

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Казань – 2024

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.

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Артемьев Александр Викторович
главный научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

кандидат химических наук, доцент

Романова Ксения Андреевна

доцент кафедры Физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Казань.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук**, г. Нижний Новгород.

Защита диссертации состоится «13» марта 2024 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном исследовательском центре «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

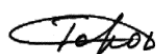
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте www.iopc.ru.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, учёному секретарю диссертационного совета (e-mail: toropchina@iopc.ru).

Автореферат разослан «19» января 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



Торопчина Асия Васильевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 новых данных 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 со многими осями внутреннего вращения в растворе с использованием комплекса дополняющих друг друга физических (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химических методов 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 поставленной цели 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 диаминов дигликолевой кислоты.

2. Экспериментальный и теоретический конформационный анализ триарил(гетарил)-замещённых фосфинов и их халькогенидов, фосфорилированных ацетамидов и диаминов 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 *gosh*-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 *gosh*- 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 *gosh*-ориентацией связи $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ пиридилэтильных заместителей относительно группы $P=X$ ($X =$ НЭП, O, S, Se), зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков и *gosh*-ориентацией пиридных 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 *gosh*- и *транс*-ориентациями заместителей относительно фосфорильной группы, стабилизированные внутримолекулярными водородными контактами.

– **впервые** определена полярность и осуществлен конформационный анализ ряда *N,N*-диалкиламинов дифенилфосфорилуксусной кислоты с этильными, бутильными и октильными заместителями. Установлено их существование в растворе в виде равновесия конформеров с *gosh*-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*-алкиламинов дифенилфосфорилуксусной кислоты. В растворе эти *N,N*-диалкилзамещённые 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 от-

носителем амидной плоскости. Заместители у атома фосфора имеют заторможенную *гош*- или заслоненную *цис*-ориентацию относительно групп P=O, последняя обусловлена наличием внутримолекулярных H-контактов P=O...H-C_{фенил} и p,π-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 комплексобразующую 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 использовались комплекс физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химические расчеты – метод теории функционала плотности DFT B3PW91 с использованием 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, 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, содержащего 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 исследованных 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 лич-

но 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 РФФИ (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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Раздел **введение** содержит обоснование актуальности темы исследования, цель и задачи диссертационной работы, ее научную новизну и теоретическую и практическую значимость. **Первая** глава посвящена изучению полярности и конформационному анализу соединений P(III) и P(IV) с тремя ароматическими заместителями и связями P=X (X = O, S, Se) и установлению механизмов реакций их получения. Во **второй** главе представлены результаты экспериментального и теоретического конформационного анализа фосфорилированных амидов дифенилфосфорилуксусной, дибутилфосфорилуксусной и дигликолевой кислот, а также теоретического исследования механизмов реакций получения фосфорилированных амидов дифенилфосфорилуксусной кислоты. **Третья** глава представляет экспериментальную часть диссертационной работы.

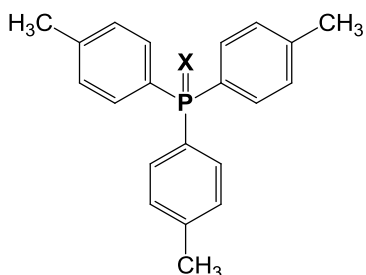
1. Соединения трёх- и четырёхкоординированного фосфора с тремя ароматическими заместителями и связями P=X (X = O, S, Se): конформационный анализ, механизмы реакций получения

1.1. Литературная справка

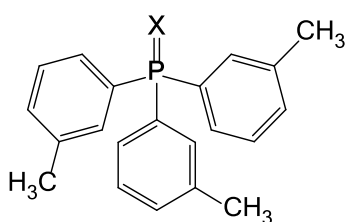
В последнее время возрастает интерес к третичным фосфинам с объемными ароматическими заместителями и их халькогенидам, которые используются для дизайна металлокомплексов, проявляющих разнообразные полезные свойства: каталитическую, биологическую активность, люминесцентные и магнитные свойства. Строение триарил(гетарил)замещенных фосфинов и их халькогенидов в свободном состоянии изучено поверхностно: в литературе преимущественно приводятся данные рентгеноструктурного анализа, для большинства соединений установлена *gosh*-ориентация заместителей относительно связи P=X (X = NЭП, O, S, Se). Информа-

ция о пространственном строении в растворе необходима для установления механизмов реакций с участием этих соединений, а также для определения взаимосвязи с комплексообразующей способностью с целью поиска более эффективных лигандов.

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



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



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

Осуществлён конформационный анализ трис(4-метилфенил)фосфина **1**, трис(4-метилфенил)фосфиноксида **2**, трис(4-метилфенил)фосфинсульфида **3**, трис(4-метилфенил)фосфинселенида **4**, трис(3-метилфенил)фосфина **5**, трис(3-метилфенил)фосфиноксида **6**, трис(3-метилфенил)фосфинсульфида **7** и трис(3-метилфенил)фосфинселенида **8** методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p).

