О)Сl – плоский.

Второй этап синтеза – взаимодействие хлорангидрида дифенилфосфорилуксусной кислоты с *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амином протекает в одну элементарную стадию с энергией активации всего 46.8 кДж/моль (**II**, схема 15). Переходное состояние этапа **II** образуется в результате приближения фосфорилированного амина к хлорангидриду со стороны карбонильной группы, растягиваются связи С–Сl и N–H, возникают контакты С<sup>⋯</sup>N и Сl<sup>⋯</sup>H. Разрыв связи С–Сl и отщепление молекулы HCl приводят к образованию целевого продукта **30**.

Для второго способа синтеза соединения **30** (схема 14) теоретические расчёты показали [186], что на первом этапе реакции (схема 17) происходит взаимодействие трихлорида фосфора и *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амин, включающее шесть элементарных стадий. Замещение каждого атома хлора на амидный фрагмент протекает в две элементарные стадии. На каждой паре стадий образуется интермедиат – комплекс трихлорида фосфора или его моно- и дизамещённых производных и фосфорилированного амина, от которого затем отщепляется HCl. Стадии различаются термическим эффектом (схема 17).

На стадии **Ia** сначала образуется переходное состояние – комплекс РСl<sub>3</sub> и фосфорилированного амина, сопровождающийся образованием короткого контакта Р<sup>⋯</sup>N 2.146 Å, затем во втором переходном состоянии происходит дальнейшее сближение молекул (Р<sup>⋯</sup>N 1.845 Å), атом хлора отдаляется от фосфора (Р<sup>⋯</sup>Сl 3.091 Å), а длина связи N–H увеличивается с 1.020 Å до 1.133 Å, после чего отщепляется HCl.

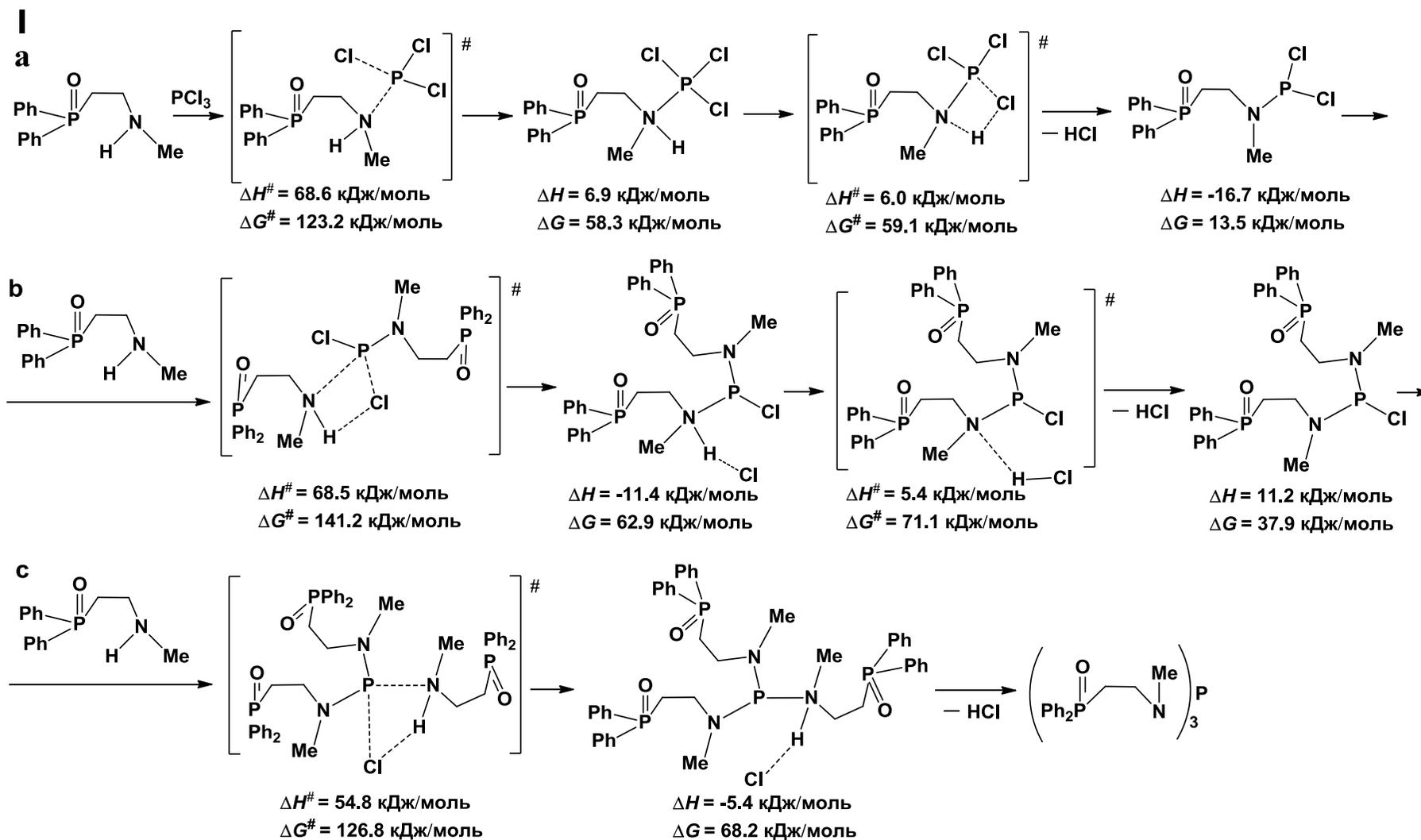


Схема 17 – Схема I стадии – образование триамидофосфита по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p).

На стадиях **Ив** и **Ис** в каждом переходном состоянии, соответствующем образованию комплекса моно- и диамирированного хлорида фосфора и амина, образуются короткие контакты P...N 2.334 Å и 2.677 Å соответственно, а также происходит значительное отдаление атома хлора от фосфора 3.028 Å и 3.252 Å. Стадия **Ив** завершается выделением HCl в результате образования переходного состояния с относительно низкой энергией, в котором происходит увеличение расстояния N...H от 1.090 Å до 2.234 Å и образование связи H-Cl. На стадии **Ис** последующее отщепление HCl протекает безбарьерно, и образуется молекула триамидофосфита.

На втором этапе реакции получившийся триамидофосфит **4** взаимодействует с дифенилфосфорилуксусной кислотой **2** (схема 18). Этот этап протекает в три элементарные стадии, на каждой из которых один из *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]аминовых фрагментов замещается на группу OH с образованием одной молекулы *N*-алкил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амида дифенилфосфорилуксусной кислоты **30**; в конечном итоге отщепляется фосфористая кислота. Эти элементарные стадии являются лимитирующими и протекают с экзотермическим эффектом.

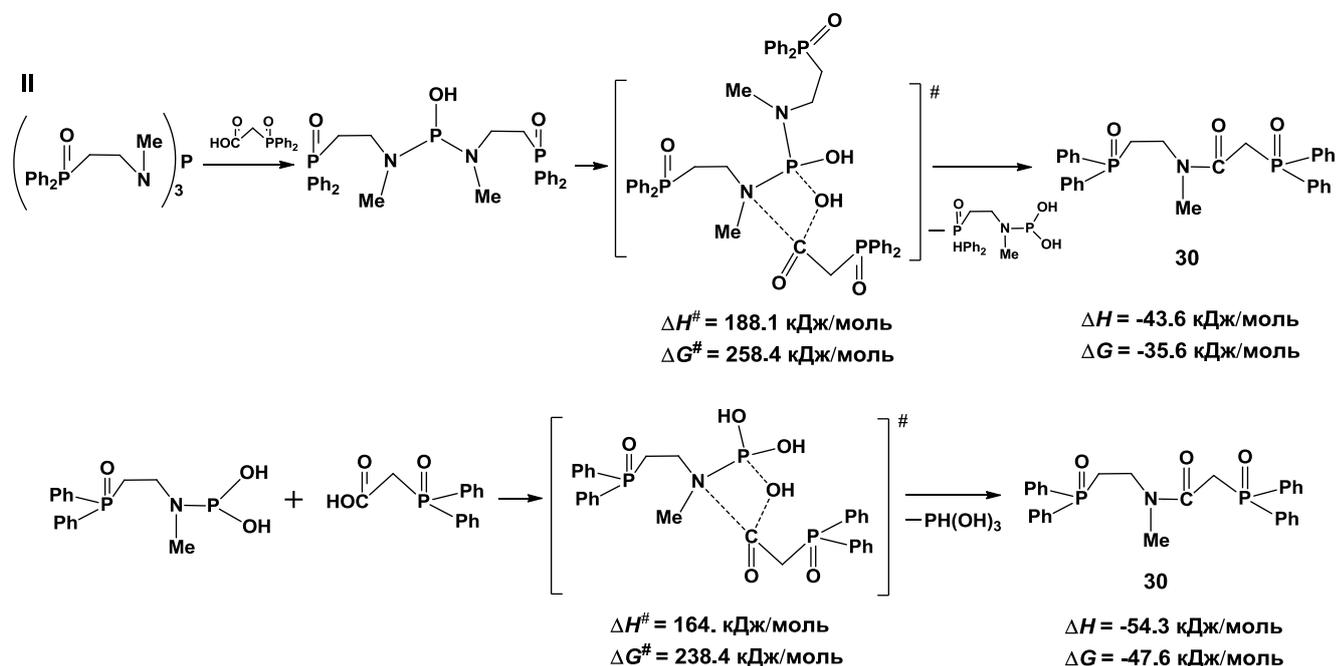


Схема 18 – Схема **II** стадии – взаимодействие триамидофосфита с дифенилфосфорилуксусной кислотой по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p).

Таким образом, мы изучили механизмы реакций получения *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты **30** двумя

способами методом DFT B3PW91/6-311++G(df,p). Для первого способа установлено, что лимитирующий этап – взаимодействие трихлорфосфина с дифенилфосфорилуксусной кислотой – протекает в три элементарные стадии. Согласно квантово-химическим расчетам явный учет растворителя – двух молекул хлороформа – позволяет снизить энергию активации всех стадий. Второй этап синтеза – взаимодействие хлорангидрида дифенилфосфорилуксусной кислоты с фосфорилсодержащим амином протекает в одну элементарную стадию с энергией активации 46.8 кДж/моль.

Для второго способа по данным теоретических расчетов первый этап реакции – взаимодействие трихлорида фосфора и фосфорилированного амина протекает в шесть элементарных стадий. На каждой паре стадий образуется интермедиат – комплекс  $PCl_3$  или моно- и дизамещённого фосфинхлорида и амина, от которого затем отщепляется HCl. Второй этап реакции – взаимодействие триамидофосфита и дифенилфосфорилуксусной кислоты – проходит в три лимитирующие стадии, на каждой из которых один из фосфорилированных аминовых фрагментов замещается на гидроксильную группу с образованием одной молекулы целевого соединения; и в конечном итоге отщепляется фосфористая кислота.

\*\*\*

По результатам, представленным в Главе 2, можно сделать следующее заключение:

Экспериментальный и теоретический конформационный анализ фосфорилсодержащих амидов показал, что в растворе *N,N*-дибутиламид дибутилфосфорилуксусной кислоты и *N,N*-диалкиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты существуют в виде равновесия нескольких конформеров, в которых заместители у атома фосфора имеют преимущественно незаслоненные *гош*- и *транс*-ориентации относительно группы P=O. *N*-(дифенилфосфорил)алкил-*N*-алкиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты существуют в растворе в виде двух групп конформеров: с *Z*- или *E*-конфигурацией карбонильной группы и алкильного заместителя у атома азота, объёмные дифенилфосфорильные фрагменты в них расположены *син* или *анти* относительно амидной плоскости, заместители у атома фосфора имеют *цис*- или *гош*-ориентацию по отношению к фосфорильной группе, *цис*-ориентация фенильных заместителей обусловлена внутримолекулярными водородными

контактами и  $p, \pi$ -сопряжением арильного кольца и группы  $P=O$ . В растворе бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]амиды дигликолевой кислоты в соответствии с данными ЯМР [181] существуют в виде равновесия двух групп конформеров с преимущественным *E*-расположением карбонильных групп и алкильных заместителей. К одной из групп относятся несимметричные конформеры, в которых эфирный атом кислорода копланарен одной из амидных плоскостей, а вторая карбонильная группа ориентирована *gost* относительно эфирного фрагмента. Вторая группа *N,N*-диметиламида включает конформеры с *gost*-расположением обеих карбонильных групп относительно эфирного фрагмента, в отличие от *N,N*-дибутил- и *N,N*-диоктилзамещенных диамидов дигликолевой кислоты, в которых эфирный атом кислорода копланарен копланарен обоим амидным плоскостям.

Таким образом, именно стерические факторы: наличие амидной плоскости, размер объемных фенильных заместителей и конфигурация алкиленовых мостиков вносят определяющий вклад в реализацию предпочтительных конформеров фосфорилированных амидов различных кислот. Дополнительная стабилизация предпочтительных конформеров обеспечивается различными внутримолекулярными водородными контактами.

## Глава 3

### Экспериментальная часть

Автор выражает благодарность за предоставленные для исследования соединения сотрудникам Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск) и института химических реактивов и особо чистых веществ, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва).

Фосфины и фосфинхалькогениды с тремя арильными **1-16** и пиридилэтильными **17-24** заместителями синтезированы в лаборатории непердельных гетероатомных соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН группой академика РАН Трофимова Б.А.: д.х.н. Малышевой С.Ф., д.х.н. Куимовым В.А. и к.х.н. Белогорловой Н.А.. Методики синтеза, физические свойства, спектральные характеристики, данные элементного анализа фосфинов и их халькогенидов **1-24** приведены в работах [105, 106].

Соединения **26-35** были предоставлены д.х.н. Бондаренко Н.А. (лаборатория теории действия и применения комплексонов института химических реактивов и особо чистых химических веществ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва). Методики синтеза, спектральные характеристики фосфорилированных ацетамидов **25-32** описаны в работах [172, 176, 177], бисфосфорилированных диамидов дигликолевой кислоты **4-7** – в работе [181].

#### 3.1. Метод дипольных моментов

Экспериментальные дипольные моменты соединений **1-21**, **23-35** были определены с помощью второго метода Дебая. Метод основан на измерении диэлектрической проницаемости разбавленных растворов полярных веществ в неполярном растворителе.

Для соединений **1-21**, **23-35** были проведены измерения диэлектрических проницаемостей и показателей преломления серии растворов при температуре 25°C. Концентрации растворов варьировали от 0.001 до 0.025 моль·л<sup>-1</sup>. В качестве растворителей использовали бензол, 1,4-диоксан, тетрахлорметан и трихлорметан. Подготовка растворителей проводилась непосредственно перед измерениями по

стандартным методикам [187]. Физические константы растворителей приведены в табл. 35. Диэлектрические проницаемости растворов определяли на приборе ВІ-870 (Brookhaven Instruments Corporation, США), точность измерения:  $\pm 0.01$ . Показатели преломления растворов определяли на рефрактометре RA-500 (Kyoto Electronics, Япония), точность измерения:  $\pm 0.0001$ .

Таблица 35 – Физические константы растворителей [187]

Растворитель	$d_4^{25}$	$n_D^{25}$	$\epsilon_0$
Бензол	0.8737	1.4973	2.27
1,4-Диоксан	1.0269	1.4202	2.21
Тетрахлорметан	1.5842	1.4576	2.23
Трихлорметан	1.4800	1.4424	4.70

Величины экспериментальных дипольных моментов ( $\mu_{\text{эксп}}$ ) рассчитывали по формуле (1), выведенной из уравнения Дебая [188]:

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

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

Ориентационные поляризации ( $P_{\text{ор}}$ ) рассчитывали по формуле Гуггенгейма-Смита (2) [188]:

$$P_{\text{ор}} = \frac{M}{d} \left[ \frac{3\alpha}{(\epsilon_0 + 2)^2} - \frac{3\gamma}{(n_0^2 + 2)^2} \right], \quad (2)$$

где  $M$  – молекулярная масса вещества,  $d$  – плотность растворителя,  $\epsilon_0$  и  $n_0$  – соответственно диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя,  $\alpha$  и  $\gamma$  – тангенсы углов наклона прямых на графиках  $\epsilon_i - \omega_i$  и  $n_i^2 - \omega_i$  соответственно; где  $\epsilon_i$ ,  $n_i$  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):

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

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

Примеры графиков зависимостей диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ) и квадрата показателя преломления ( $n^2$ ) растворов соединений **1**, **4**, **26** и **29** от массовой доли вещества в растворе ( $\omega$ ) приведены в Приложении (рис. П13-П20).

Вычисление дипольных моментов по векторно-аддитивной схеме проводили сложением проекций векторов дипольных моментов связей или групп на произвольно выбранные оси координат по формуле (5).

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

### 3.2. ИК спектроскопия

Инфракрасные спектры соединений **5-10**, **15**, **18-20**, **22-24**, **26-35** получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70. Интерферограммы регистрировали в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{см}^{-1}$ , усреднением по 128 сканированиям и Фурье преобразованием с помощью функции аподизации Блэкмана–Харриса.

Для измерений образцов в кристаллическом состоянии использовалась приставка нарушенного полного внутреннего отражения с однократным отражением с элементом из германия (MIRacle, PIKE Technologies), продуваемая сухим воздухом для удаления паров атмосферной воды. Область регистрации в этом случае составляла 600–4000  $\text{см}^{-1}$ .

Тонкие пленки расплавленных соединений получали путем нагревания образца между пластинами KBr в самодельной электропечи. Температуру измеряли датчиком PT100 и поддерживали постоянной с помощью ПИД-регулятора, чтобы обеспечить стандартное отклонение менее 1 К. Твердая фаза образцов была получена путем медленного охлаждения тонкой пленки расплавленного соединения (жидкости) между пластинами KBr. Кристаллизацию пленок наблюдали визуально между скрещенными поляризаторами. Сравнение спектров твердых фаз после плавления и последующей

кристаллизации и кристаллов одних и тех же соединений показало их идентичность. Таким образом, разложения исследованных образцов при плавлении не происходило.

Для регистрации ИК спектров растворов использовали кюветы KBr толщиной 0,2–1,0 мм для достижения наилучшего соотношения сигнал/шум. Концентрации соединений варьировали от 0,05 до 0,1 моль/л. В качестве растворителей использовали бензол, 1,4-диоксан, тетрахлорметан, трихлорметан, очищенные по стандартным методикам [187].

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

### 3.3. Квантово-химические расчёты

Квантово-химические расчеты были выполнены с помощью программы Gaussian 09 [189] в рамках теории функционала плотности DFT, основанной на использовании понятия электронной плотности вместо волновой функции. При выполнении всех расчётов в данной работе применялся гибридный метод B3PW91 [190, 191], который сочетает относительно низкую затратность вычислений и высокую степень точности результатов, в частности, на хорошем уровне описывает геометрические и энергетические параметры молекул, а также значения дипольных моментов.

Конформеры соединений **1-35** были построены при помощи программы Gauss View 6.0. Все возможные конформации для молекул были построены путём последовательного вращения частей молекулы относительно простых связей. Конформации с перекрывающимися атомами или с их слишком близким расположением, не имеющим физического смысла, сразу отбрасывались.

На первом этапе проводилась оптимизация геометрии построенных конформаций и рассчитаны их энергетические параметры с использованием малого базисного набора 6-31G(d). На основании этих результатов отбрасывались вырожденные структуры и конформеры с высокими относительными энергиями (более 15 кДж/моль) как маловероятные. На следующем этапе осуществлялись расчёты в расширенном базисном наборе 6-311++G(df,p) [192]. Для некоторых соединений проводились уточняющие расчёты с использованием модели поляризуемого континуума CPCM [104], учитывающей влияние растворителя.

При проведении теоретического конформационного анализа соответствие найденных стационарных точек энергетическим минимумам подтверждалось расчётом вторых производных энергии по соответствующим координатам атомов. Все структуры, идентифицированные как минимум энергии, были охарактеризованы Гессинами, содержащими только положительные частоты.

Полученные в результате квантово-химических расчётов энергии Гиббса конформеров использовали для определения количественного соотношения конформеров в растворе путём нахождения констант равновесия с помощью уравнения Гиббса (6):

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p, \quad (6)$$

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

При теоретическом исследовании механизмов реакций получения соединения **30** расчёты проводили методом B3PW91/6-311++G(df,p), для соединения **1** – методом B3PW91/TZVP. Во всех случаях после оптимизации проводили расчет вторых производных энергии по координатам атомов для доказательства того, что полученная структура соответствует либо минимуму энергии (в этом случае все частоты – положительные вещественные числа), либо переходному состоянию (в этом случае присутствует только одна мнимая частота – отрицательное вещественное число). Для доказательства того, что найденные переходные состояния соответствуют изучаемым процессам, во всех случаях выполнялся спуск из переходного состояния вдоль координаты реакции в сторону продуктов и реагентов (процедура IRC в Gaussian).

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. Определена полярность и проведён конформационный анализ триарилфосфинов и их халькогенидов методами дипольных моментов и квантовой химии. Для три(1-нафтил)фосфина, трис(4-метилфенил)фосфина и его халькогенидов в растворе реализуется один конформер с *гош*-ориентацией заместителей относительно связи  $P=X$  ( $X = \text{НЭП}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ). Для три(1-нафтил)фосфинхалькогенидов, три(2-нафтил)фосфина, трис(3-метилфенил)фосфина и их халькогенидов в растворе реализуется равновесие нескольких конформеров с преимущественно незаслонёнными *гош*- или *транс*-ориентациями заместителей относительно связи  $P=X$  ( $X = \text{НЭП}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ).
2. В результате конформационного анализа методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии ВЗРW91/6-311++G(df,p)+СРСМ впервые установлено, что трис[2-(2-пиридил)этил]фосфин, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфин и их халькогениды в растворе существуют в виде конформационного равновесия с преобладанием форм с *гош*-ориентацией связи  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  пиридилэтильных заместителей относительно связи  $P=X$  ( $X = \text{НЭП}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ), зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков и *гош*-ориентацией пиридилных колец относительно этиленовых мостиков.
3. Согласно квантово-химическим расчётам DFT ВЗРW91/TZVP реакция получения трис(4-метилфенил)фосфина из красного фосфора и 4-фтортолуола протекает в три стадии введения арильных заместителей к фосфору, инициируемые безбарьерным присоединением гидроксид-аниона к фосфору. Энергии переходных состояний снижаются при введении последующих арильных заместителей к фосфору.
4. Впервые определены полярность и строение в растворе *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты методами дипольных моментов и DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p)+СРСМ. В растворе реализуются конформеры с *гош*- и *транс*-ориентациями заместителей относительно фосфорильной группы, стабилизированные внутримолекулярными водородными контактами  $P=O \cdots H-C(\text{бутил})$ .
5. Впервые установлено строение в растворе *N,N*-диалкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии ВЗРW91/6-311++G(df,p)+СРСМ. *N,N*-диэтил-,

*N,N*-дибутил- и *N,N*-диоктиламиды дифенилфосфорилуксусной кислоты существуют в виде равновесия конформеров с *гош*-ориентацией метиленового мостика и *цис*-ориентацией фенильных заместителей относительно фосфорильной группы, большинство конформеров стабилизированы внутримолекулярными взаимодействиями с участием атомов кислорода фосфорильной и карбонильной групп и атомами водорода алкильного и фенильных заместителей.