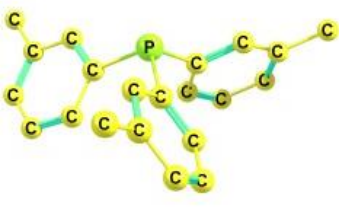
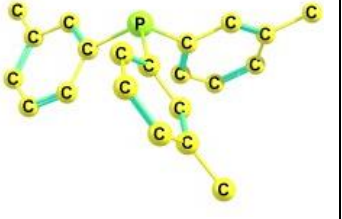
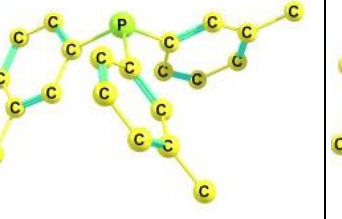
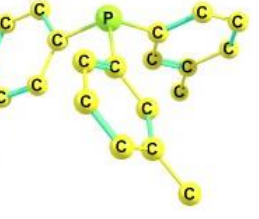
Сопоставление экспериментальных и вычисленных по аддитивной схеме значений полярности с результатами теоретических расчетов свидетельствует, что трис(4-метилфенил)фосфин **1** и его халькогениды **2-4** существуют в растворе в виде одного симметричного конформера, имеющего форму тригональной пирамиды (табл. 1), в конформерах **1a-4a** 4-метилфенильные заместители расположены подобно *пропеллеру* и *гош,гош,гош*-ориентированы относительно связи P=X (X = НЭП, O, S, Se).

Таблица 1 – Предпочтительные конформеры **1-4** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p), атомы водорода опущены

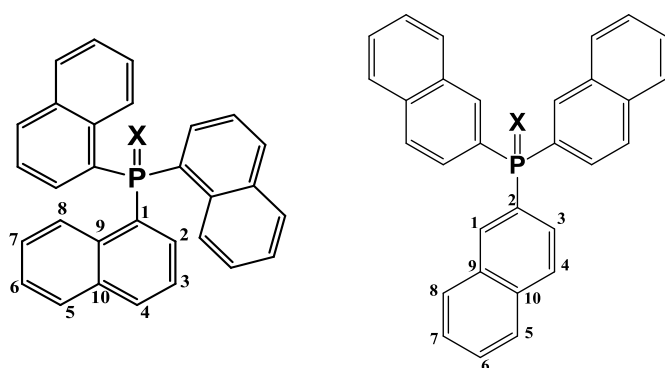
1a	2a	3a	4a
$\mu_{\text{эксп}} = 2.89$ Д (бензол) $\mu_{\text{теор}} = 1.81$ Д $\mu_{\text{выч}} = 1.90$ Д	$\mu_{\text{эксп}} = 4.47$ Д (диоксан) $\mu_{\text{теор}} = 4.57$ Д $\mu_{\text{выч}} = 4.62$ Д	$\mu_{\text{эксп}} = 5.49$ Д (бензол) $\mu_{\text{теор}} = 5.40$ Д $\mu_{\text{выч}} = 5.02$ Д	$\mu_{\text{эксп}} = 5.61$ Д (диоксан) $\mu_{\text{теор}} = 5.60$ Д $\mu_{\text{выч}} = 5.03$ Д

Экспериментальные дипольные моменты трис(3-метилфенил)фосфина **5** и его халькогенидов **6-8** в бензоле составляют 1.45 Д, 4.50 Д, 5.35 Д и 5.48 Д соответственно. Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов показало, что соединения **5-8** в растворе существуют в виде конформационного равновесия четырёх форм (табл. 2), в которых заместители *гош* ориентированы относительно связи P=X (X = НЭП, O, S, Se). 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 различного расположения метильных радикалов относительно группы P=X.

Таблица 2 – Предпочтительные конформеры **5** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p), атомы водорода опущены

5a	5б	5в	5г
			
$\Delta E = 0.0$ кДж/моль $\Delta G = 0.0$ кДж/моль $\mu_{\text{теор}} = 1.00$ Д $\mu_{\text{выч}} = 0.86$ Д $n = 38.6\%$	$\Delta E = 0.1$ кДж/моль $\Delta G = 0.3$ кДж/моль $\mu_{\text{теор}} = 1.54$ Д $\mu_{\text{выч}} = 1.49$ Д $n = 34.3\%$	$\Delta E = 0.1$ кДж/моль $\Delta G = 2.0$ кДж/моль $\mu_{\text{теор}} = 1.97$ Д $\mu_{\text{выч}} = 1.90$ Д $n = 17.1\%$	$\Delta E = 0.2$ кДж/моль $\Delta G = 3.3$ кДж/моль $\mu_{\text{теор}} = 2.31$ Д $\mu_{\text{выч}} = 2.24$ Д $n = 10.0\%$

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



X = НЭП **9**, O **10**, S **11**, Se **12** X = НЭП **13**, O **14**, S **15**, Se **16**

методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p).

В растворе три(1-нафтил)фосфин **9** существует в виде единственного конформера с *гош,гош,гош*-ориентированными заместителями относительно НЭП атома фосфора, а его фосфинхалькогениды **10-12** – в виде равновесия двух конформеров, имеющих *гош*- или *транс*-ориентацию заместителей у атома фосфора относительно группы P=X (X = O, S, Se) (табл. 3, рис. 1). В молекулах соединений **10-12** возможны слабые внутримолекулярные взаимодействия между атомом водорода каждого нафтильного заместителя и атомом O, S или Se.