6. Впервые определена полярность и осуществлен конформационный анализ *N*-алкил-*N*-(дифенилфосфорил)алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии. В растворе эти соединения существуют в виде равновесия двух групп конформеров – с *Z*- или *E*-конфигурацией карбонильной группы и алкильного заместителя и *син*- или *анти*-расположением фосфорилсодержащих фрагментов относительно амидной плоскости. Заместители у атома фосфора имеют заторможенную *гош*- или заслоненную *цис*-ориентацию относительно групп P=O, последняя обусловлена наличием внутримолекулярных Н-контактов P=O $\cdots$ H–C(фенил) и  $\rho, \pi$ -сопряжения между фосфорильной группой и фенильным кольцом. Конформеры дополнительно стабилизированы различными внутримолекулярными водородными контактами.
7. Осуществлен конформационный анализ новых бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]амидов дигликолевой кислоты методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии. Установлено, что в растворе *N,N'*-диметиламид дигликолевой кислоты существует в виде равновесия двух групп конформеров: симметричных с *гош* расположением обеих карбонильных групп относительно эфирного фрагмента и практически перпендикулярным взаимным расположением амидных плоскостей и несимметричных, в которых эфирный атом кислорода копланарен одной из амидных плоскостей, а вторая карбонильная группа ориентирована *гош* относительно эфирного фрагмента. *N,N'*-дибутил- и *N,N'*-диоктилзамещенный диамиды дигликолевой кислоты существуют в растворе в виде двух групп конформеров, эфирный атом кислорода в которых копланарен одной или двум карбамидным группам. В некоторых конформерах возможны внутримолекулярные контакты с участием атомов водорода метиленовых мостиков, алкильных заместителей и атомов кислорода эфирного мостика или карбонильных групп.

8. Впервые теоретически исследованы реакции получения *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты методом DFT B3PW91/6-311++G(df,p) двумя способами – из хлорангидридов фосфорилуксусных кислот и аминов и амидированием фосфорилуксусных кислот триамидофосфитом:

а) Установлено, что лимитирующий этап первого способа – взаимодействие трихлорфосфина с дифенилфосфорилуксусной кислотой – протекает в три элементарные стадии, явный учет растворителя – двух молекул хлороформа – позволяет заметно снизить энергию активации каждой из них. Второй этап реакции – взаимодействие хлорангидрида дифенилфосфорилуксусной кислоты с фосфорилсодержащим амином – протекает в одну элементарную стадию с небольшой энергией активации.

б) Во втором способе лимитирующим является второй этап реакции – взаимодействие триамидофосфита с дифенилфосфорилуксусной кислотой, который происходит в три элементарные стадии, протекающие с экзотермическим эффектом.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Полученная в диссертационной работе качественно новая информация о полярности и пространственном строении в растворе не исследованных ранее и (или) малоизученных соединений трёх- и четырехкоординированного фосфора с кратными связями фосфор-халькоген (халькоген – кислород, сера, селен) и ароматическими заместителями внесет конкретный важный вклад в установление строения фосфорорганических соединений и может быть использована для прогнозирования и оценки комплексообразующей и реакционной способности этих соединений, внутри- и межмолекулярных взаимодействий, получения различных соотношений структура–свойство.

Результаты теоретического исследования реакций получения востребованных фосфорорганических лигандов представляют не только фундаментальный интерес для элементоорганической и физической химии, но и служат развитию методов синтеза фосфорорганических соединений и производных на их основе, позволяя расширить области их применения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dabbawala, A.A. Regioselective hydroformylation of vinyl acetate catalyzed by rhodium complex of naphthyl-based monodentate bulky phosphine and phosphite ligands / A.A. Dabbawala, H.C. Bajaj, G.V.S. Rao, S.H.R. Abdi // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2012. – V. 419-420. – P. 185-193.
2. Artem'ev, A.V. A new access to tri(1-naphthyl)phosphine and its catalytically active palladacycles and luminescent Cu(I) complex / A.V. Artem'ev, V.A. Kuimov, E.A. Matveeva, I.Y. Bagryanskaya, A.I. Govdi, S.F. Vasilevsky, M.I. Rakhmanova, D.O. Samultsev, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov // *Inorg. Chem. Commun.* – 2017. – V. 86. – P. 94-97.
3. Zhao, H. Recyclable and reusable Pd(OAc)<sub>2</sub>/P(1-Nap)<sub>3</sub>/[bmim][PF<sub>6</sub>]/H<sub>2</sub>O system for the addition of arylboronic acids to aldehydes / H. Zhao, M. Cheng, T. Zhang, M. Cai // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – V. 777. – P. 50-56.
4. Desroches, J. Racemic and enantioselective metal-catalyzed synthesis of SF<sub>5</sub>-containing diarylmethanols / J. Desroches, A. Tremblay, J.F. Paquin // *Org. amp; Biomol. Chem.* – 2016. – V. 14. – N 37. – P. 8764-8780.
5. Onodera, G. Stereoselective synthesis of either (E)- or (Z)-silyl enol ether from the same acyclic  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone using cationic rhodium complex-catalyzed 1,4-hydrosilylation / G. Onodera, R. Hachisuka, T. Noguchi, H. Miura, T. Hashimoto, R. Takeuchi // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – V. 55. – N 2. – P. 310-313.
6. Elard, M. Rhodium catalyzed hydroformylation assisted by cyclodextrins in biphasic medium: Can sulfonated naphthylphosphanes lead to active, selective and recyclable catalytic species? / M. Elard, J. Denis, M. Ferreira, H. Bricout, D. Landy, S. Tilloy, E. Monflier // *Catal. Today* – 2015. – V. 247. – P. 47-54.
7. Ghorbani-Choghamarani, A. Bis[(2-methylacetatobenzyl)tri(p-tolyl)phosphonium]hexabromodipalladate(II); synthesis, characterization, structural study and application as a retrievable heterogeneous catalyst for the amination of aryl halides and Stille cross-coupling reaction / A. Ghorbani-Choghamarani, A. Naghipour, F. Heidarizadi, R. Shirkhani, B. Notash // *Inorg. Chim. Acta* – 2016. – V. 446. – P. 97-102.
8. Ma, Y. The Effect of Metal-Ligand Affinity on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Supported Co-Rh Catalysts for Dicyclopentadiene Hydroformylation / Y. Ma, S. Qing, N. Li, L. Zhang, S. Li, Z. Gao, H. Li, W. Eli, T. Wang // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2015. – V. 47. – N 10. – P. 621-628.
9. Chambrier, I. Formation of Gold(III) Alkyls from Gold Alkoxide Complexes / I. Chambrier, D.A. Roşca, J. Fernandez-Cestau, D.L. Hughes, P.H.M. Budzelaar, M. Bochmann // *Organometallics* – 2017. – V. 36. – N 7. – P. 1358-1364.
10. Mahato, M. Two mononuclear cobalt(III) complexes exhibiting phenoxazinone synthase activity / M. Mahato, K. Van Hecke, H.P. Nayek // *Appl. Organomet. Chem.* – 2018. – V. 32. – N 5. – Reg. e4336.

11. Barbato, C. OsXCl(phosphine<sub>2</sub>diamine) and OsXCl(diphosphine)(diamine) (X = Cl, H) Complexes for Ketone Hydrogenation / C. Barbato, S. Baldino, M. Ballico, R. Figliolia, S. Magnolia, K. Siega, E. Herdtweck, P. Strazzolini, G. Chelucci, W. Baratta // *Organometallics*. – 2017. – V. 37. – N 1. – P. 65-77.
12. García-Domínguez, P. Synthesis of L–Au(I)–CF<sub>2</sub>H Complexes and Their Application as Transmetalation Shuttles to the Difluoromethylation of Aryl Iodides / P. García-Domínguez // *Organometallics*. – 2021. – V. 40. – N 17. – P. 2923-2928.
13. Groutchik, K. An air-stable, Zn<sup>2+</sup>-based catalyst for hydrosilylation of alkenes and alkynes / K. Groutchik, K. Jaiswal, R. Dobrovetsky // *Org. and Biomol. Chem.* – 2021. – V. 19. – N 25. – P. 5544-5550.
14. Wang, X. Tuning the Porphyrin Building Block in Self-Assembled Cages for Branched-Selective Hydroformylation of Propene / X. Wang, S.S. Nurttala, W.I. Dzik, R. Becker, J. Rodgers, J.N.H. Reek // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – N 59. – P. 14769-14777.
15. Jacobs, I. Conformational studies of ligand-template assemblies and the consequences for encapsulation of rhodium complexes and hydroformylation catalysis / I. Jacobs, A.C.T. van Duin, A.W. Kleij, M. Kuil, D.M. Tooke, A.L. Spek, J.N.H. Reek // *Catal. Sci. and Technol.* – 2013. – V. 3. – N 8. – Reg. 1955.
16. Walden, A.G. Rapid water oxidation electrocatalysis by a ruthenium complex of the tripodal ligand tris(2-pyridyl)phosphine oxide / A.G. Walden, A.J.M. Miller // *Chem. Sci.* – 2015. – V. 6. – N 4. – P. 2405-2410.
17. Yan, L. Diiron propane-1,3-dithiolate complexes with monosubstituted tri(m-tolyl)phosphine or tris(3-fluorophenyl)phosphine: synthesis, characterization, crystal structures, and electrochemistry / L. Yan, X. Li, J. Yang, X.F. Liu, Y.L. Li, X.H. Liu, Z.Q. Jiang // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2020. – V. 702. – N 1. – P. 54-63.
18. Li, A. Synthesis, characterization and electrochemical properties of diiron azadithiolate complexes Fe<sub>2</sub>[(μ-SCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CCH](CO)<sub>5</sub>L (L = CO or monophosphines) / A. Li, J. Yang, S. Lü, M.S. Gui, P. Yan, F. Gao, L.B. Du, Q. Yang, Y.L. Li // *Polyhedron*. – 2021. – V. 196. – Reg. 115007.
19. Yan, L. Phosphine-containing Diiron Propane-1,2-dithiolate Derivatives: Synthesis, Spectroscopy, X-ray Crystal Structures, and Electrochemistry / L. Yan, J. Yang, S. Lü, X.F. Liu, Y.L. Li, X.H. Liu, Z.Q. Jiang // *Catal. Lett.* – 2020. – V. 151. – N 7. – P. 1857-1867.
20. Yanagisawa, K. Enhanced Luminescence of Asymmetrical Seven-Coordinate Eu(III) Complexes Including LMCT Perturbation / K. Yanagisawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, T. Akama, M. Kobayashi, T. Seki, K. Fushimi, H. Ito, T. Taketsugu, Y. Hasegawa // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 2017. – N 32. – P. 3843-3848.
21. Liang, P. Solvent-Free Thermal Synthesis of Luminescent Dinuclear Cu(I) Complexes with Triarylphosphines / P. Liang, A. Kobayashi, W.M.C. Sameera, M. Yoshida, M. Kato // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – N 10. – P. 5929-5938.

22. Aquino, A. Effect of Gold(I) on the Room-Temperature Phosphorescence of Ethynylphenanthrene / A. Aquino, F.J. Caparrós, G. Aullón, J.S. Ward, K. Rissanen, Y. Jung, H. Choi, J.C. Lima, L. Rodríguez // *Chem. – Eur. J.* – 2020. – V. 27. – N 5. – P. 1810-1820.
23. Hobbollahi, E. Structural and photophysical characterization of gold(I) complexes bearing naphthyl chromophores / E. Hobbollahi, M. List, G. Redhammer, M. Zabel, U. Monkowius // *Inorg. Chem. Commun.* – 2016. – V. 65. – P. 24-27.
24. Wallesch, M. Bright Coppertunities: Multinuclear Cu<sup>I</sup> Complexes with N-P Ligands and Their Applications / M. Wallesch, D. Volz, D.M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, S. Bräse // *Chem. - Eur. J.* – 2014. – V. 20. – N 22. – P. 6578-6590.
25. Gneuß, T. A new class of luminescent Cu(I) complexes with tripodal ligands – TADF emitters for the yellow to red color range / T. Gneuß, M.J. Leitzl, L.H. Finger, N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – N 18. – P. 8506-8520.
26. Artem'ev, A.V. Copper(I) halide polymers derived from tris[2-(pyridin-2-yl)ethyl]phosphine: halogen-tunable colorful luminescence spanning from deep blue to green / A.V. Artem'ev, A.Y. Baranov, M.I. Rakhmanova, S.F. Malysheva, D.G. Samsonenko // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – N 17. – P. 6916-6922.
27. Baranov, A.Y. Silver(I) and gold(I) complexes with tris[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphine / A.Y. Baranov, M.I. Rakhmanova, D.G. Samsonenko, S.F. Malysheva, N.A. Belogorlova, I.Y. Bagryanskaya, V.P. Fedin, A.V. Artem'ev // *Inorg. Chim. Acta* – 2019. – V. 494. – P. 78-83.
28. Baranov, A.Y. New Cu(I) halide complexes showing TADF combined with room temperature phosphorescence: the balance tuned by halogens / A.Y. Baranov, A.S. Berezin, D.G. Samsonenko, A.S. Mazur, P.M. Tolstoy, V.F. Plyusnin, I.E. Kolesnikov, A.V. Artem'ev // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49. – N 10. – P. 3155-3163.
29. Petrovskii, S.K. Luminescence behaviour of Au(I)–Cu(I) heterobimetallic coordination polymers based on alkynyl-tris(2-pyridyl)phosphine Au(I) complexes / S.K. Petrovskii, A.V. Paderina, A.A. Sizova, A.Y. Baranov, A.A. Artem'ev, V.V. Sizov, E.V. Grachova // *Dalton Trans.* – 2020. – V. 49. – N 38. – P. 13430-13439.
30. Artem'ev, A.V. Sky-blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) based on Ag(I) complexes: strong solvation-induced emission enhancement / A.V. Artem'ev, M.Z. Shafikov, A. Schinabeck, O.V. Antonova, A.S. Berezin, I.Y. Bagryanskaya, P.E. Plusnin, H. Yersin // *Inorg. Chem. Front.* – 2019. – V. 6. – N 11. – P. 3168-3176.
31. Berezin, A.S. A copper(I) bromide organic–inorganic zwitterionic coordination compound with a new type of core: structure, luminescence properties, and DFT calculations / A.S. Berezin, A.V. Artem'ev, V.Y. Komarov, A.Y. Baranov // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – N 23. – P. 9858-9862.
32. Liu, C.Y. Ultrafast Luminescent Light-Up Guest Detection Based on the Lock of the Host Molecular Vibration / C.Y. Liu, X.R. Chen, H.X. Chen, Z. Niu, H. Hirao, P. Braunstein, J.P. Lang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. – N 14. – P. 6690-6697.

33. Petyuk, M.Y. Luminescent Re(I) scorpionates supported by tris(2-pyridyl)phosphine and its derivatives / M.Y. Petyuk, A.S. Berezin, A.L. Gushchin, I.Y. Bagryanskaya, A.Y. Baranov, A.V. Artem'ev // *Inorg. Chim. Acta* – 2021. – V. 516. – Reg. 120136. doi:10.1016/j.ica.2020.120136
34. Baranov, A.Y. Controllable Synthesis and Luminescence Behavior of Tetrahedral Au@Cu<sub>4</sub> and Au@Ag<sub>4</sub> Clusters Supported by tris(2-Pyridyl)phosphine / A.Y. Baranov, S.O. Slavova, A.S. Berezin, S.K. Petrovskii, D.G. Samsonenko, I.Y. Bagryanskaya, V.P. Fedin, E.V. Grachova, A.V. Artem'ev // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – N 28. – P. 10925-10933.
35. Kakizoe, D. Photophysical Properties of Simple Palladium(0) Complexes Bearing Triphenylphosphine Derivatives / D. Kakizoe, M. Nishikawa, T. Ohkubo, M. Sanga, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Tsubomura // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – N 13. – P. 9516-9528.
36. Dai, D.Q. Heteroleptic cuprous complexes of a diimine MePBO ligand and their structure influence on phosphorescent color: Syntheses, structure characterizations, properties and TD-DFT calculations / D.Q. Dai, L. Song, Y. Liang, J.T. Wang, Y.M. Zhou, H.Y. Shen, W.X. Chai // *Z. anorg. allg. Chem.* – 2021. – V. 647. – N 19. – P. 1896-1905.
37. Dai, Z.Q. Two Luminescent Materials of CuI Clusters Based on Mono-phosphine Ligands and Their Fluorescence Sensing Properties / Z.Q. Dai, L. Song, Y.Y. Wang, J.T. Wang, Y.F. Jia, D.Q. Zhang, S. Yan, W.X. Chai // *J. Clust. Sci.* – 2022.
38. Hupp, B. Synthesis, Structures, and Photophysical Properties of a Series of Rare Near-IR Emitting Copper(I) Complexes / B. Hupp, C. Schiller, C. Lenczyk, M. Stanoppi, K. Edkins, A. Lorbach, A. Steffen // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N 15. – P. 8996-9008.
39. Pinto, A. How to achieve near unity fluorescence quantum yields on gold(I) benzothiadiazole-based derivatives / A. Pinto, M. Echeverri, B. Gómez-Lor, L. Rodríguez // *Dyes Pigments* – 2022. – V. 202. – Reg. 110308.
40. Artem'ev, A.V. Luminescent Ag(I) scorpionates based on tris(2-pyridyl)phosphine oxide: Synthesis and cytotoxic activity evaluation / A.V. Artem'ev, J.A. Eremina, E.V. Lider, O.V. Antonova, E.V. Vorontsova, I.Y. Bagryanskaya // *Polyhedron* – 2017. – V. 138. – P. 218-224.
41. Wang, J. TPP-based mitocans: a potent strategy for anticancer drug design / J. Wang, J. Li, Y. Xiao, B. Fu, Z. Qin // *RSC Med. Chem.* – 2020. – V. 11. – N 8. – P. 858-875.
42. Lima, M.A. Palladium(II) complexes bearing thiosemicarbazone and phosphines as inhibitors of DNA-Topoisomerase II enzyme: Synthesis, characterizations and biological studies / M.A. Lima, V.A. Costa, M.A. Franco, G.P. de Oliveira, V.M. Deflon, F.V. Rocha // *Inorg. Chem. Commun.* – 2020. – V. 112. – Reg. 107708.
43. Aziz, I. Synthesis, crystal structure, antibacterial, cytotoxic, and anticancer activities of new Pd(II) complexes of tri-p-tolyl phosphine with thiones / I. Aziz, M. Sirajuddin, S. Nadeem, S.A. Tirmizi, Z. Khan, A. Munir, K. Ullah, B.A. Farooqi, H. Khan, M.N. Tahir // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2017. – V. 87. – N 9. – P. 2073-2082.

44. Khan, S.Z. New ternary palladium(II) complexes: Synthesis, characterization, in vitro anticancer and antioxidant activities / S.Z. Khan, X.X. Zia-ur-Rehman, I.S. Butler, F. Bélanger-Gariepy // *Inorg. Chem. Commun.* – 2019. – V. 105. – P. 140-146.
45. Imran, M. New ternary platinum(II) dithiocarbamates: Synthesis, characterization, anticancer, DNA binding and DNA denaturing studies / M. Imran, X.X. Zia-ur-Rehman, T. Kondratyuk, F. Bélanger-Gariepy // *Inorg. Chem. Commun.* – 2019. – V. 103. – P. 12-20.
46. Banti, C.N. Nimesulide Silver Metallodrugs, Containing the Mitochondriotropic, Triaryl Derivatives of Pnictogen; Anticancer Activity against Human Breast Cancer Cells / C.N. Banti, C. Papatriantafyllopoulou, M. Manoli, A.J. Tasiopoulos, S.K. Hadjikakou // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N 17. – P. 8681-8696.
47. Svahn, N. The Important Role of the Nuclearity, Rigidity, and Solubility of Phosphane Ligands in the Biological Activity of Gold(I) Complexes / N. Svahn, A.J. Moro, C. Roma-Rodrigues, R. Puttreddy, K. Rissanen, P.V. Baptista, A.R. Fernandes, J.C. Lima, L. Rodríguez // *Chem. - Eur. J.* – 2018. – V. 24. – N 55. – P. 14654-14667.
48. Lanquist, A.P. Trifluoromethyl substitution enhances photoinduced activity against breast cancer cells but reduces ligand exchange in Ru(II) complex / A.P. Lanquist, S. Gupta, K.F. Al-Afyouni, M. Al-Afyouni, J.J. Kodanko, C. Turro // *Chem. Sci.* – 2021. – V. 12. – N 36. – P. 12056-12067.
49. Vatannavaz, L. New stable phosphorus ylide (p-tolyl) $3P = CHCOC_6H_4$  (p-CN) and its metal complexes: Crystal and molecular structure, theoretical study and antibacterial investigation / L. Vatannavaz, S.J. Sabounchei, A. Sedghi, M. Bayat, K. Van Hecke, A. Chehregani Rad // *J. Coord. Chem.* – 2020. – V. 73. – N 1. – P. 87-102.
50. Nemati Kharat, A. Molecular Structure and Antimicrobial Activity of a Luminescent Dinuclear Silver(I) Complex of Phenyl-bis(2-pyridyl)phosphine / A. Nemati Kharat, A. Bakhoda, S. Foroutannejad, C. Foroutannejad // *Z. anorg. allg. Chem.* – 2011. – V. 637. – N 14-15. – P. 2260-2264.
51. Maldonado, Y.D. New silver(I) phosphino complexes: Evaluation of their potential as prospective agents against Mycobacterium tuberculosis / Y.D. Maldonado, G. Scalese, K.F. Manieri, F.R. Pavan, L.D. Aguirre Méndez, D. Gambino // *J. Inorg. Biochem.* – 2022. – V. 227. – Reg. 111683.
52. Banti, C.N. Silver(I) compounds of the anti-inflammatory agents salicylic acid and p-hydroxyl-benzoic acid which modulate cell function / C.N. Banti, A.D. Giannoulis, N. Kourkoumelis, A.M. Owczarzak, M. Kubicki, S.K. Hadjikakou // *J. Inorg. Biochem.* – 2015. – V. 142. – P. 132-144.
53. Huber, W. A Comparative Study of Tricarbonylmanganese Photoactivatable CO Releasing Molecules (PhotoCORMs) by Using the Myoglobin Assay and Time-Resolved IR Spectroscopy / W. Huber, R. Linder, J. Niesel, U. Schatzschneider, B. Spingler, P.C. Kunz // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 2012. – N 19. – P. 3140-3146.

54. Gülçin, İ. Synthesis of nitrogen, phosphorus, selenium and sulfur-containing heterocyclic compounds – Determination of their carbonic anhydrase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase and  $\alpha$ -glycosidase inhibition properties / İ. Gülçin, B. Trofimov, R. Kaya, P. Taslimi, L. Sobenina, E. Schmidt, O. Petrova, S. Malysheva, N. Gusarova, V. Farzaliyev, A. Sujayev, S. Alwasel, C.T. Supuran // *Bioorg. Chem.* – 2020. – V. 103. – Reg. 104171.
55. Malysheva, S. Phosphine chalcogenides and their derivatives from red phosphorus and functionalized pyridines, imidazoles, pyrazoles and their antimicrobial and cytostatic activity / S. Malysheva, V. Kuimov, L. Belovezhets, N. Belogorlova, M. Borovskaya, G. Borovskii // *Bioorg. Chem.* – 2023. – V. 132. – Reg. 106363.
56. Ong, H.C. Alkyl vs. aryl modifications: a comparative study on modular modifications of triphenylphosphonium mitochondrial vectors / H.C. Ong, J.T.S. Coimbra, G. Kwek, M.J. Ramos, B. Xing, P.A. Fernandes, F. García // *RSC Chem. Biol.* – 2021. – V. 2. – N 6. – P. 1643-1650.
57. Ong, H.C. Enabling Mitochondrial Uptake of Lipophilic Dications Using Methylated Triphenylphosphonium Moieties / H.C. Ong, Z. Hu, J.T.S. Coimbra, M.J. Ramos, O.L. Kon, B. Xing, E.K.L. Yeow, P.A. Fernandes, F. García // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – N 13. – P. 8293-8299.
58. Hu, X. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of two iron (II) tris(pyridyl)phosphine selenides complexes / X. Hu, T. Sun, C. Zheng // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2018. – V. 193. – N 5. – P. 300-305.
59. Zheng, C. Synthesis, structures and magnetic properties of two iron(II) tris(pyridyl)phosphine sulfide complexes / C. Zheng, X. Hu, Q. Tao // *Mendeleev Commun.* – 2018. – V. 28. – N 2. – P. 208-210.
60. You, M. Manipulating the spin crossover behaviour in a series of cyanide-bridged {FeIII<sub>2</sub>FeII<sub>2</sub>} molecular squares through NCE<sup>-</sup> co-ligands / M. You, G.T. Nguyen, D. Shao, T. Wang, X.Y. Chang, L. Ungur, Y.Z. Zhang // *Dalton Trans.* – 2022. – V. 51. – N 14. – P. 5596-5602.
61. Plotnikova, G.V. Triorganylphosphine oxides as high-performance fire retardants for polyvinyl chloride plastisols / G.V. Plotnikova, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, A.K. Khalliulin, V.P. Udilov, K.L. Kuznetsov // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2008. – V. 81. – N 2. – P. 304-309.
62. Wang, J. Synthesis of InP nanofibers from tri(m-tolyl)phosphine: an alternative route to metal phosphidenanostructures / J. Wang, Q. Yang, Z. Zhang, T. Li, S. Zhang // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – N 1. – P. 227-233.
63. Arp, F.F. Hydrogen peroxide adducts of triarylphosphine oxides / F.F. Arp, N. Bhuvanesh, J. Blümel // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – N 38. – P. 14312-14325.
64. Arp, F.F. Di(hydroperoxy)adamantane adducts: synthesis, characterization and application as oxidizers for the direct esterification of aldehydes / F.F. Arp, R. Ashirov, N. Bhuvanesh, J. Blümel // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50. – N 42. – P. 15296-15309.

65. Okumura, K. Direct inclusion of phosphine derivatives in the pores of zeolite  $\beta$  / K. Okumura, K. Okazaki, H. Yamashita, Y. Koga // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2018. – V. 268. – P. 285-292.
66. Li, H. Optical Activity from Anisotropic-Nanocluster-Assembled Supercrystals in Achiral Crystallographic Point Groups / H. Li, F. Song, D. Zhu, Y. Song, C. Zhou, F. Ke, L. Lu, X. Kang, M. Zhu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – V. 144. – N 11. – P. 4845-4852.
67. Meijboom, R. *trans*-Carbonylchloridobis[tris(naphthalen-1-yl)phosphane- $\kappa$ P]rhodium(I) acetone trisolvate / R. Meijboom // *Acta Crystallogr. Struct. Rep. Online* – 2011. – V. 67. – N 10. – P. m1438.
68. Ogutu, H. (Acetylacetonato- $\kappa^2$  O,O')carbonyl[tris(naphthalen-1-yl)phosphane- $\kappa$ P]rhodium(I) acetone hemisolvate / H. Ogutu, R. Meijboom // *Acta Crystallogr. Struct. Rep. Online* – 2012. – V. 68. – N 4. – P. m394.
69. Zhang, J. Nickel-catalyzed switchable 1,3-dienylation and enantioselective allenylation of phosphine oxides / J. Zhang, X. Chang, X. Xu, H. Wang, L. Peng, C. Guo // *Nat. Commun.* – 2022. – V. 13. – N 1. – Reg. 7049.
70. Zheng, Y.X. Hybrid cycloolefin ligands for palladium–olefin cooperative catalysis / Y.X. Zheng, L. Jiao // *Nat. Synth.* – 2022. – V. 1. – N 2. – P. 180-187.
71. Yang, X. Synthesis of (Deoxy)difluoromethylated Phosphines by Reaction of R<sub>2</sub>P(O)H with TMSCF<sub>3</sub> and Their Application in Cu(I) Clusters in Sonogashira Coupling / X. Yang, D. Lu, W. Guan, S.F. Yin, N. Kambe, R. Qiu // *J. Org. Chem.* – 2022. – V. 87. – N 12. – P. 7720-7733.
72. Arbuzova, S.N. Synthesis and structural characterization of novel zinc(II) and cadmium(II) complexes with pyridine-phosphine chalcogenide ligands / S.N. Arbuzova, P.A. Volkov, N.I. Ivanova, N.K. Gusarova, L.I. Larina, O.N. Kazheva, G.G. Alexandrov, O.A. Dyachenko, B.A. Trofimov // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 696. – N 10. – P. 2053-2058.
73. Baranov, A.Y. Beyond Classical Coordination Chemistry: The First Case of a Triply Bridging Phosphine Ligand / A.Y. Baranov, E.A. Pritchina, A.S. Berezin, D.G. Samsonenko, V.P. Fedin, N.A. Belogorlova, N.P. Gritsan, A.V. Artem'ev // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – N 22. – P. 12577-12584.
74. Wang, H. Tri-*p*-tolylphosphine / H. Wang, Y.B. Wang, B.N. Liu, S.G. Tang, P. Wei // *Acta Crystallogr. Struct. Rep. Online* – 2008. – V. 64. – N 9. – P. o1783.
75. Соболев, А.Н.. Структурное исследование триарильных производных элементов V группы. VII. Кристаллическая и молекулярная структура три-*n*-толилфосфина C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>P / А.Н. Соболев, В.К. Бельский, И.П. Ромм, Е.Н. Гурьянова // *ЖСХ.* – 1983. – Т. 24. – N 3. – P. 123-127.
76. Arp, F.F. CCDC 1937469: Experimental Crystal Structure Determination [Электронный ресурс] / F.F. Arp, N. Bhuvanesh, J. Blümel // *Cambridge Crystallographic Data Centre.* – 2019. – Режим доступа: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Ccdcid=1937469&DatabaseToSearch=Published>.

77. Churchill, M.R. Structure of tri-*p*-tolylphosphine oxide hemihydrate,  $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{O}\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  / M.R. Churchill, R.F. See, S.L. Randall, J.D. Atwood // *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* – 1993. – V. 49. – N 2. – P. 345-347.
78. Cameron, T.S. The X-ray Crystal and Molecular Structures of Some Tritolylphosphine Derivatives. Part II. Tri-*ortho*-, Tri-*meta*-, and Tri-*para*-tolylphosphine Sulphides / T.S. Cameron, K.D. Howlett, R.A. Shaw, M. Woods // *Phosphorus* – 1973. – V. 3. – P. 71-73.
79. Muller, A. Tris(4-methylphenyl)phosphine selenide / A. Muller // *Acta Crystallogr. Struct. Rep. Online* – 2010. – V. 67. – N 1. – P. o45.
80. Cameron, T.S. Investigation of the phosphorus–carbon bond lengths in aromatic phosphines. II. Crystal and molecular structures of tri-*m*-tolylphosphine, tri-*m*-tolylphosphine sulphide and tri-*m*-tolylphosphine selenide / T.S. Cameron, K.D. Howlett, K. Miller // *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1978. – V. 34. – N 5. – P. 1639-1644.
81. Sterkhova, I.V. Molecular and crystal structures of tris(3-methylphenyl)phosphine and its chalcogenides / I.V. Sterkhova, V.I. Smirnov, S.F. Malysheva, V.A. Kuimov, N.A. Belogorlova // *J. Mol. Struct.* – 2019. – V. 1197. – P. 681-690.
82. Davis, W.L. Tris(naphthalen-1-yl)phosphane chloroform hemisolvate / W.L. Davis, A. Muller // *Acta Crystallogr. Struct. Rep. Online* – 2012. – V. 68. – N 12. – P. o3484.
83. Govdi, A.I. Tri(1-naphthyl)phosphine as a ligand in palladium-free Sonogashira cross-coupling of arylhalogenides with acetylenes / A.I. Govdi, S.F. Vasilevsky, S.F. Malysheva, O.N. Kazheva, O.A. Dyachenko, V.A. Kuimov // *Heteroat. Chem.* – 2018. – V. 29. – N 4. – Reg. e21443.
84. Arumugam, R. The first use of tri(1-naphthyl)phosphine oxide as ligand for rhenium(I)-complexes from phosphine via a one-pot approach / R. Arumugam, B. Shankar, T. Arumuganathan, M. Sathiyendiran // *J. Organomet. Chem.* – 2021. – V. 933. – Reg. 121657.
85. Sterkhova, I. CCDC 1031427: Experimental Crystal Structure Determination [Электронный ресурс] / I. Sterkhova, V. Smirnov, A. Artem'ev, B. Trofimov // Cambridge Crystallographic Data Centre. – 2014. – Режим доступа: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Doi=10.5517%2Fcc13m8vv&DatabaseToSearch=Published>
86. Hettstedt, C. Methoxyphenyl Substituted Bis(picoly)phosphines and Phosphine Oxides / C. Hettstedt, M. Unglert, R.J. Mayer, A. Frank, K. Karaghiosoff // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016. – N 9. – P. 1405-1414.
87. Malysheva, S.F.  $\text{PCl}_3$  - and organometallic-free synthesis of tris(2-picoly)phosphine oxide from elemental phosphorus and 2-(chloromethyl)pyridine hydrochloride / S.F. Malysheva, N.A. Belogorlova, V.A. Kuimov, Y.I. Litvintsev, I.V. Sterkhova, A.I. Albanov, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* – 2018. – V. 59. – N 8. – P. 723-726.

88. Dubovan, L. Tri(3-pyridyl)- and Tri(4-pyridyl)phosphine Chalcogenides and Their Complexes with ZnTPP (TPP = Tetraphenylporphyrinate) / L. Dubovan, A. Pollnitz, C. Silvestru // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016. – N 10. – P. 1521-1527.
89. Keene, F.R. Tris(2-pyridyl)phosphine / F.R. Keene, M.R. Snow, E.R.T. Tiekink // *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* – 1988. – V. 44. – N 4. – P. 757-758.
90. Bowen, R.J. Tris(2-pyridyl)phosphine oxide: how C—H...O and C—H...N interactions can affect crystal packing efficiency / R.J. Bowen, M.A. Fernandes, P.W. Gitari, M. Layh // *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* – 2004. – V. 60. – N 4. – P. o258-o260.
91. Kharat, A.N. Synthesis, Characterization, and Crystal Structures of Tris(2-pyridyl)phosphine Sulfide and Selenide / A.N. Kharat, A. Bakhoda, T. Hajjashrafi, A. Abbasi // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2010. – V. 185. – N 11. – P. 2341-2347.
92. Vereshchagina, Y.A. Dipole moments and conformational analysis of tris(2-pyridyl)phosphine and tris(2-pyridyl)phosphine chalcogenides. Experimental and theoretical study / Y.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.
93. Кузнецова А.А. Экспериментальный и теоретический конформационный анализ трис(4-метилфенил)фосфина и его халькогенидов / А.А. Кузнецова, Р.Р. Исмагилова, Д.В. Чачков, Н.А. Белогорлова, С.Ф. Малышева, Я.А. Верещагина // *Журн. орган. химии.* – 2020. – Т. 56. – N12. – С. 2098-2103.
94. 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.
95. Pimentel, G.C. The hydrogen bond / G.C. Pimentel, A.L. McClellan. – San Francisco: WH Freeman, 1960. – 21 p.
96. Lux, F. Investigations on molecular complexes. Part 7.—Thermodynamic, spectroscopic and dielectric properties of iodine complexes with triphenylphosphine oxide, sulphide and selenide / F. Lux, R. Paetzold, J. Danel, L. Sobczyk // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* – 1975. – V. 71. – N 0. – P. 1610-1617.
97. 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.
98. 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. – N 4. – С. 761-763.
99. Исмагилова Р.Р., Конформационный анализ трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов / Р.Р. Исмагилова, А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, С.Ф. Малышева, Н.А. Белогорлова, Я.А. Верещагина // *Журн. общ. химии.* – 2018. – Т. 88. – N 11. – С. 1770-1775.

100. Верещагина, Я.А. Теоретический конформационный анализ фосфорорганических соединений / Я.А. Верещагина, Э.А. Ишмаева, В.В. Зверев // Усп. химии. – 2005. – Т. 74. – N 4. – С. 323-343.
101. 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. – N 3. – С. 448-460.
102. Кузнецова А.А. Полярность и конформационный анализ три(1-нафтил)фосфина, три(2-нафтил)фосфина и их халькогенидов / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, Н.А. Белогорлова, В.А. Куимов, С.Ф. Малышева, Я.А. Верещагина // Журн. орган. химии. – 2021. – Т. 57. – N 8. – С. 1120-1131.
103. Vereshchagina, Y. Polarity and structure of derivatives of bis(2-phenylethyl)selenophosphinic acid / Y. Vereshchagina, R. Khanafieva, D. Chachkov, E. Ishmaeva, S. Malysheva, N. Gusarova, B. Trofimov // Pure Appl. Chem. – 2017. – V. 89. – N 3. – P. 393-401.
104. 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. Comput. Chem. – 2003. – V. 24. – N 6. – P. 669-681.
105. Malysheva, S.F. Superbase-Assisted Selective Synthesis of Triarylphosphines from Aryl Halides and Red Phosphorus: Three Consecutive Different S<sub>N</sub>Ar Reactions in One Pot / S.F. Malysheva, V.A. Kuimov, N.A. Belogorlova, A.I. Albanov, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov // Eur. J. Org. Chem. – 2019. – V. 2019. – N 36. – P. 6240-6245.
106. Куимов, В.А. Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.08: защищена 01.07.21. – Иркутск, 2021. – 603 с.
107. Трофимов, Б.А. Реакции элементного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. X. Фосфорилирование 2-винилпиридина элементным фосфором и фосфином в системе КОН-ДМСО / Б.А. Трофимов, С.И. Шайхудинова, В.И. Дмитриев, К.В. Непомнящих, Т.И. Казанцева, Н.К. Гусарова // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70. – N 1. – С. 43-48.
108. Zhang, S. Towards Unveiling the Exact Molecular Structure of Amorphous Red Phosphorus by Single-Molecule Studies / S. Zhang, H. Qian, Z. Liu, H. Ju, Z. Lu, H. Zhang, L. Chi, S. Cui // Angew. Chem. Int. Ed. – 2019. – V. 58. – N 6. – P. 1659-1663.
109. Zhou, Y. Structure and Bonding in Amorphous Red Phosphorus / Y. Zhou, S.R. Elliott, V.L. Deringer // Angew. Chem. Int. Ed. – 2023. – Reg. 202216658.
110. Scheer, M. P<sub>4</sub> Activation by Main Group Elements and Compounds / M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – N 7. – P. 4236-4256.
111. Böcker, S. Covalent Structures of Phosphorus: A Comprehensive Theoretical Study / S. Böcker, M. Häser // Z. für anorg. allg. Chem. – 1995. – V. 621. – N 2. – P. 258-286.

112. Leoncini, A. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle / A. Leoncini, J. Huskens, W. Verboom // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – N 23. – P. 7229-7273.
113. Lumetta, G.J. Review: Solvent Systems Combining Neutral and Acidic Extractants for Separating Trivalent Lanthanides from the Transuranic Elements / G.J. Lumetta, A.V. Gelis, G.F. Vandegrift // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2010. – V. 28. – N 3. – P. 287-312.
114. Аляпышев, М.Ю. Выделение минорных актинидов из высокоактивных отходов – современные тенденции / М.Ю. Аляпышев, В.А. Бабаин, Ю.А. Устынюк // *Усп. Химии.* – 2016. – Т. 85. – N 9. – С. 943-961.
115. Werner, E.J. Supramolecular ligands for the extraction of lanthanide and actinide ions / E.J. Werner, S.M. Biroš // *Org. Chem. Front.* – 2019. – V. 6. – N 12. – P. 2067-2094.
116. Туранов, А.Н. Экстракционные свойства дифенил{[N-(2-дифенил-фосфинилэтил)-N-алкил]карбамоилметил}фосфиноксидов в азотнокислых средах / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, О.И. Артюшин, А.С. Перегудов, В.А. Хвостиков, Н.А. Бондаренко // *Журн. неорган. химии.* – 2020. – Т. 65. – N 6. – С. 837-845.
117. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов(III) смесями новых тридентатных карбамоилметилфосфиноксидов и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона из солянокислых растворов / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.А. Хвостиков, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко // *Журн. общ. химии.* – 2021. – Т. 91. – N3. – С. 417-424.
118. Bhattacharyya, A. Separation of trivalent actinides and lanthanides using various ‘N’, ‘S’ and mixed ‘N,O’ donor ligands: a review / A. Bhattacharyya, P.K. Mohapatra // *Radiochim. Acta* – 2019. – V. 107. – N 9-11. – P. 931-949.
119. Туранов, А.Н. Экстракция РЗЭ(III) из хлорнокислых растворов модифицированными дифенилфосфинилацетамидами / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич // *Журн. неорган. химии.* – 2021. – Т. 66. – N4. – С. 534-539.
120. Turanov, A.N. Extraction of lanthanides(III) from Perchlorate Solutions with Carbamoyl- and Phosphorylmethoxymethylphosphine Oxides and Tetrabutyl diglycolamide / A.N. Turanov, V.K. Karandashev, A.V. Kharlamov, N.A. Bondarenko, V.A. Khvostikov // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2019. – V. 37. – N 1. – P. 65-80.
121. Туранов, А.Н. Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфиноксидом в присутствии бис[(трифторметил)-сульфонил]имидов четвертичных аммониевых оснований / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич, В.А. Хвостиков // *Радиохимия.* – 2019. – Т. 61. – N6. – С. 489-494.
122. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов из солянокислых растворов карбамоилметилфосфиноксидами в присутствии динонилнафталинсульфонатов четвертичных аммониевых оснований / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич, В.А. Хвостиков // *Журн. неорган. химии.* – 2019. – Т. 64. – N6. – С. 668-674.

123. Туранов, А.Н. Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) модифицированными карбамоилметилфосфиноксидами из азотнокислых растворов / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.А. Хвостиков, К.В. Царькова, Е.В. Шарова, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко // Журн. общ. химии. – 2022. – Т. 92. – №6. – С. 973-980.
124. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов из солянокислых растворов карбамоилметилфосфиноксидами в присутствии ионной жидкости / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич // Журн. неорган. химии. – 2018. – Т. 63. – №3. – С. 382-388.
125. Turanov, A.N. Extraction Properties of P(O)-Modified N-Aryl-Carbamoylmethylphosphine Oxides in Nitric Acid Media / A.N. Turanov, V.K. Karandashev, N.M. Vinogradova, E.V. Sharova, O.I. Artyushin // Solvent Extr. Ion Exch. – 2014. – V. 32. – N 4. – P. 408-423.
126. Sasaki, Y. Actinides Extractability Trends for Multidentate Diamides and Phosphine Oxides / Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, Y. Sugo, Y. Tsubata, T. Kimura, Y. Morita // Solvent Extr. Res. Dev. Jpn. – 2012. – V. 19. – N 0. – P. 51-61.
127. Odinets, I.L. Extraction Properties of Oligodentate Carbamoylmethylphosphine Oxides and  $\beta$ -Aminophosphine Oxides Toward Lanthanides and Rhenium(VII) / I.L. Odinets, O.I. Artyushin, E.V. Sharova, E.V. Matveeva, A.N. Turanov, V.K. Karandashev // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2013. – V. 188. – N 1-3. – P. 146-149.
128. Туранов, А.Н. Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов карбамоилметилфосфиноксидами в присутствии ионной жидкости / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич // Радиохимия. – 2013. – Т. 55. – №4. – С. 314-318.
129. Шарова, Е.В. Особенности комплексообразования N-алкил(арил)- и N,N-диалкилкарбамоилметилфосфиноксидов с f-элементами / Е.В. Шарова, О.И. Артюшин, Ю.В. Нелюбина, К.А. Лысенко, М.П. Пасечник, И.Л. Одинец // Известия АН. Серия химическая – 2008. – Т. 57. – №9. – С. 1856-1862.
130. Horwitz, E.P. The Truex Process: A Vital Tool for Disposal of U.S. Defense Nuclear Waste. In New Separation Chemistry Techniques for Radioactive Waste and Other Specific Applications / E.P. Horwitz, W.W. Schulz. – Dordrecht: Springer, 1991. – pp. 21–29.
131. Шарова, Е.В. Методы синтеза карбамоилметилфосфорильных соединений – экстрагентов для переработки отработанного ядерного топлива / Е.В. Шарова, О.И. Артюшин, И.Л. Одинец // Успехи химии – 2014. – Т. 83. – №2. – С. 95-119.
132. Myasoedov, B.F. Nuclear fuel cycle and its impact on the environment / B.F. Myasoedov, S.N. Kalmykov, Y.M. Kulyako, S.E. Vinokurov // Geochem. Int. – 2016. – V. 54. – N 13. – P. 1156-1167.
133. Устынюк, Ю.А. Квантово-химическое моделирование процессов экстракционного разделения минорных актинидов и лантанидов. Современное состояние проблемы / Ю.А. Устынюк, М.Ю. Аляпышев, В.А. Бабаин, Н.А. Устынюк // Усп. химии – 2016. – Т. 85. – №9. – С. 917-942.

134. Pitchaiah, K.C. Supercritical fluid extraction of uranium and thorium from nitric acid medium using organophosphorous compounds / K.C. Pitchaiah, K. Sujatha, C.V.S. Brahmmananda Rao, S. Subramaniam, N. Sivaraman, P.R. Vasudeva Rao // *Radiochim. Acta* – 2014. – V. 103. – N 4. – P. 245-255.
135. Sujatha, K. Recovery of plutonium from polymeric waste matrices using supercritical fluid extraction / K. Sujatha, K.C. Pitchaiah, N. Sivaraman, K. Nagarajan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao // *Desalin. Water Treat.* – 2013. – V. 52. – N 1-3. – P. 470-475.
136. Kameník, J. Polyacrylonitrile based composite materials with extracting agents containing chemically bonded CMPO groups for separation of actinoids / J. Kameník, F. Šebesta, J. John, V. Böhmer, V. Rudzevich, B. Grüner // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – V. 304. – N 1. – P. 313-319.
137. Kameník, J. Study of europium and selected actinides uptake on composite material CMPO-PAN / J. Kameník, F. Šebesta // *Czechoslov. J. Phys.* – 2006. – V. 56. – N S4. – P. D493-D500.
138. Annam, S. Carbamoylmethylphosphine oxide functionalised porous crosslinked polymers towards sequential separation of uranium (VI) and thorium (IV) / S. Annam, C.V.S. Brahmmananda Rao, N. Sivaraman, A. Sivaramakrishna, K. Vijayakrishna // *React. Funct. Polym.* – 2018. – V. 131. – P. 203-210.
139. Яркевич, А.Н. Физиологически активные бис(диалкиламиды) фосфорилзамещенных  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот / А.Н. Яркевич, З.В. Сафронова, Л.Н. Петрова, А.В. Габрельян, В.Л. Замойский, В.В. Григорьев, С.О. Бачурин, Н.С. Зефиоров // *Журн. общ. химии.* – 2013. – Т. 83. – N1. – С. 46-50.
140. Яркевич, А.Н. Синтез и исследование биологической активности фосфорилированных аминов и амидов / А.Н. Яркевич, В.К. Брель, Г.Ф. Махаева, О.Г. Серебрякова, Н.П. Болтнева, Н.В. Ковалёва // *Журн. общ. химии.* – 2015. – Т. 85. – N7. – С. 1120-1125.
141. Artem'ev, A.V. Deep-red phosphorescent organic-inorganic hybrid Mn(II) complexes based on 2-(diphenylphosphoryl)-N,N-diethylacetamide ligand / A.V. Artem'ev, A.S. Berezin, V.K. Brel, V.P. Morgalyuk, D.G. Samsonenko // *Polyhedron.* – 2018. – V. 148. – P. 184-188.
142. Vasil'ev, A.A. Catalytic activity of  $k^3$ -X,N,Y-palladium pincer complexes (X, Y = O, S) with (thio)phosphoryl-substituted carbamoylmethylphosphine oxide and sulfide ligands in the Suzuki cross-coupling / A.A. Vasil'ev, V.Y. Aleksenko, D.V. Aleksanyan, V.A. Kozlov // *Mendeleev Commun.* – 2013. – V. 23. – N 6. – P. 344-346.
143. Whittaker, D. Applications of Diglycolamide Based Solvent Extraction Processes in Spent Nuclear Fuel Reprocessing, Part 1: TODGA / D. Whittaker, A. Geist, G. Modolo, R. Taylor, M. Sarsfield, A. Wilden // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2018. – V. 36. – N 3. – P. 223-256.
144. Ansari, S.A. Chemistry of Diglycolamides: Promising Extractants for Actinide Partitioning / S.A. Ansari, P. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 112. – N 3. – P. 1751-1772.

145. Ansari, S.A. N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW) / S.A. Ansari, P.N. Pathak, V.K. Manchanda, M. Husain, A.K. Prasad, V.S. Parmar // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2005. – V. 23. – N 4. – P. 463-479.
146. Liu, Y. Separation of Actinides: Extraction Chemistry and Application of Unsymmetric Diglycolamides / Y. Liu, Z. Liu, C. Zhao, Y. Zhou, Y. Gao, H. He // *Prog. Chem.* – 2020. – V. 32. – N2-3. – P. 219-229.
147. Ali, I. Preparation and characterization of oxidized graphene for actinides and rare earth elements removal in nitric acid solutions from nuclear wastes / I. Ali, E.A. Zakharchenko, G.V. Myasoedova, N.P. Molochnikova, A.A. Rodionova, V.E. Baulin, A.E. Burakov, I.V. Burakova, A.V. Babkin, E.A. Neskoromnaya, A.V. Melezhik, A.G. Tkachev, M.A. Habila, A. El-Marghany, M. Sheikh, A. Ghfar // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V. 335. – Reg. 116260.
148. Туранов, А.Н. Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфинилэтил)]амидами дигликолевой кислоты из азотнокислых растворов / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.А. Хвостиков, К.В. Царькова, Е.В. Шарова, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко // *Журн. неорган. химии.* – 2022. – Т. 67. – N12. – С. 1834-1838.
149. Ansari, S.A. A review on solid phase extraction of actinides and lanthanides with amide based extractants / S.A. Ansari, P.K. Mohapatra // *J. Chromatogr. A* – 2017. – V. 1499. – P. 1-20.
150. Momen, M.A. Extraction Chromatographic Materials for Clean Hydrometallurgical Separation of Rare-Earth Elements Using Diglycolamide Extractants / M.A. Momen, M.R. Healy, C. Tsouris, S. Jansone-Popova, D.W. DePaoli, B.A. Moyer // *Ind. amp; Eng. Chem. Res.* – 2019. – V. 58. – N 43. – P. 20081-20089.
151. Flores, R. The Coordination Chemistry and Stoichiometry of Extracted Diglycolamide Complexes of Lanthanides in Extraction Chromatography Materials / R. Flores, M.A. Momen, M.R. Healy, S. Jansone-Popova, K.L. Lyon, B. Reinhart, M.C. Cheshire, B.A. Moyer, V.S. Bryantsev // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2021. – V. 40. – N 1-2. – P. 6-27.
152. Salehi, H. Recovery of rare earth metals from Ni-MH batteries: A comprehensive review / H. Salehi, S. Maroufi, S.S. Mofarah, R.K. Nekouei, V. Sahajwalla // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2023. – V. 178. – Reg. 113248.
153. Caudle, L.J. Formation and crystal and molecular structures of dioxouranium(VI) complexes containing bidentate carbamoylmethylphosphinate and phosphine oxide ligands / L.J. Caudle, E.N. Duesler, R.T. Paine // *Inorg. Chim. Acta* – 1985. – V. 110. – N 2. – P. 91-100.
154. Caudle, L.J. Preparation and structure of a neodymium complex containing bidentate (carbamoylmethyl)phosphine oxide ligands / L.J. Caudle, E.N. Duesler, R.T. Paine // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24. – N 25. – P. 4441-4444.
155. Sharova, E. CCDC 749047: Experimental Crystal Structure Determination [Электронный ресурс] / E. Sharova, O. Artyushin, Y. Nelyubina, K. Lyssenko, M. Pasechnik, I. Odinet //

- Cambridge Crystallographic Data Centre. – 2010. – Режим доступа: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?id=doi:10.5517/cct4ft5&sid=DataCite>
156. Artem'ev, A.V. CCDC 1576315: Experimental Crystal Structure Determination [Электронный ресурс] / A.V. Artem'ev, A.S. Berezin, V.K. Brel, V.P. Morgalyuk, D.G. Samsonenko // Cambridge Crystallographic Data Centre. – 2017. – Режим доступа: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?id=doi:10.5517/ccdc.csd.cc1px8wr&sid=DataCite>.
157. Rosario-Amorin, D. Synthesis and molecular structures of mercury(II) complexes of carbamoylmethylphosphoryl ligands / D. Rosario-Amorin, J.P. Dehaut, L.J. Caudle, D.A. Dickie, R.T. Paine // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2016. – V. 191. – N 3. – P. 520-526.
158. Антипин, М.Ю. Строение фосфорорганических соединений. Часть XXX. Рентгеноструктурное исследование окиси дифенил(диэтилкарбамоилметил)фосфина  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$  и ее молекулярного комплекса с хлорной кислотой  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2 \cdot \text{HClO}_4$  / М.Ю. Антипин, Ю.Т. Стручков, Е.И. Матросов, М.И. Кабачник // *ЖСХ.* – 1985. – Т. 26. – N 3. – С. 146-152.
159. Das, D. Diphenylmorpholine CMPO: Synthesis, coordination behavior and extraction studies of actinides / D. Das, A. Sivaramakrishna, G. Gopakumar, C.V.S. Brahmmananda Rao, N. Sivaraman, K. Vijayakrishna // *Polyhedron.* – 2018. – V. 141. – P. 215-222.
160. Yaftian, M. CCDC 185587: Experimental Crystal Structure Determination [Электронный ресурс] / M. Yaftian, L. Hassanzadeh, M. Eshraghi, D. Matt // Cambridge Crystallographic Data Centre. – 2005. – Режим доступа: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?id=doi:10.5517/cc673p6&sid=DataCite>
161. Aleksenko, V.Y. 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.Y. Aleksenko, E.V. Sharova, O.I. Artyushin, D.V. Aleksanyan, Z.S. Klemenkova, Y.V. Nelyubina, P.V. Petrovskii, V.A. Kozlov, I.L. Odinet // *Polyhedron* – 2013. – V. 51. – P. 168-179.
162. 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. Артюшин, Е.В. Шарова, Э.А. Ишмаева // *Журн. орг. химии.* – 2016. – Т.52. – N 10. – С. 1425-1429.
163. Yin, S. N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-3-oxapentanediamide / S. Yin, Y. Cui, G. Wu, Q. You, G. Sun // *Acta Crystallogr. Struct. Rep. Online* – 2009. – V. 65. – N 7. – P. o1654.
164. Zhang, Y.L. N,N'-Diethyl-N,N'-diphenyl-3-oxapentanediamide / Y.L. Zhang, Y.W. Wang, Y.Z. Li, W.S. Liu, K.B. Yu, L.F. Wang // *Acta Crystallogr. Struct. Rep. Online* – 2001. – V. 57. – N 6. – P. o483.

165. Wen, Y.H. *N,N'*-Bis(4-methoxyphenyl)-3-oxapentanediamide / Y.H. Wen, H.L. Wen, S.S. Zhang, X.M. Li, K. Zhang // *Acta Crystallogr. Struct. Rep. Online* – 2006. – V. 62. – N 2. – P. o682-o684.
166. Tian, G. Formation, structure, and optical properties of  $\text{PuO}_2^{2+}$  complexes with *N,N,N',N'*-tetramethyl-3-oxa-glutaramide / G. Tian, S.J. Teat, L. Rao // *Inorg. Chem. Commun.* – 2014. – V. 44. – P. 32-36.
167. Kawasaki, T. Crystal Structures of Ln(III) (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd) Complexes with *N,N,N',N'*-Tetraethyldiglycolamide Associated with Homoleptic  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  / T. Kawasaki, S. Okumura, Y. Sasaki, Y. Ikeda // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2014. – V. 87. – N 2. – P. 294-300.
168. Okumura, S. Crystal Structures of Lanthanoid(III) (Ln(III), Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) Nitrate Complexes with *N,N,N',N'*-Tetraethyldiglycolamide / S. Okumura, T. Kawasaki, Y. Sasaki, Y. Ikeda // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2014. – V. 87. – N 10. – P. 1133-1139.
169. Kou, F. Complexation of Ho(III) with tetraalkyl-diglycolamide in aqueous solutions and a solid state compared in organic solutions of solvent extraction / F. Kou, S. Yang, L. Zhang, S.J. Teat, G. Tian // *Inorg. Chem. Commun.* – 2016. – V. 71. – P. 41-44.
170. Farger, P. Crystal Growth in the Thorium-TEDGA-Oxalate-Nitrate System: Description and Comparison of the Main Structural Features / P. Farger, B. Haidon, P. Roussel, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – N 2. – P. 1267-1277.
171. Ansari, S.A. Isolation of single crystals of a homoleptic  $\text{UO}_2^{2+}$ -diglycolamide complex from a room temperature ionic liquid: X-ray crystallography and complexation studies / S.A. Ansari, A.P. Wadawale, W. Verboom, P.K. Mohapatra // *New J. Chem.* – 2022. – V. 46. – N 3. – P. 950-954.
172. Кузнецова, А.А. Конформационный анализ *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты в растворе / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, К.В. Царькова, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // *Журн. общ. химии.* – 2022. – Т. 92. – N 1. – С. 9-16.
173. 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. – N 3. – С. 538-543.
174. Патент N 2047562 Российская Федерация, Способ выделения редкоземельных и актинидных элементов из жидких высокоактивных отходов: N 502372/26: заявл. 02.08.1991: опубликовано 10.11.1995 / Е.Г. Дзекун, М.И. Кабачник, Б.Ф. Мясоедов, Л.В. Сытник, А.Ю. Шадрин, М.К. Чмутова, Н.П. Нестерова, И.В. Смирнов, Н.Г. Яковлев; заявитель НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». – 5 с.
175. Kuznetsova, A. Dipole moments and conformational analysis of *N,N*-dialkylamides diphenylphosphorylacetic acids / A. Kuznetsova, D. Chachkov, N. Bondarenko, Ya. Vereshchagina // *Conference materials of 23rd International Conference on Phosphorus Chemistry.* – Czestochowa, Poland, 5-9 July, 2021. – P-076.

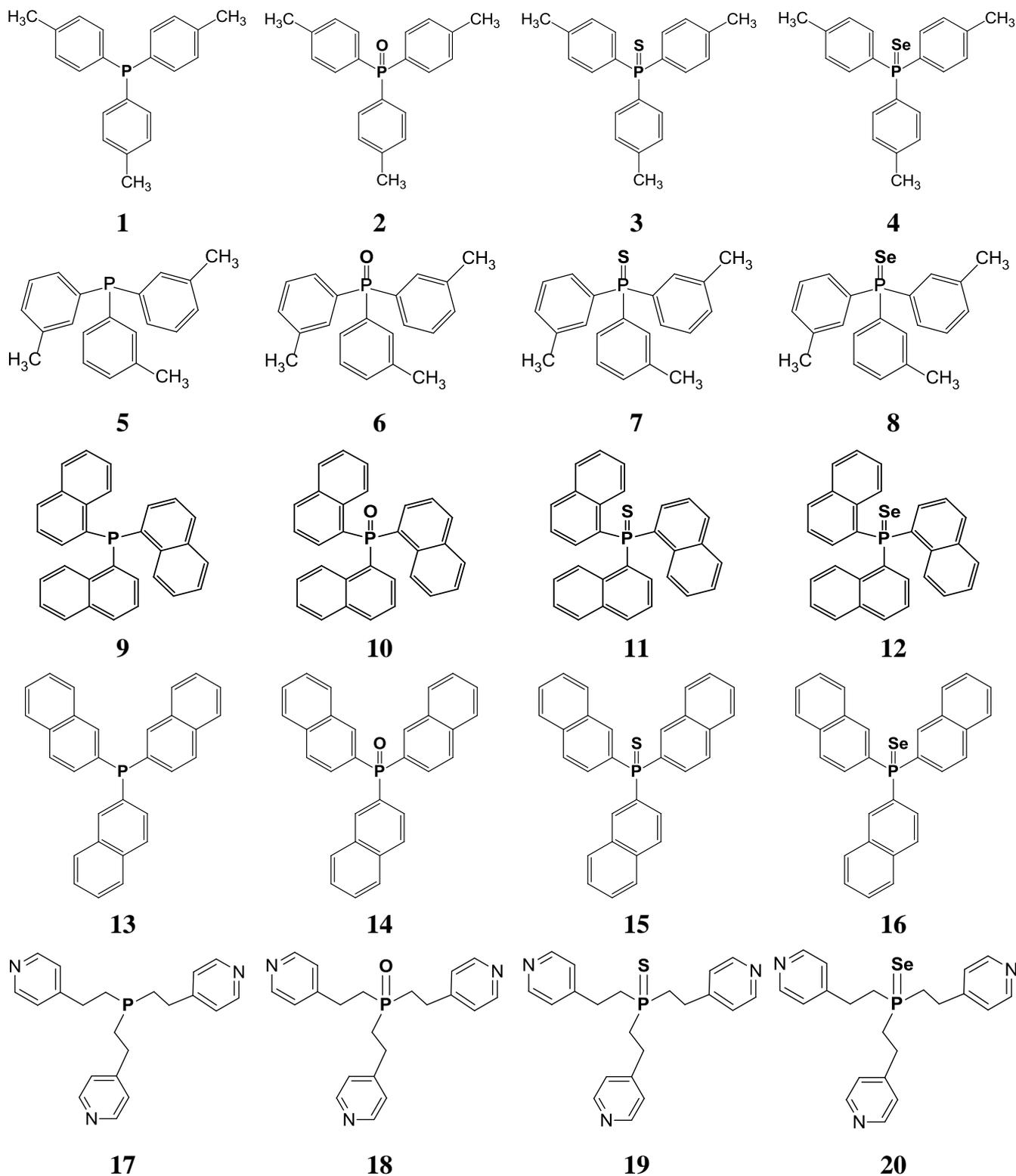
176. Бондаренко, Н.А. Новые тридентатные карбамоилметилфосфиноксиды: синтез и данные спектроскопии ЯМР / Н.А. Бондаренко, С.К. Белусь, О.И. Артюшин, А.С. Перегудов // Журн. общ. химии. – 2020. – Т. 90. – N 12. – С. 1867-1875.
177. Артюшин, О.И. Дифенил(*N*-алкил-*N*-дифенилфосфинилметил)карбамоилметилфосфиноксиды: синтез и данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  / О.И. Артюшин, К.В. Царькова, А.С. Перегудов, Н.А. Бондаренко // Журн. общ. химии. – 2022. – Т. 92. – N 12. – С. 1868-1877.
178. Kuznetsova, A.A. Conformational Analysis of *N*-Alkyl-*N*-[2-(diphenylphosphoryl)ethyl]amides of Diphenylphosphorylacetic Acid: Dipole Moments, IR Spectroscopy, DFT Study / A.A. Kuznetsova, D.V. Chachkov, O.I. Artyushin, N.A. Bondarenko, Ya.A. Vereshchagina // Molecules. – 2021. – V. 26. – 4832.
179. Кузнецова, А.А. Полярность и конформационный анализ *N*-бутил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)алкил]амидов дифенилфосфорилюксусной кислоты / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // Сборник тезисов Всероссийской научной конференции «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней». – Сочи, Россия, 8-11 октября, 2021. – С. 49.
180. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (CCCBDB) [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejustx.asp>.
181. Бондаренко, Н.А. Новые бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфинилэтил)]амиды дигликолевой кислоты: синтез и данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  / Н.А. Бондаренко, К.В. Царькова, С.К. Белусь, О.И. Артюшин, А.С. Перегудов // Журн. общ. химии. – 2021. – Т. 91. – N 2. – С. 221-230.
182. Кузнецова, А.А. Конформационный анализ бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]амидов дигликолевой кислоты / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, К.В. Царькова, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // Журн. общ. химии. – 2022. – Т. 92. – N 12. – С. 1859-1867.
183. Smith, G.L.N. 1,15:21,35-Bis(oxydiethylene)-5,8,11,18,25,28,31,38-octaoxa-1,15,21,35-tetraazacyclotetradecane-16,20,36,40-tetraone-benzene (1/2): a macrotricyclic tetralactam / G.L.N.Smith, T.Nguyen, D.R.Powell, R.W.Taylor // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2009. – V. 65. – o1927.
184. Туранов, А.Н. Влияние строения диоксидов (о-фениленоксиметил)дифосфинов на их экстракционную способность по отношению к U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич, Д.В. Баулин, В.Е. Баулин // Радиохимия – 2022. – Т. 64. – N 1. – С. 38-44.
185. Кузнецова, А.А. Механизм реакции получения *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амида дифенилфосфорилюксусной кислоты / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // Журн. орг. химии. – 2023. – Т. 59. – N 2. – С. 211-216.

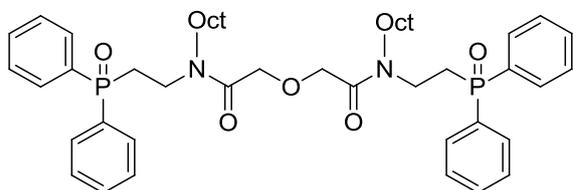
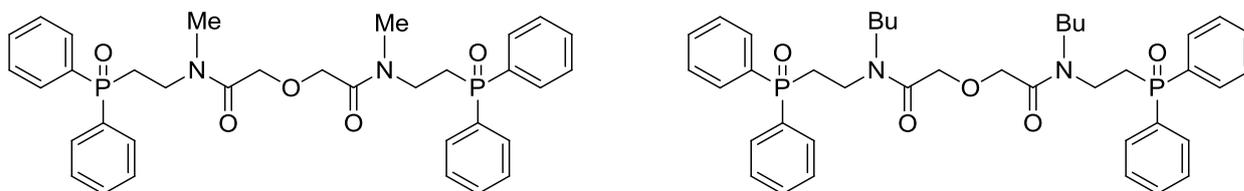
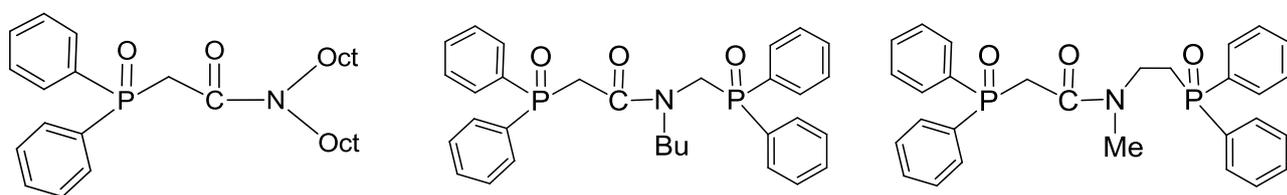
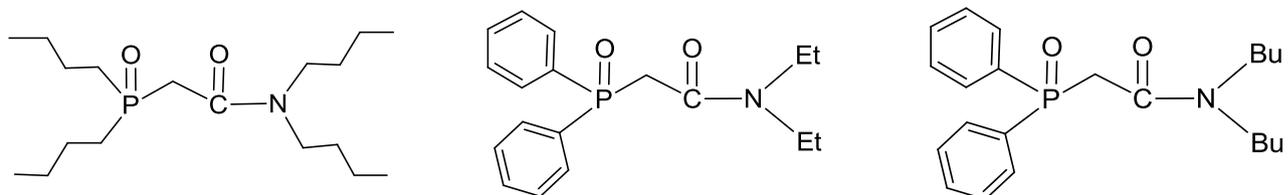
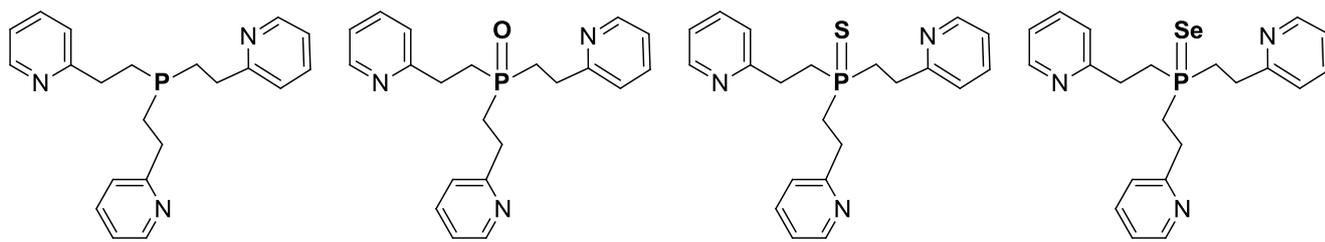
186. Верещагина Я.А. Амидирование дифенилфосфорилуксусной кислоты триамидофосфитом: DFT исследование / Я.А. Верещагина, А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, Н.А. Бондаренко // Тезисы докладов III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. – Казань, Россия, 12-15 сентября, 2022. – С.106.
187. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер [и др.], под ред. Я.М. Варшавского, пер. с англ. – М.: ИЛ, 1958. – 519 с.
188. Минкин, В.И. Дипольные моменты в органической химии / В.И. Минкин, О.А. Осипов, Ю.А. Жданов. – Л.: Химия, 1968. – 248 с.
189. 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.
190. Becke, A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648-5652.
191. 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.
192. 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

## Список исследованных соединений

Нумерация соединений приведена в соответствии с главами 1-2





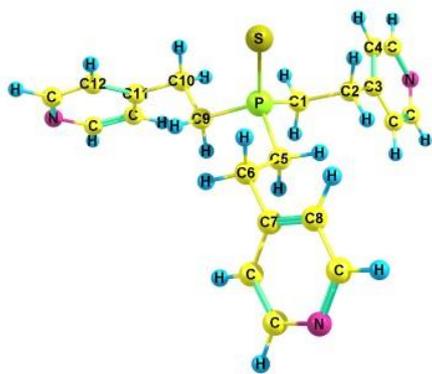
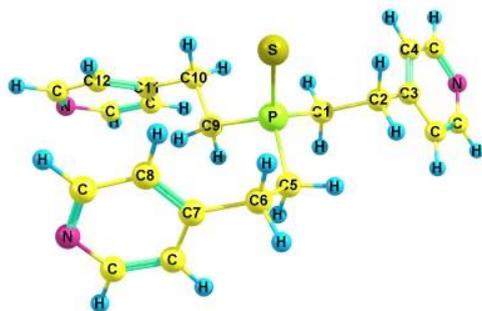
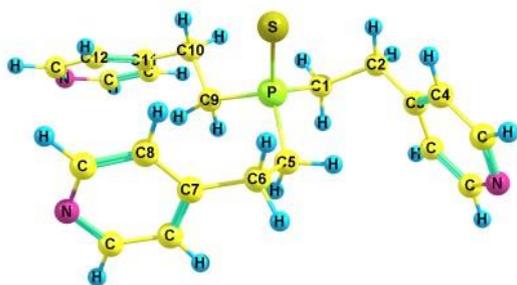
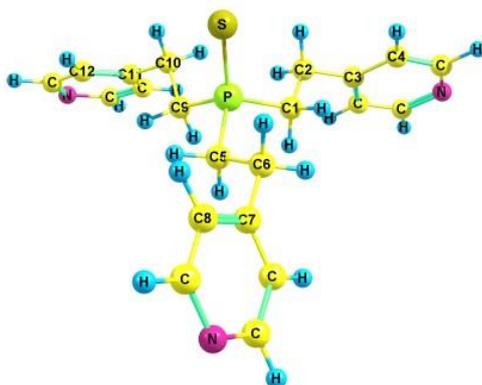
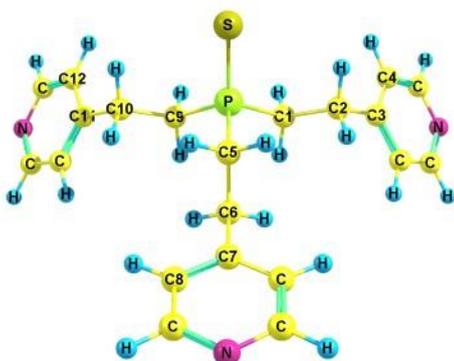
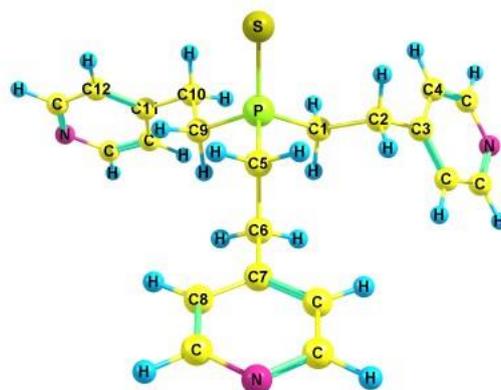
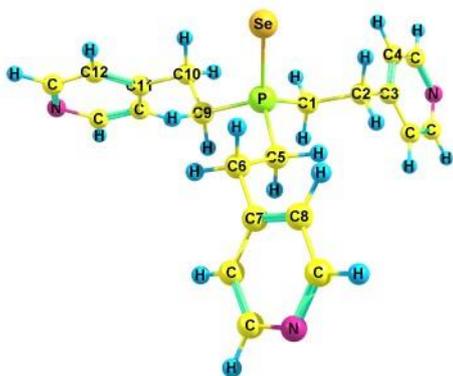
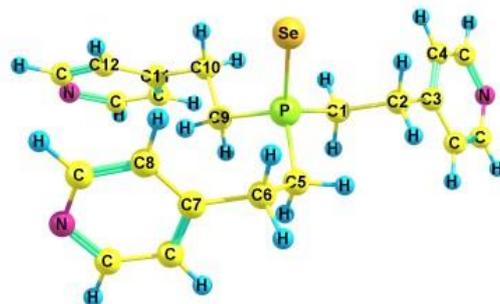
**19a** (AAA)**19b** (ABA)**19c** (BBA)**19d** (AA\*A\*)**19e** (AC\*A\*)**19f** (ACA)

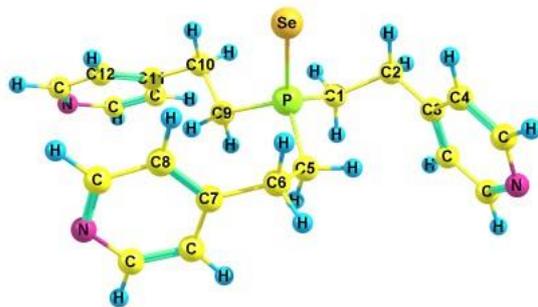
Рисунок П1 – Предпочтительные конформеры соединения **19** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)



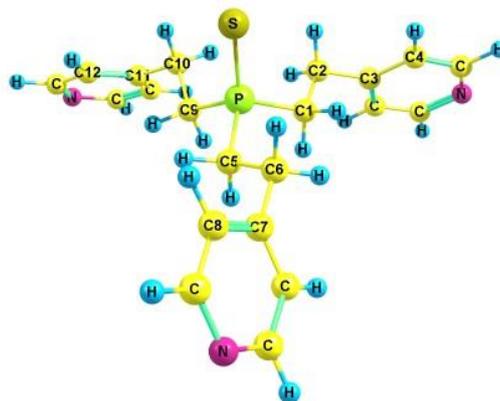
20a (AAA)



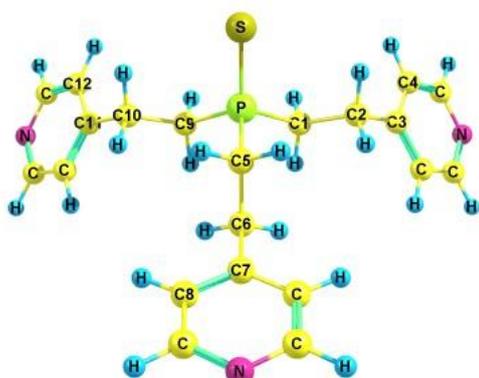
20б (ABA)



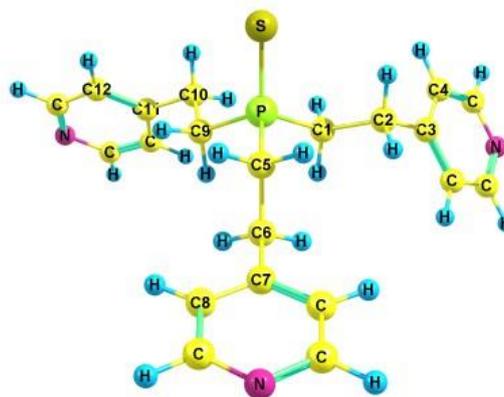
20в (BBA)



20г (AA\*A\*)



20д (AC\*A\*)



20е (ACA)

Рисунок П2 – Предпочтительные конформеры соединения **20** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

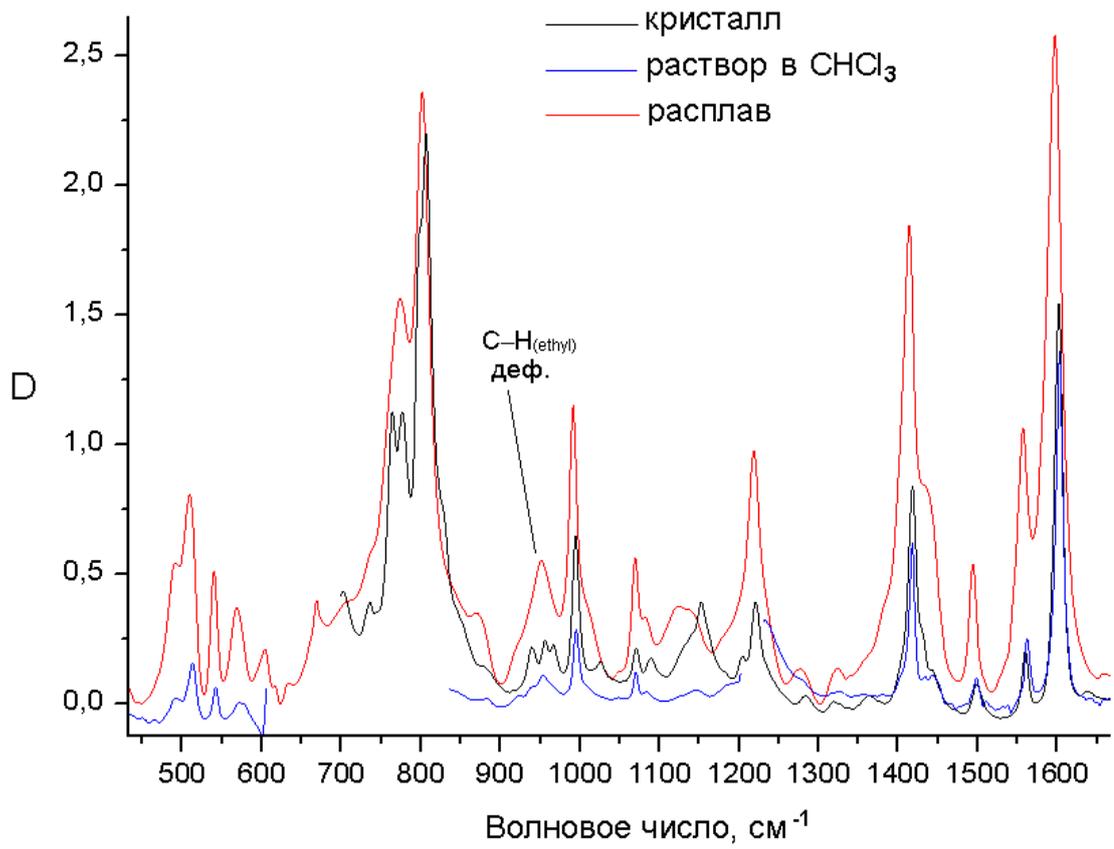


Рисунок ПЗ – ИК спектры соединения **19** в разных агрегатных состояниях

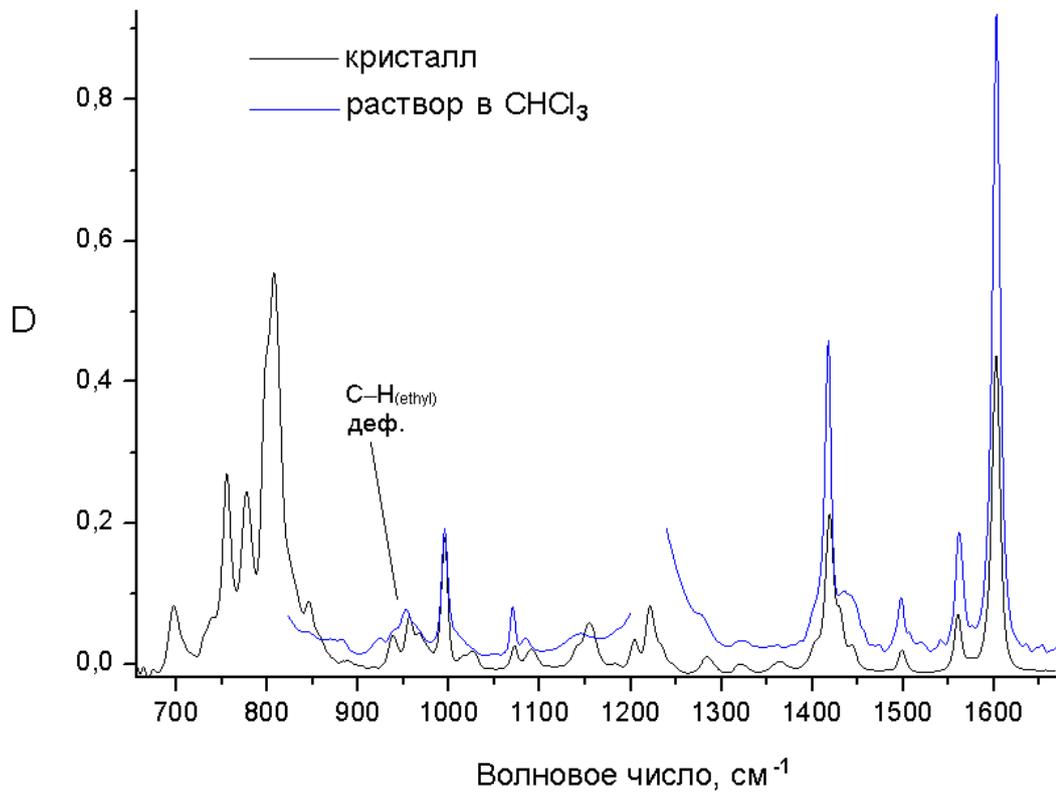


Рисунок П4 – ИК спектры соединения **20** в разных агрегатных состояниях

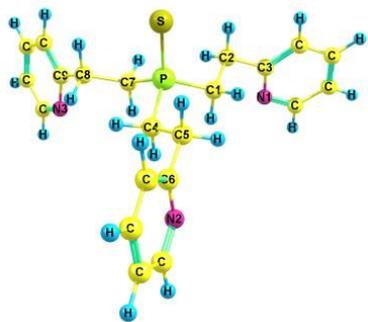
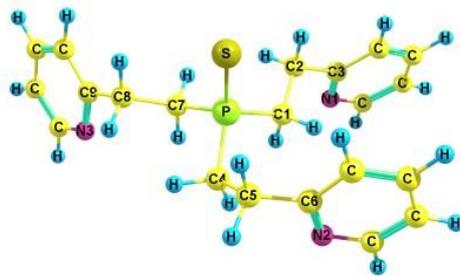
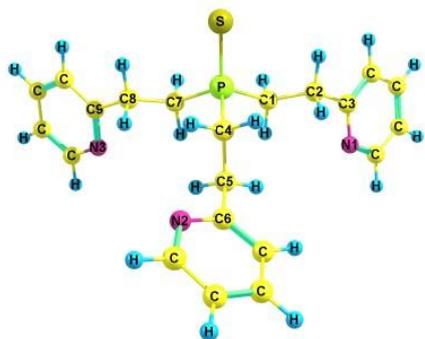
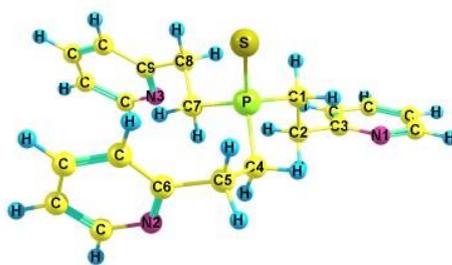
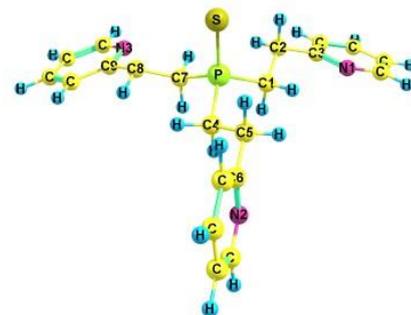
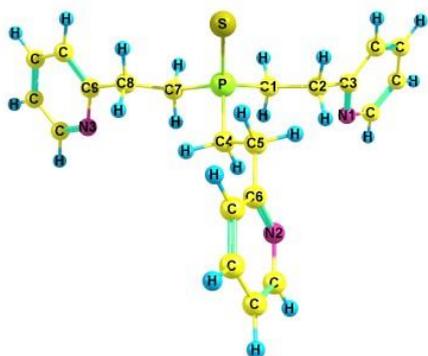
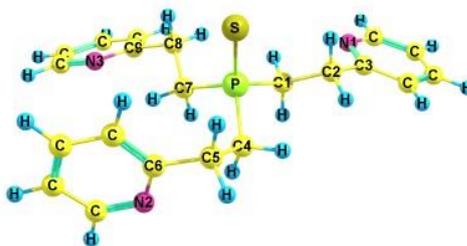
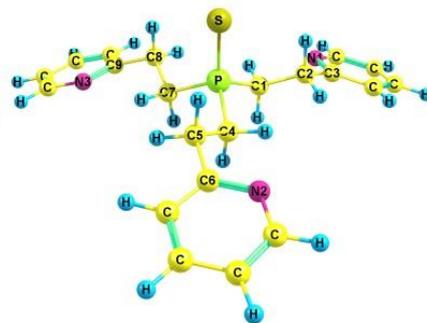
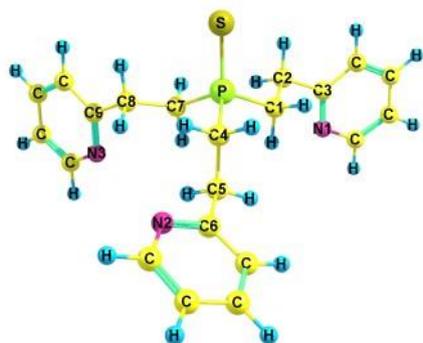
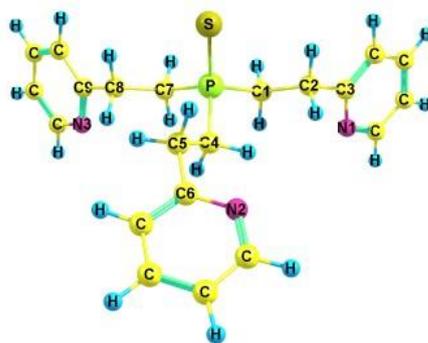
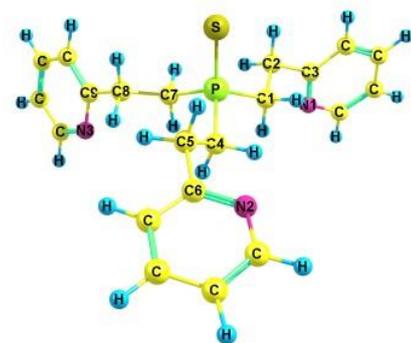
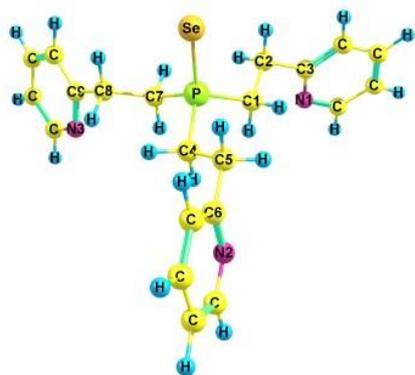
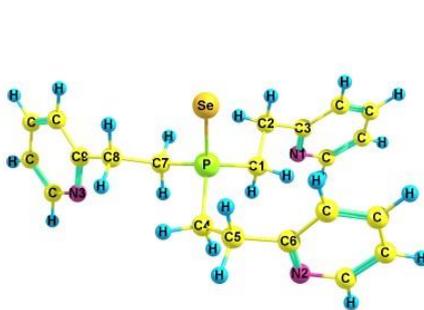
**23a** (*EEE*)**23б** (*EF\*E*)**23в** (*E\*GE*)**23г** (*E\*GF*)**23д** (*DED*)**23е** (*E\*EE*)**23ж** (*DFD*)**23з** (*DDD*)**23и** (*EGE*)**23к** (*E\*DE*)**23л** (*EDE*)

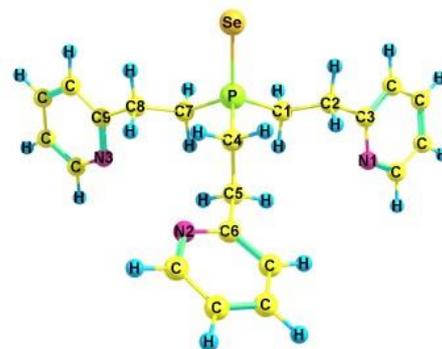
Рисунок П5 – Предпочтительные конформеры соединения **23** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)



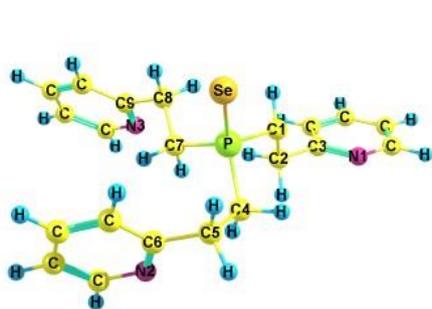
24a (EEE)



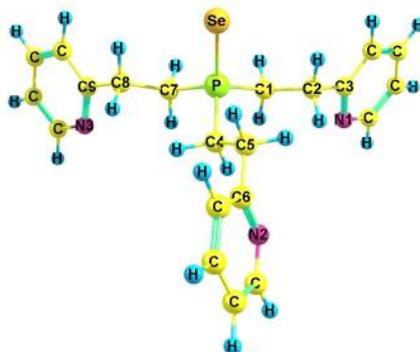
24б (EF\*E)



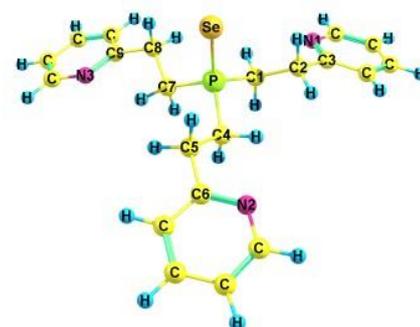
24B (E\*GE)



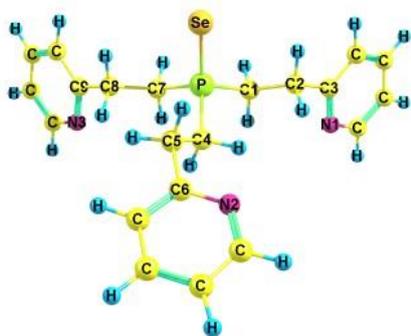
24Г (E\*GF)



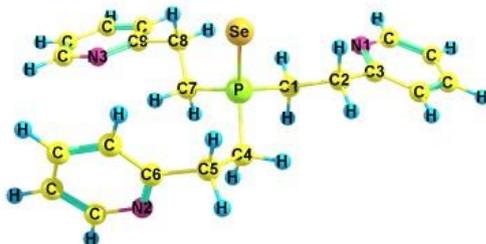
24Д (E\*EE)



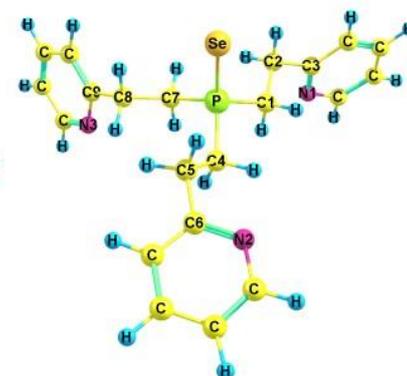
24e (DDD)



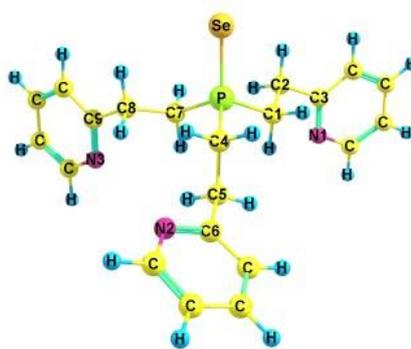
24ж (E\*DE)



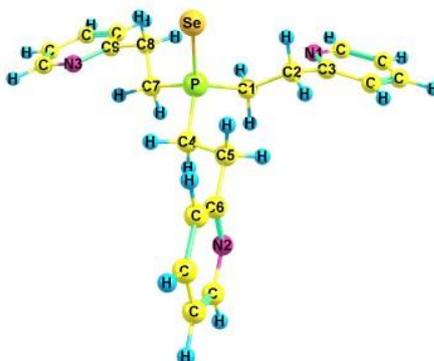
24з (DFD)



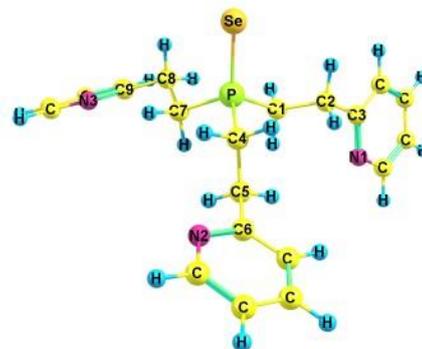
24и (EDE)



24к (EGE)



24л (EGE)



24м (DED)

Рисунок П6 – Предпочтительные конформеры соединения **24** по данным DFT ВЗPW91/6-311++G(df,p)

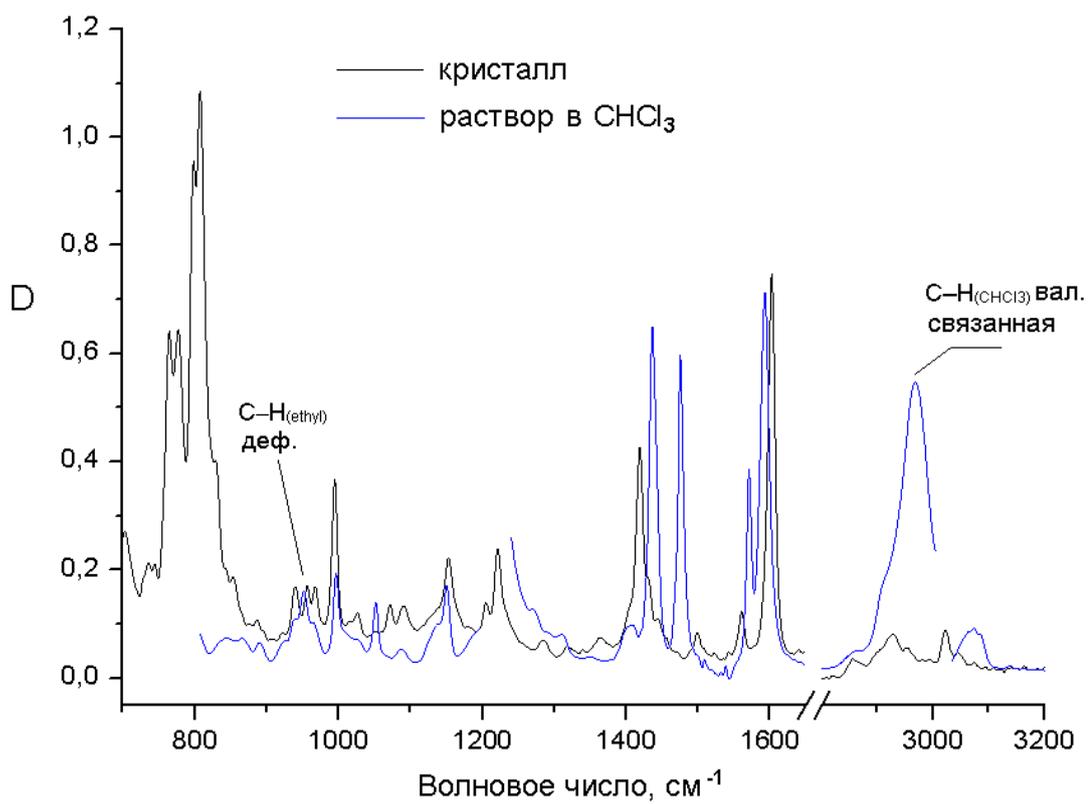
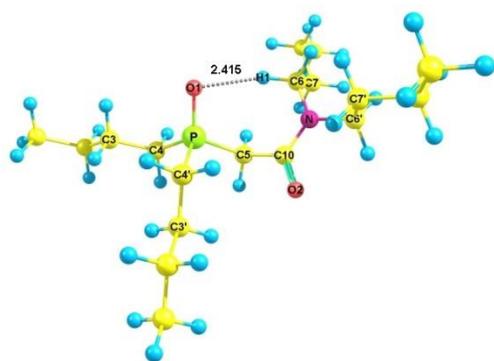
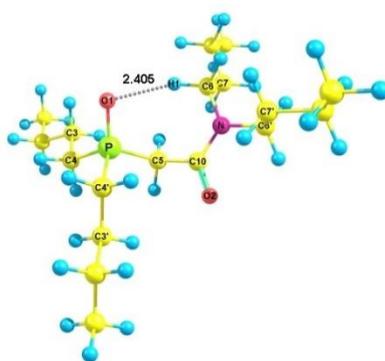


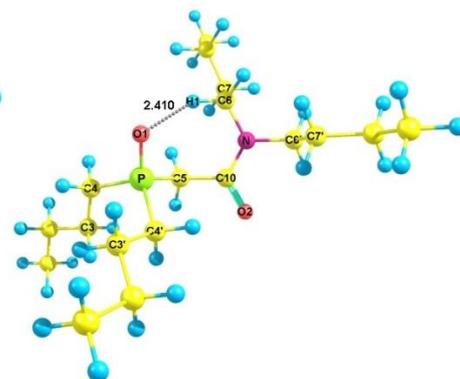
Рисунок П7 – ИК спектры соединения **23** в разных агрегатных состояниях



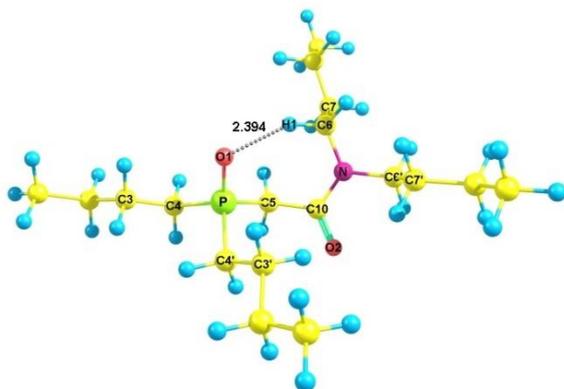
25б



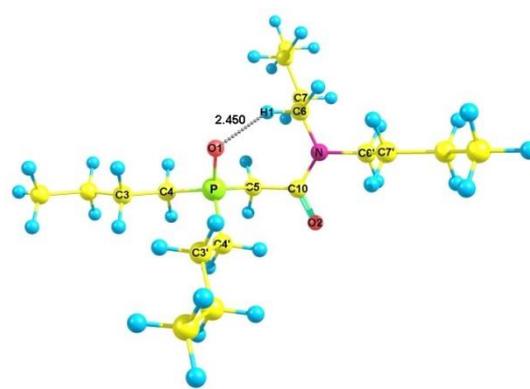
25в



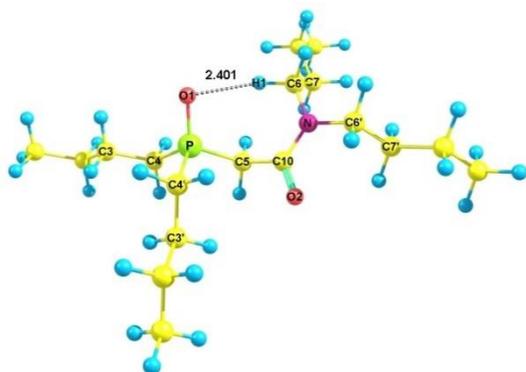
25г



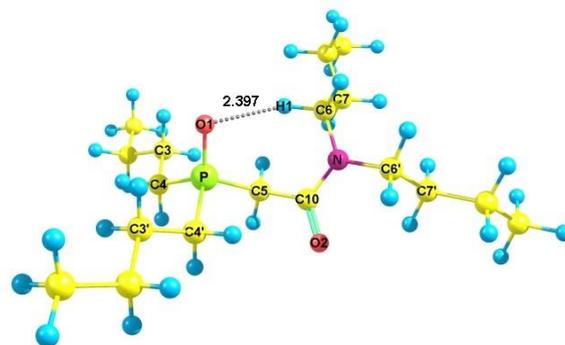
25д



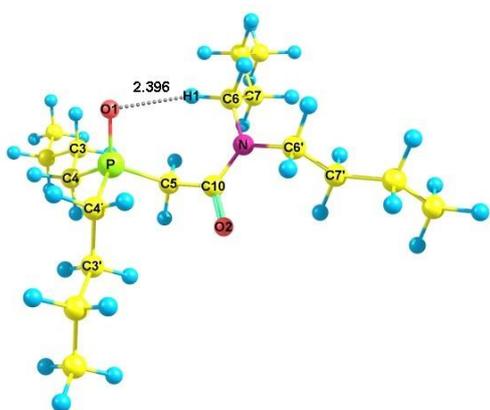
25е



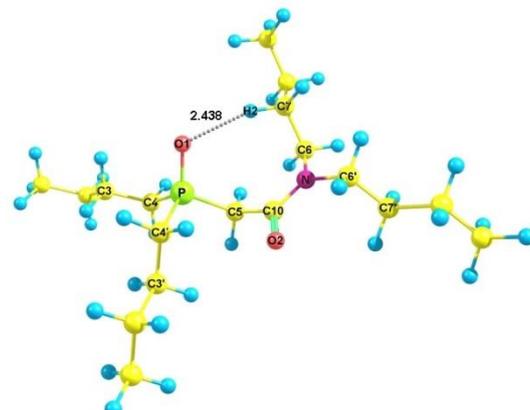
25ж



25з



25и



25л

Рисунок П8а – Структуры конформеров соединения **25** по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p)+CPCM

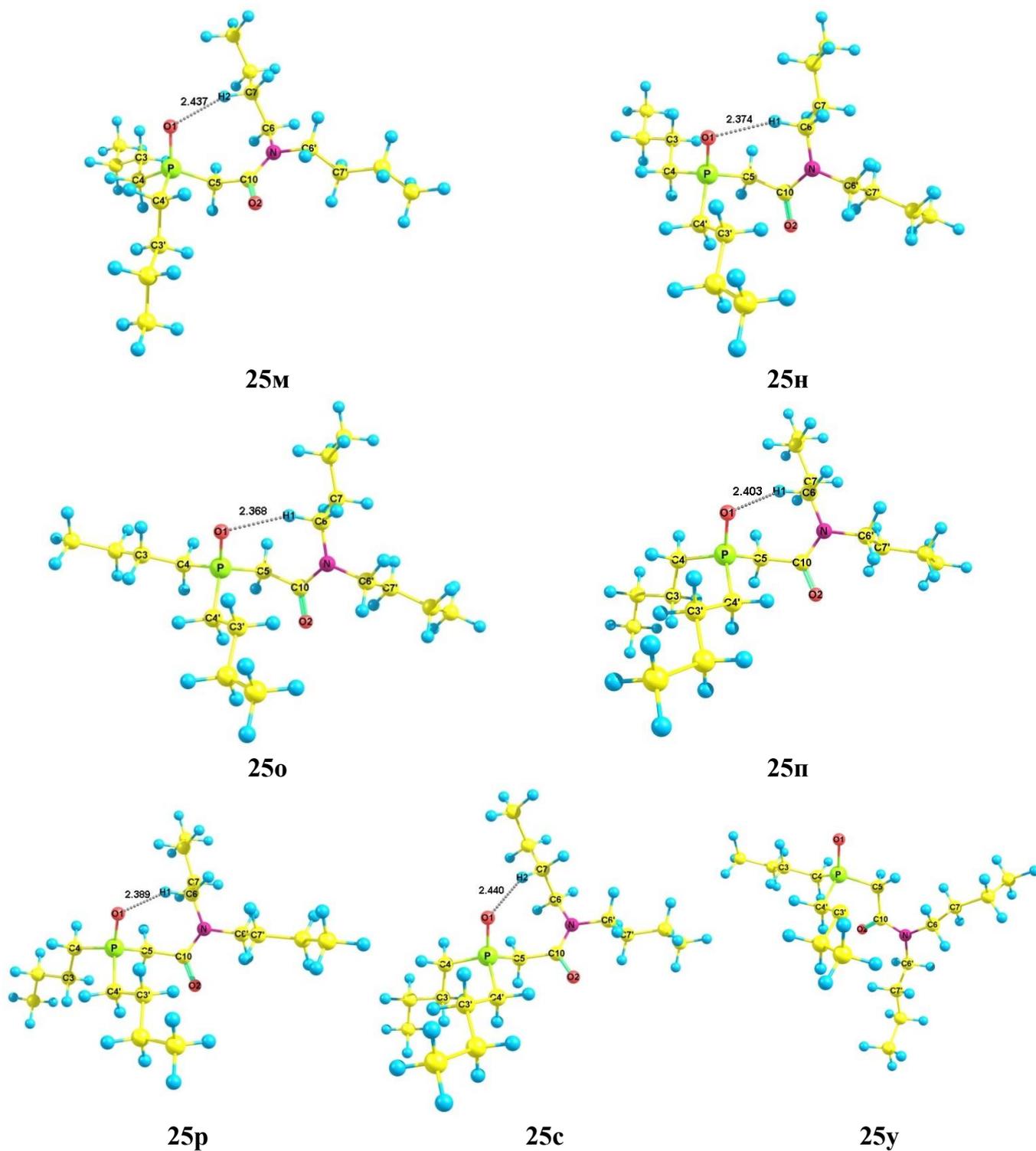
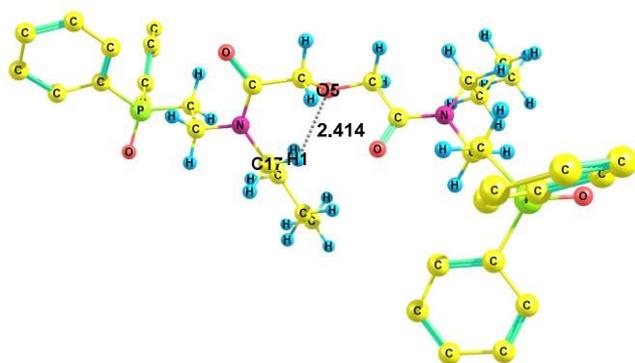
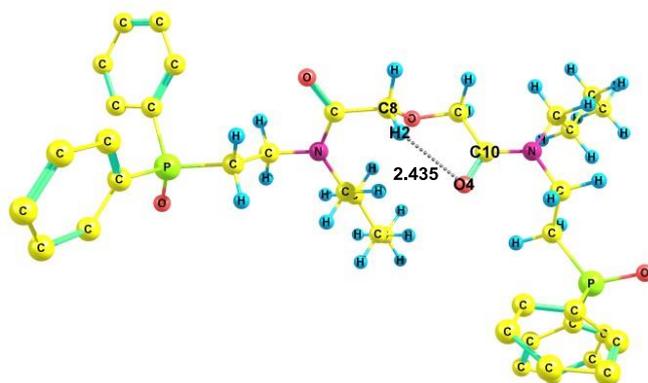


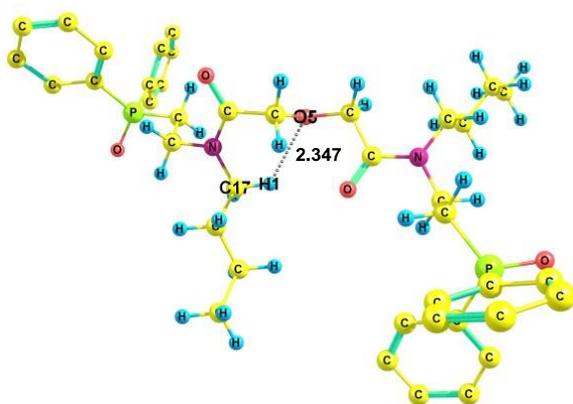
Рисунок П8б – Структуры конформеров соединения **25** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) +CPCM



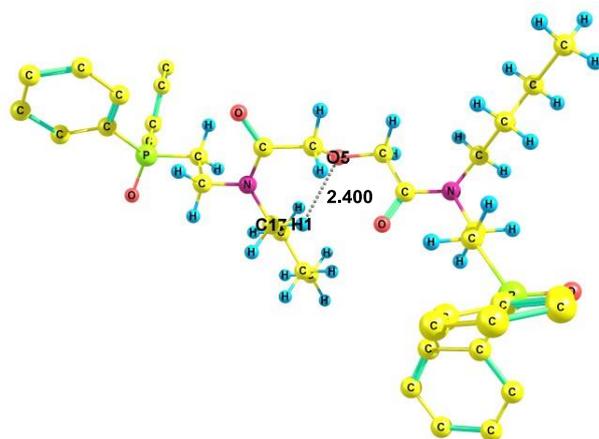
34б



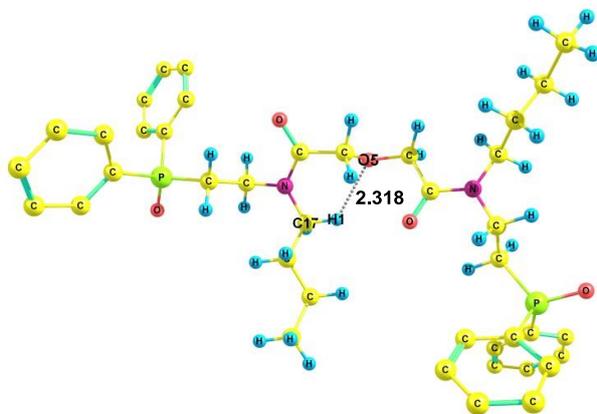
34в



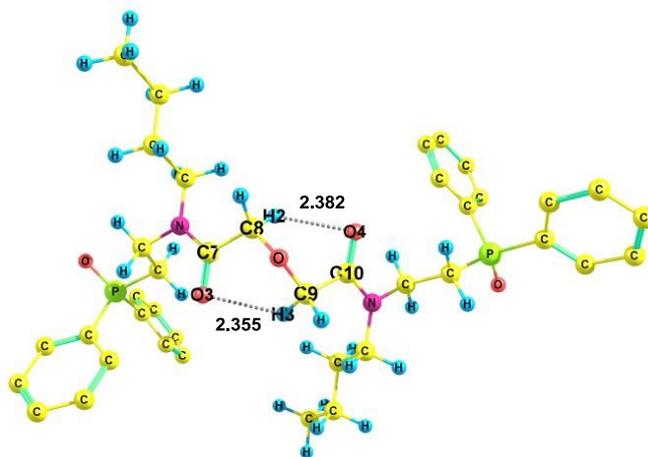
34д



34е

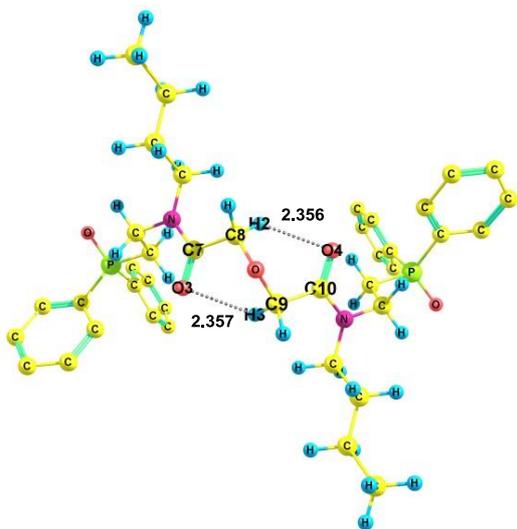


34ж

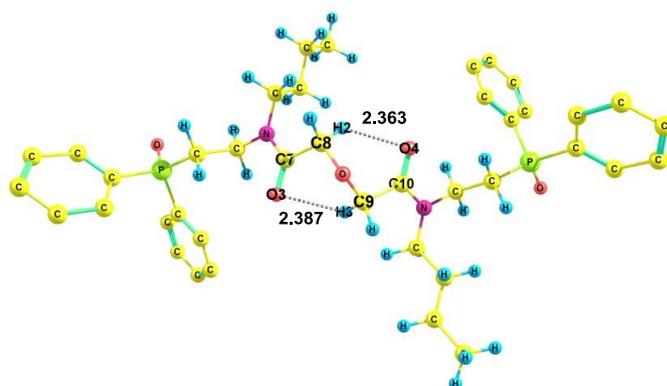


34з

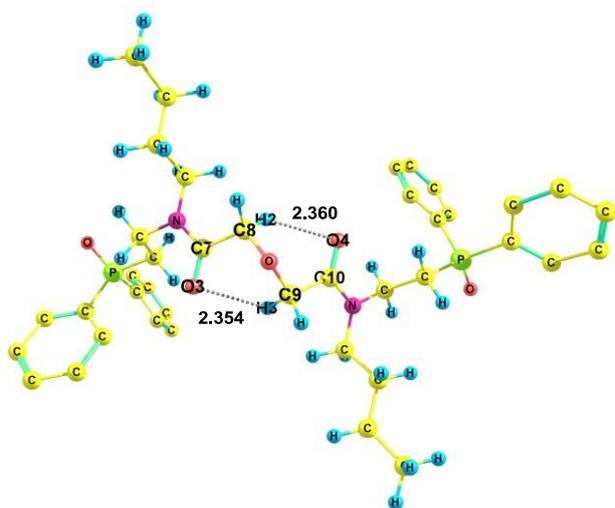
Рисунок П9а – Предпочтительные конформеры **34** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å



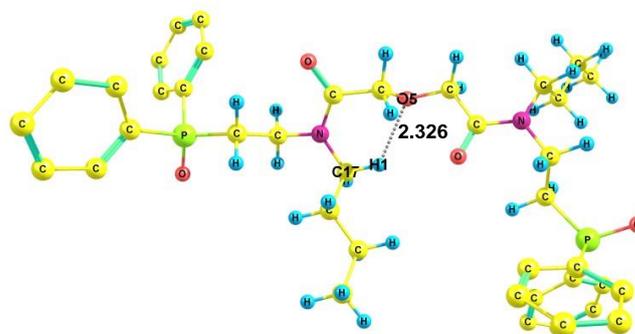
34и



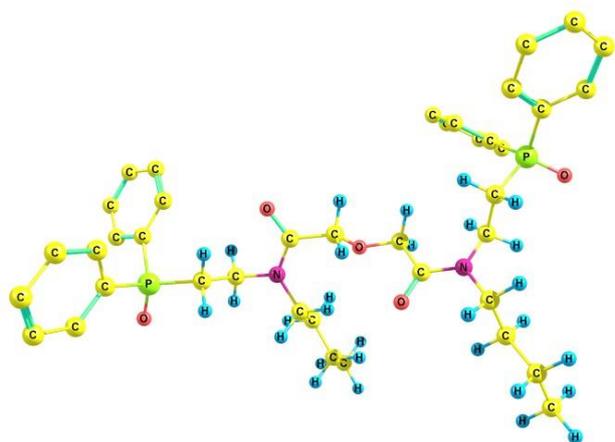
34к



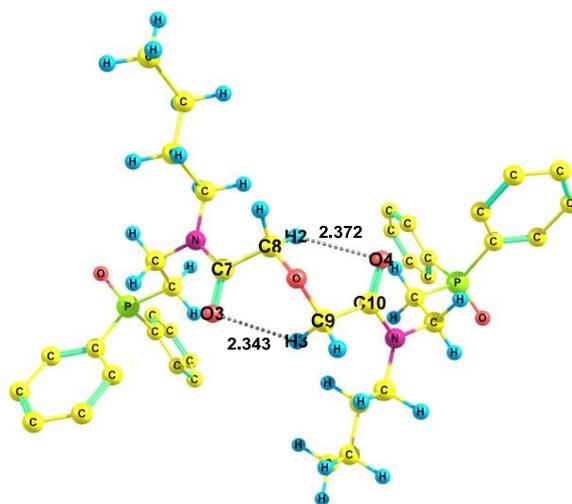
34л



34м

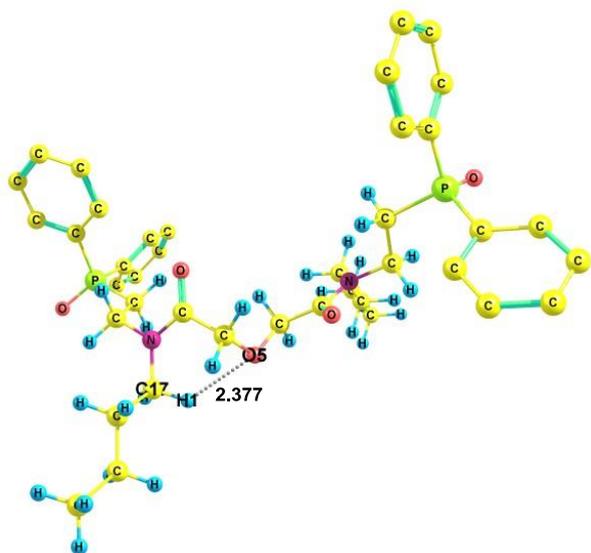


34н

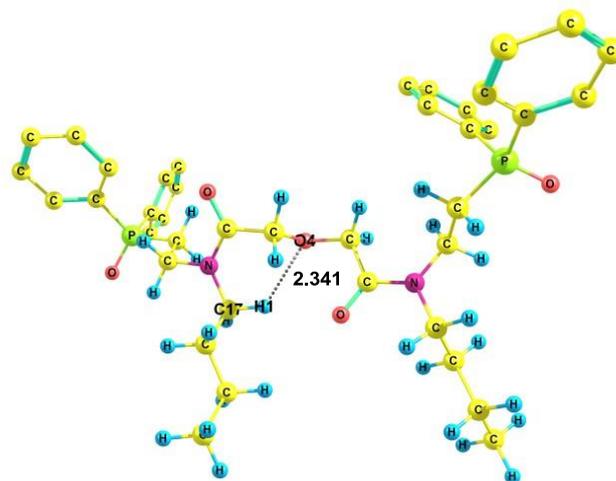


34о

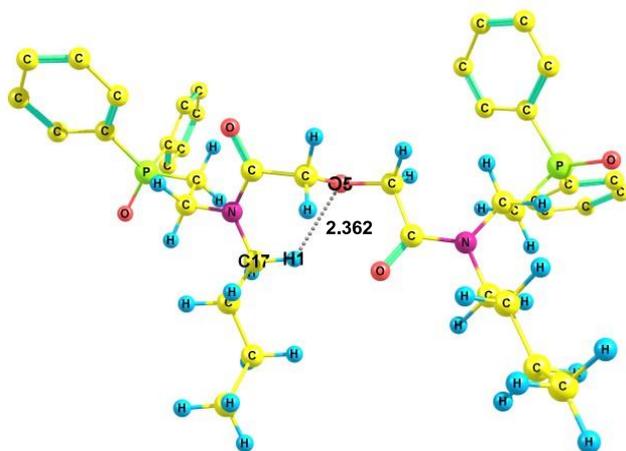
Рисунок П96 – Предпочтительные конформеры **34** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å



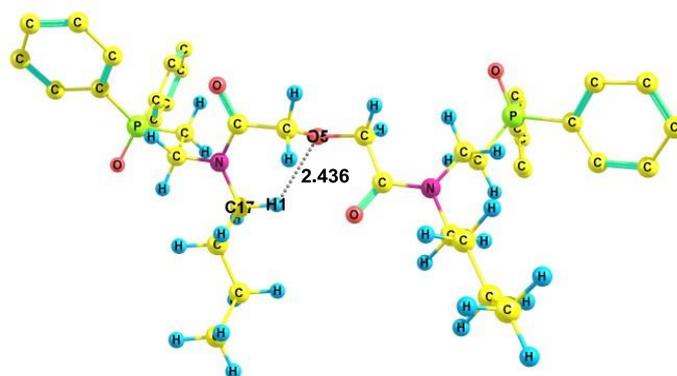
34c



34г



34у

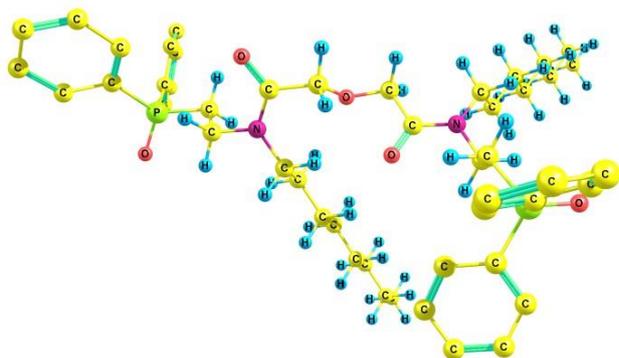


34х

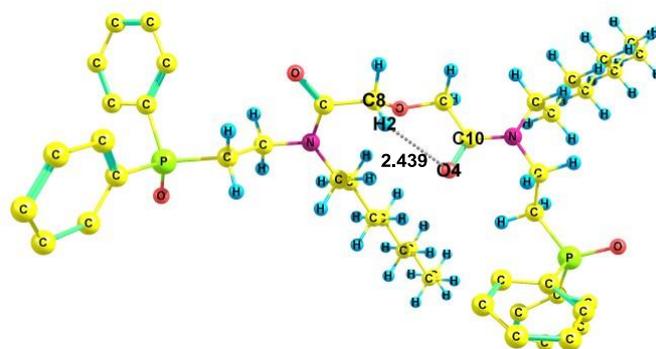
Рисунок П9в – Предпочтительные конформеры **34** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

Таблица П10 – Некоторые двугранные углы (град.) для **34а-34х** по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p): **α** O1=P1-C1-C2, **β** O1=P1-C3-C4, **γ** O1=P1-C5-C6, **δ** P1-C5-C6-N1, **ε** C5-C6-N1-C7, **ζ** O3=C7-N1-C17, **η** C7-N1-C17-C18, **θ** O3=C7-C8-O5, **ι** C7-C8-O5-C9, **κ** C8-O5-C9-C10, **λ** O5-C9-C10=O4, **μ** O4=C10-N2-C19, **ν** C10-N2-C19-C20, **ξ** C10-N2-C11-C12, **ο** N2-C11-C12-P2, **π** C11-C12-P2=O2, **ρ** O2=P2-C13-C14, **σ** O2=P2-C15-C16

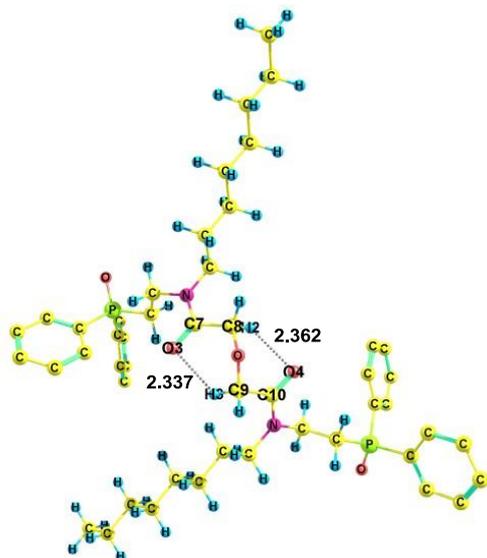
	<b>α</b>	<b>β</b>	<b>γ</b>	<b>Δ</b>	<b>ε</b>	<b>ζ</b>	<b>η</b>	<b>θ</b>	<b>ι</b>	<b>κ</b>	<b>λ</b>	<b>μ</b>	<b>ν</b>	<b>Ξ</b>	<b>Ο</b>	<b>Π</b>	<b>ρ</b>	<b>σ</b>
<b>34а</b>	8	31	61	-179	-77	-128	-109	-128	175	75	4	179	99	79	175	-59	-28	-9
<b>34б</b>	-31	-8	-60	180	73	-123	-113	-123	175	79	-6	179	-97	-79	-175	59	8	28
<b>34в</b>	8	31	61	-179	-77	-128	-109	-128	175	78	-5	180	-106	73	176	-59	-28	-8
<b>34г</b>	-30	-8	-59	178	79	2	98	2	70	70	2	180	98	79	178	-59	-30	-8
<b>34д</b>	-31	-8	-60	180	76	-110	104	-110	170	78	-6	179	-97	-80	-169	59	7	25
<b>34е</b>	-31	-8	-60	180	73	-124	-113	-124	174	76	3	178	108	-73	-175	59	7	28
<b>34ж</b>	7	31	60	180	-74	-115	115	-115	171	75	4	179	99	79	171	-60	-25	-6
<b>34з</b>	10	31	60	-177	-78	-13	-97	-13	75	71	-1	180	98	78	177	-60	-29	-7
<b>34и</b>	9	31	60	-177	-78	-12	-97	-12	74	74	-12	180	-97	-78	-177	60	9	31
<b>34к</b>	-29	-7	-59	179	73	-10	-104	-10	75	71	0	180	98	78	178	-60	-30	-7
<b>34л</b>	9	31	60	-177	-78	-12	-98	-12	75	74	-10	-179	-104	73	179	-60	-30	-7
<b>34м</b>	7	31	60	180	-74	-114	115	-114	171	78	-5	180	-106	73	172	-59	-26	-6
<b>34н</b>	8	31	61	180	-77	-127	-109	-127	175	74	6	1	90	96	176	-61	1	17
<b>34ο</b>	9	31	60	-178	-73	-1	107	-1	71	74	-13	180	-97	-78	-177	60	10	31
<b>34π</b>	-8	-29	-60	178	77	124	110	124	-73	-75	-5	180	-97	-78	-178	60	31	8
<b>34ρ</b>	8	29	60	-177	-77	-123	-109	-123	180	180	-123	-174	-109	-77	-177	60	8	29
<b>34с</b>	-30	-8	-60	177	78	8	98	8	-78	-74	106	-178	-100	-77	-178	61	10	31
<b>34т</b>	-31	-8	-61	180	76	-110	102	-110	172	74	6	1	90	96	175	-51	0	15
<b>34у</b>	-31	-8	-61	180	75	-109	103	-109	173	79	-8	-1	-91	-95	-177	51	-17	-1
<b>34ф</b>	8	30	59	-177	-78	114	-99	114	-66	178	-125	-174	-108	-77	-178	60	8	30
<b>34х</b>	-31	-7	-61	180	76	-110	103	-110	173	79	-7	-1	-90	-97	177	-50	0	16



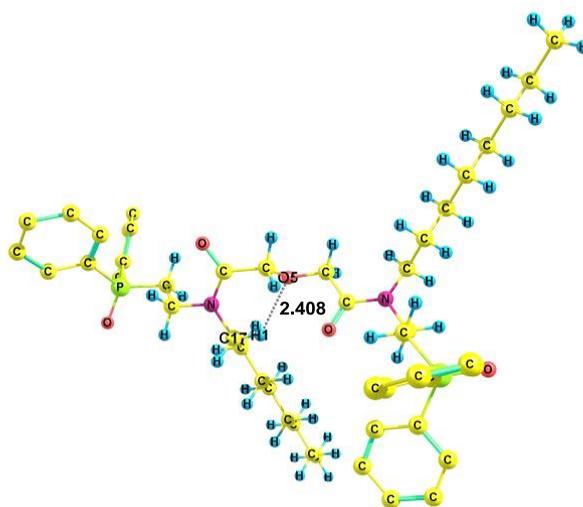
35б



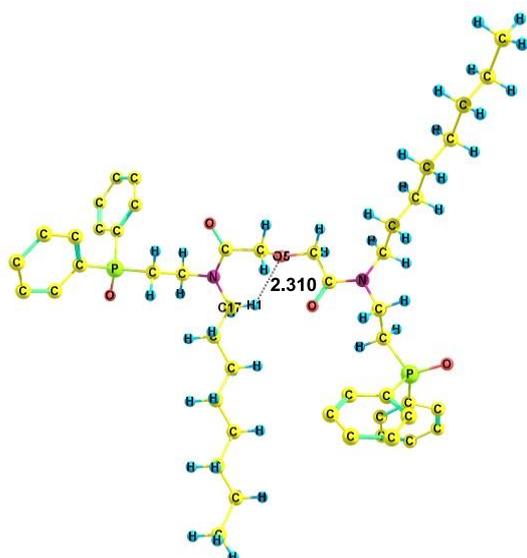
35в



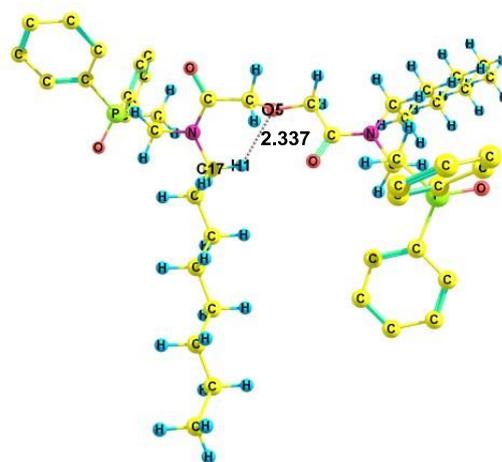
35г



35д

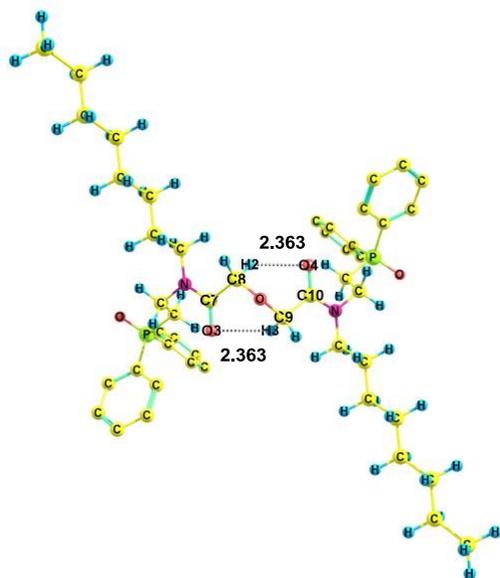


35е

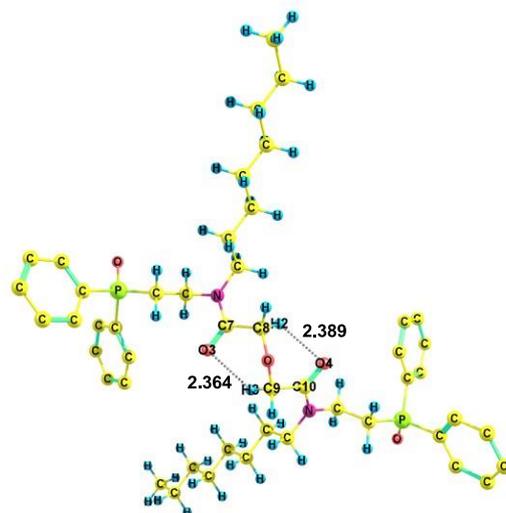


35ж

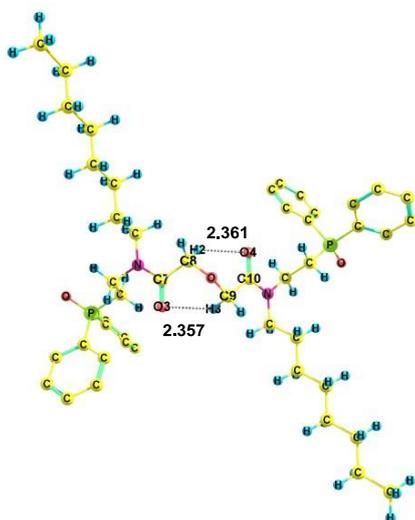
Рисунок П11а – Предпочтительные конформеры **35** по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å



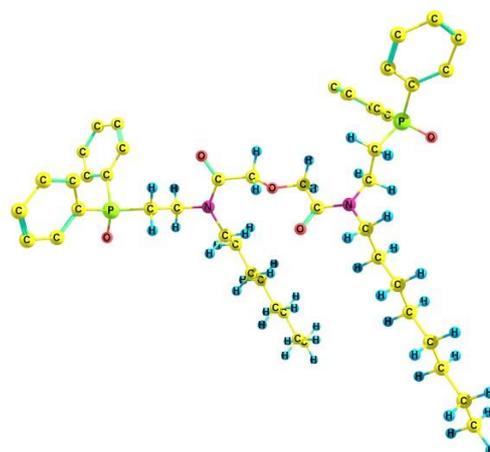
35и



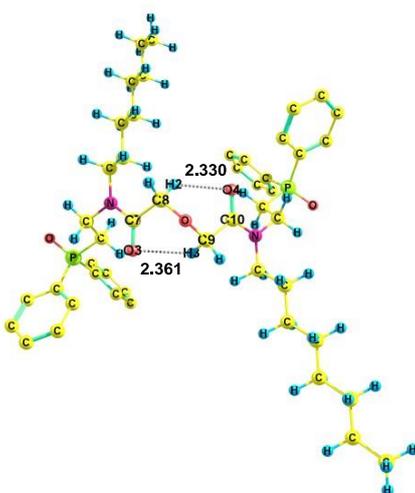
35к



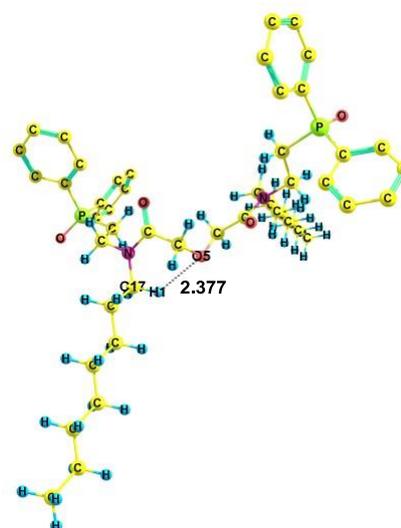
35л



35м



35н



35р

Рисунок П116 – Предпочтительные конформеры **35** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

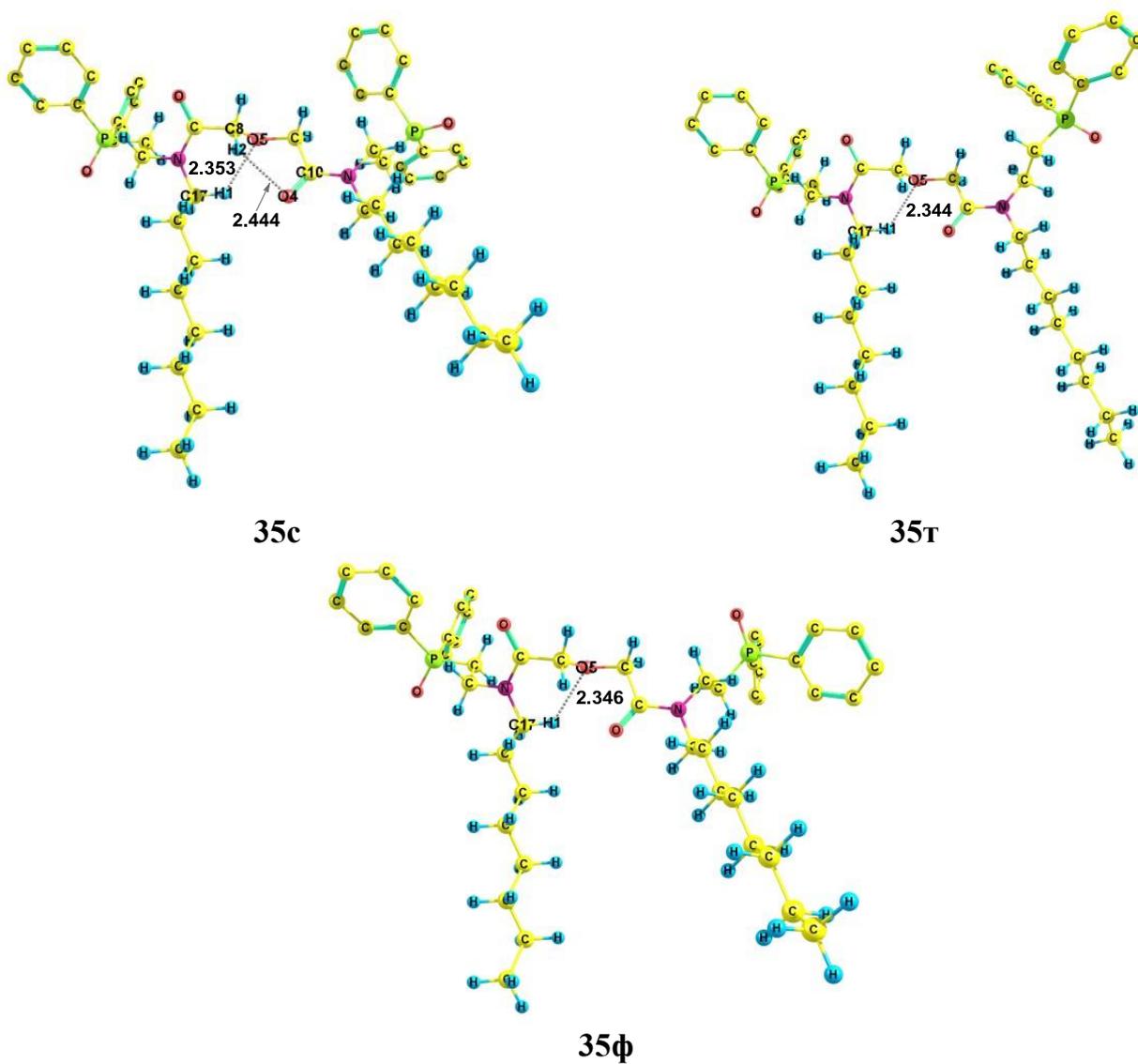


Рисунок П11в – Предпочтительные конформеры **35** по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены). Расстояния даны в Å

Таблица П12 – Некоторые двугранные углы (град.) для предпочтительных конформеров **35** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p):  
 $\alpha$  O1=P1-C1-C2,  $\beta$  O1=P1-C3-C4,  $\gamma$  O1=P1-C5-C6,  $\delta$  P1-C5-C6-N1,  $\varepsilon$  C5-C6-N1-C7,  $\zeta$  O3=C7-N1-C17,  $\eta$  C7-N1-C17-C18,  
 $\theta$  O3=C7-C8-O5,  $\iota$  C7-C8-O5-C9,  $\kappa$  C8-O5-C9-C10,  $\lambda$  O5-C9-C10=O4,  $\mu$  O4=C10-N2-C19,  $\nu$  C10-N2-C19-C20,  $\xi$  C10-N2-C11-C12,  
 $\omicron$  N2-C11-C12-P2,  $\pi$  C11-C12-P2=O2,  $\rho$  O2=P2-C13-C14,  $\sigma$  O2=P2-C15-C16

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\varepsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\theta$	$\iota$	$\kappa$	$\lambda$	$\mu$	$\nu$	$\xi$	$\omicron$	$\pi$	$\rho$	$\sigma$
<b>35а</b>	8	31	61	-179	-77	-173	-109	-128	176	75	4	179	99	79	175	-59	-28	-8
<b>35б</b>	-31	-8	-60	180	72	-174	-113	-123	175	79	-7	179	-97	-79	-175	60	8	28
<b>35в</b>	8	31	61	-179	-77	-173	-109	-128	175	78	-5	179	-105	73	177	-59	-28	-8
<b>35г</b>	-29	-8	-59	178	79	180	98	1	70	70	1	180	98	79	178	-59	-29	-8
<b>35д</b>	9	32	60	-177	-79	-179	-97	-13	74	70	0	180	98	78	178	-60	-30	-8
<b>35е</b>	-31	-8	-60	180	72	-174	-113	-124	174	76	3	179	107	-73	-175	59	7	28
<b>35ж</b>	7	31	60	180	-75	-179	116	-116	171	74	3	179	98	78	172	-60	-27	-7
<b>35з</b>	-31	-8	-60	180	75	-178	104	-111	167	77	-6	179	-97	-80	-167	60	6	24
<b>35и</b>	8	31	61	-178	-78	180	-97	-11	75	75	-11	180	-97	-78	-178	61	8	31
<b>35к</b>	-29	-7	-59	179	73	-179	-104	-10	75	71	0	-179	98	78	178	-60	-28	-8
<b>35л</b>	9	31	60	-177	-78	170	-97	-11	75	74	-10	180	-104	73	179	-59	-30	-7
<b>35м</b>	8	31	61	-179	-77	-173	-109	-127	175	74	5	1	90	96	176	-50	1	17
<b>35н</b>	9	31	60	-179	-73	180	105	-1	70	73	-13	180	-97	-78	-178	60	9	32
<b>35о</b>	8	29	60	-177	-77	-174	-108	-123	180	180	-123	-174	-108	-77	-177	60	29	8
<b>35п</b>	8	30	60	-178	-77	-174	-110	-124	72	74	6	180	97	78	178	-60	-30	-8
<b>35р</b>	-31	-9	-61	178	77	100	178	-106	74	78	-8	-97	180	-78	-178	60	8	30
<b>35с</b>	-31	-7	-61	180	75	-178	102	-110	173	79	-8	-1	-91	-95	-177	51	-16	0
<b>35т</b>	-31	-8	-61	180	76	-178	102	-110	172	74	5	1	90	96	176	-51	0	16
<b>35у</b>	8	30	59	-177	-78	178	-99	115	-65	178	-125	-174	-108	-77	-178	60	8	30
<b>35ф</b>	-31	-7	-61	180	76	-178	103	-110	173	79	-7	-1	-90	-97	178	-49	1	17

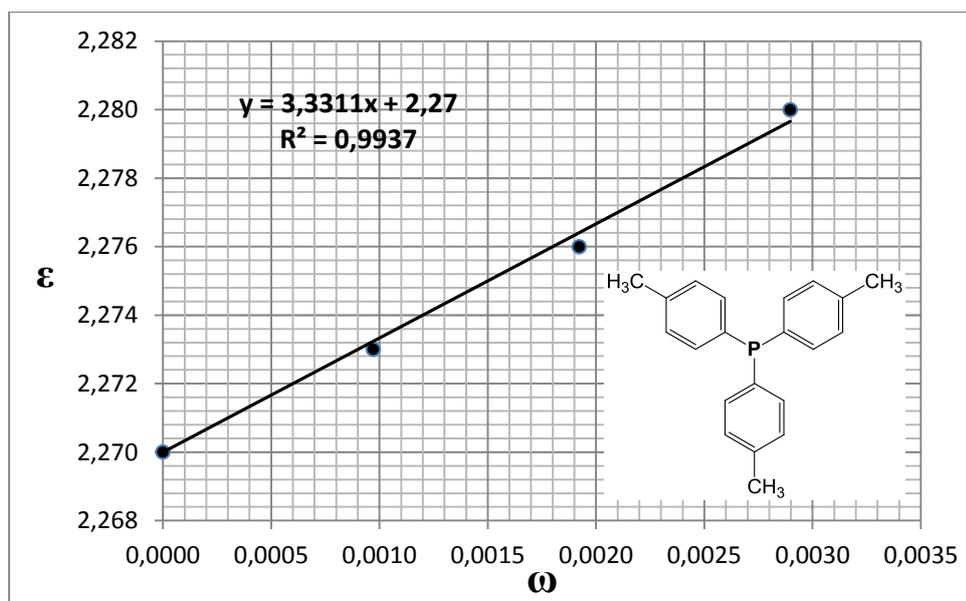


Рисунок П13 – Зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **1** в бензоле

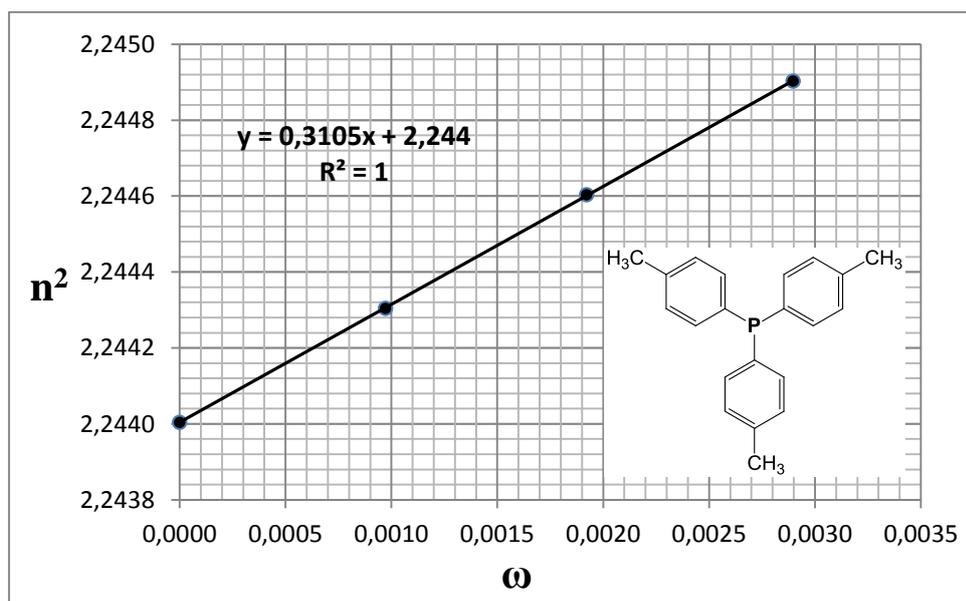


Рисунок П14 – Зависимость квадрата показателя преломления ( $n^2$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **1** в бензоле

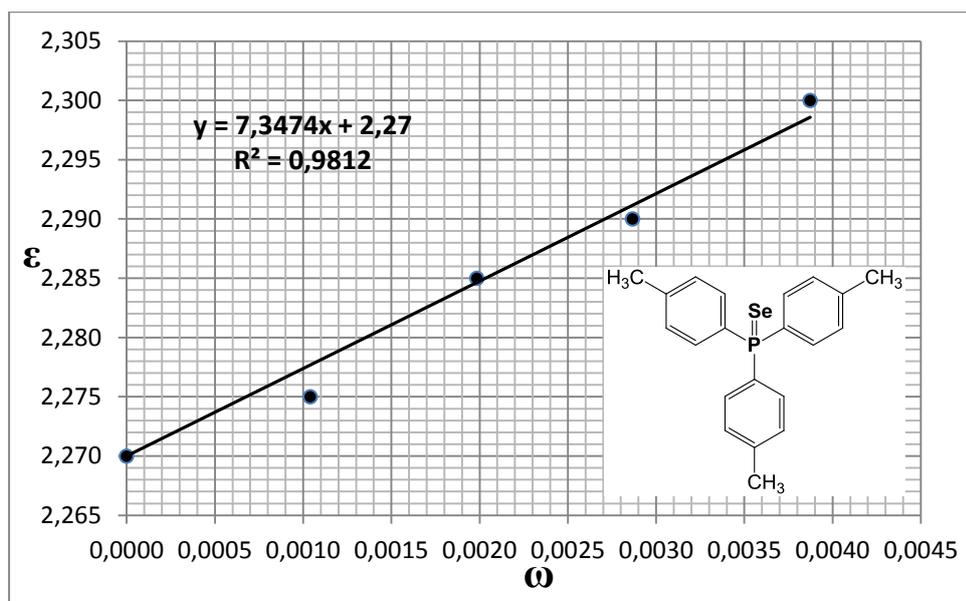


Рисунок П15 – Зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **4** в бензоле

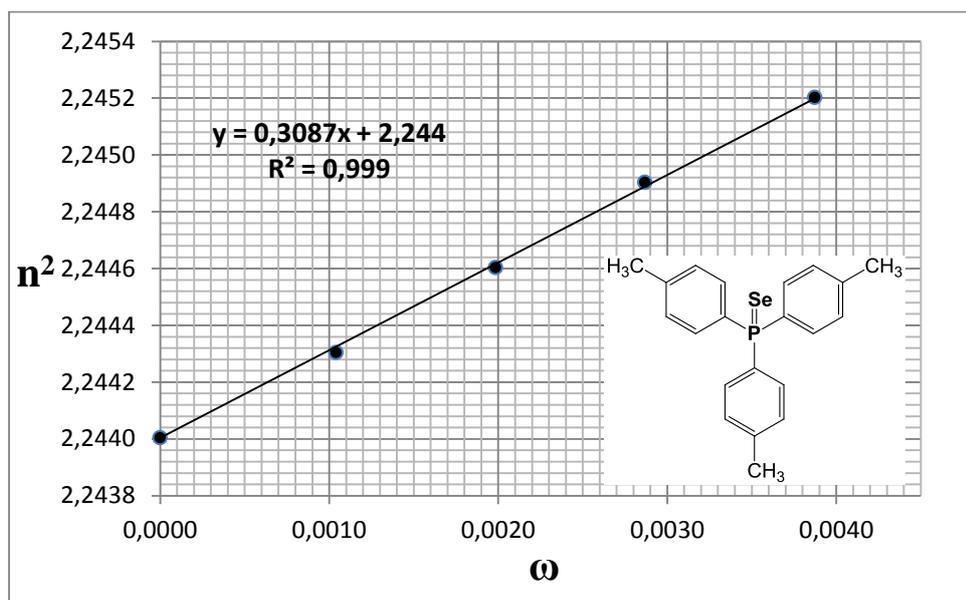


Рисунок П16 – Зависимость квадрата показателя преломления ( $n^2$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **4** в бензоле

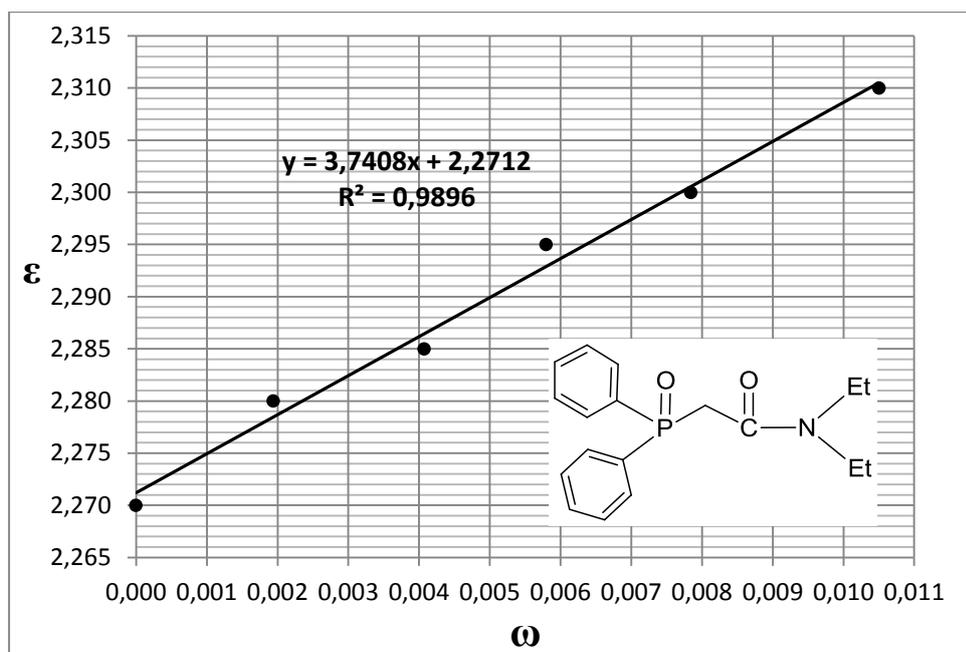


Рисунок П17 – Зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **26** в бензоле

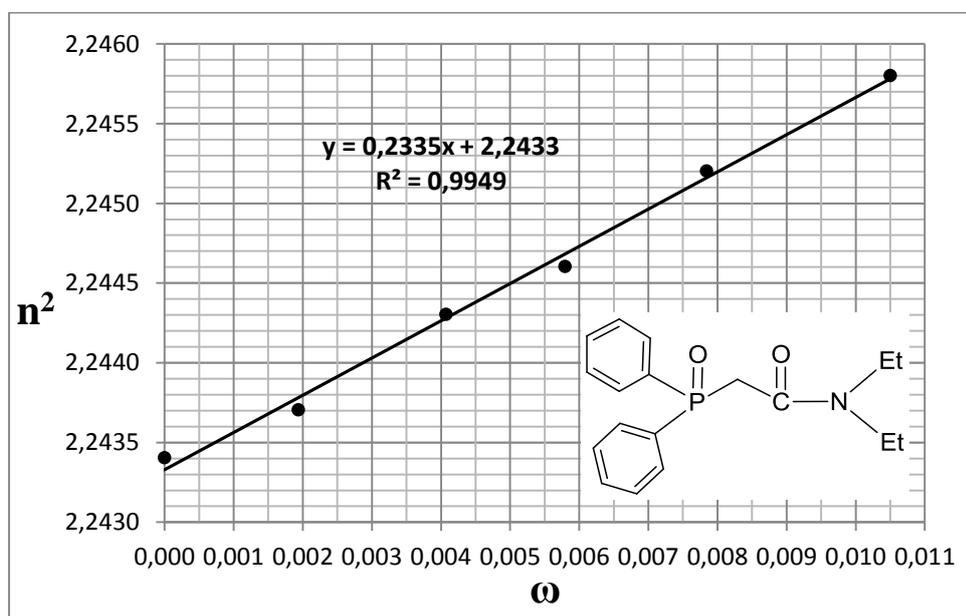


Рисунок П18 – Зависимость квадрата показателя преломления ( $n^2$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **26** в бензоле

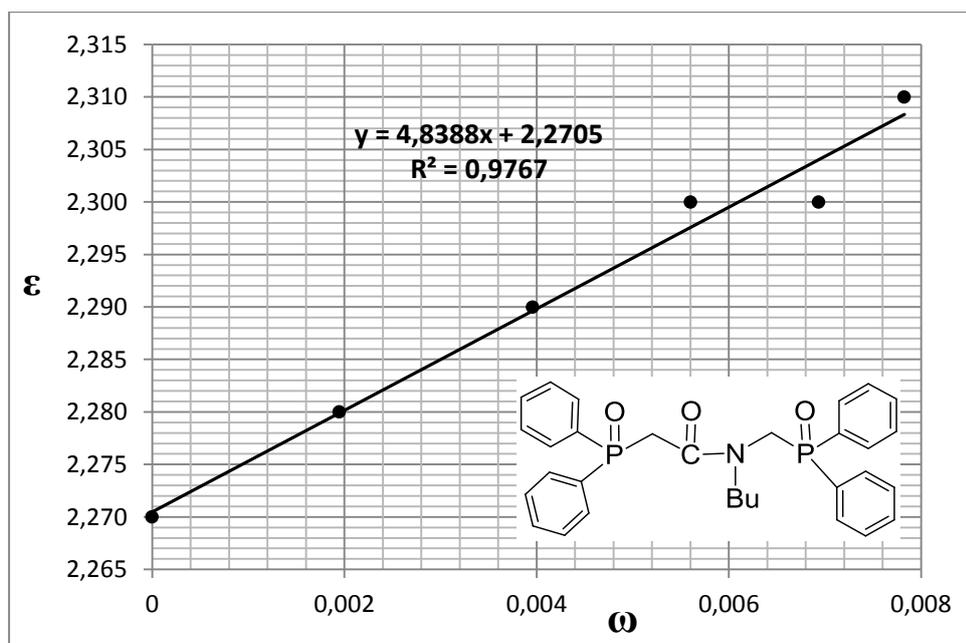


Рисунок П19 – Зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **29** в бензоле

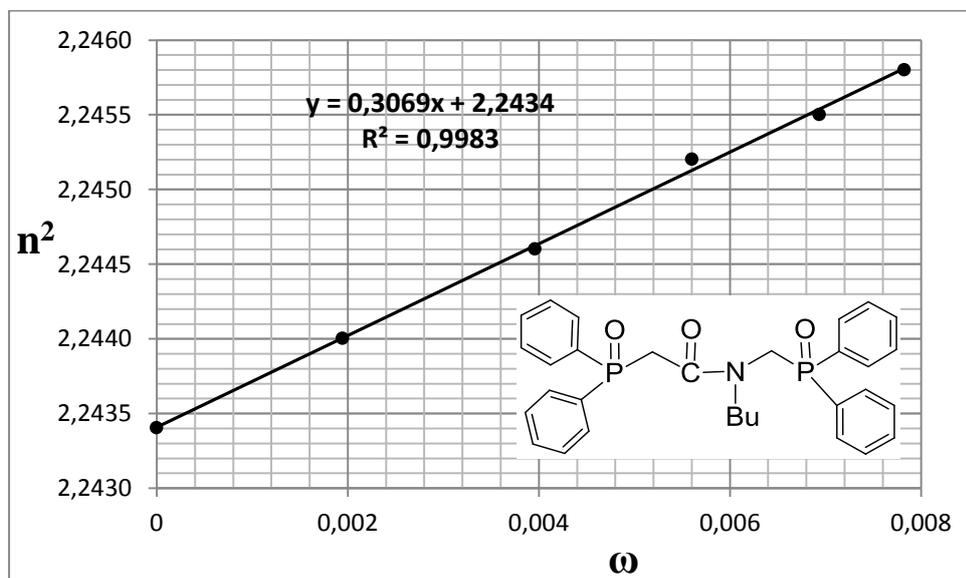


Рисунок П20 – Зависимость квадрата показателя преломления ( $n^2$ ) раствора от массовой доли ( $\omega$ ) соединения **29** в бензоле