Экспериментальные дипольные моменты три(2-нафтил)фосфина **13** и его халькогенидов **14-16** в бензоле составляют 1.23 Д, 4.86 Д, 4.05 Д и 5.48 Д соответственно. При сравнении ИК спектров фосфинсульфида **15** в твёрдом состоянии и в растворе были обнаружены признаки конформационного равновесия: в растворе увеличилось количество сигналов в области неплоских деформационных

Определена полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ 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** методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p), некоторые атомы водорода опущены

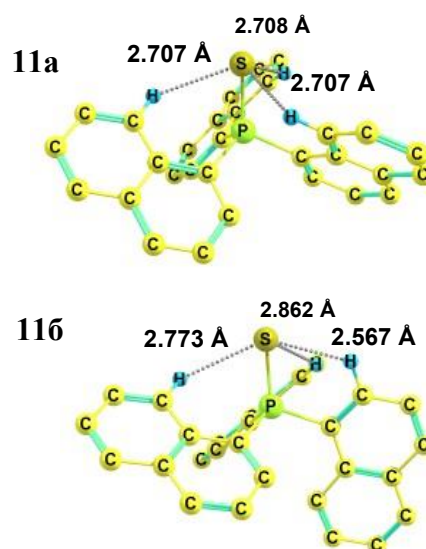


Рисунок 1 – Структуры предпочтительных конформеров **11** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p), некоторые атомы водорода опущены

колебаний связей С–Н (рис. 2). В растворе для соединений **13-16** реализуется равновесие четырёх конформеров (табл. 4), нафтильные заместители в которых *gosh*- или *цис*-ориентированы по отношению к связи Р=Х (Х = НЭП, О, S, Se). В молекулах **15** и **16** возможно возникновение внутримолекулярных контактов между атомами водорода заместителей и атомом серы или селена.

Таблица 3 – Относительные энергии, теоретические, вычисленные и экспериментальные дипольные моменты, предпочтительных конформеров **9-12**

Конформер	ΔE , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$, Д	$\mu_{\text{выч}}$, Д	$\mu_{\text{эксп}}$, Д
9a	0.0	0.0	1.06	1.34	1.56 Ч*
10a	0.0	0.0	3.56	4.28	4.47 Д*
10б	7.3	8.8	3.86	4.06	
11a	0.0	0.0	4.23	4.63	5.08 Б*
11б	1.5	2.7	4.61	4.46	
12a	0.0	0.0	4.40	4.66	4.58 Б*
12б	0.4	1.1	4.81	4.51	

*Ч – четырёххлористый углерод, Д – 1,4-диоксан, Б – бензол

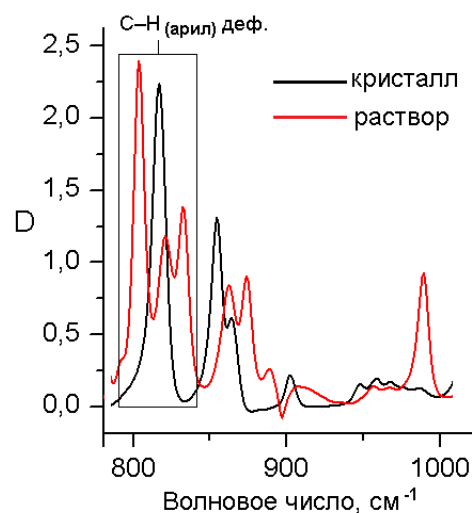


Рисунок 2 – ИК спектры соединения **15** в растворе CH_2Cl_2 и в кристалле

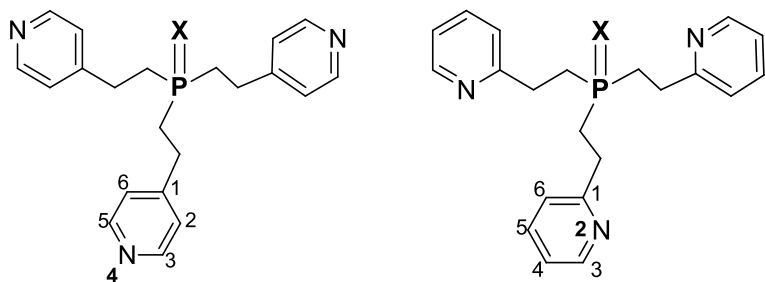
Таблица 4 – Предпочтительные конформеры **14** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p), атомы водорода опущены

14a	14б	14в	14г
$\Delta E = 0.0$ кДж/моль $\Delta G = 0.0$ кДж/моль $\mu_{\text{теор}} = 4.87$ Д $\mu_{\text{выч}} = 4.05$ Д	$\Delta E = 0.2$ кДж/моль $\Delta G = 1.2$ кДж/моль $\mu_{\text{теор}} = 4.48$ Д $\mu_{\text{выч}} = 4.09$ Д	$\Delta E = 0.6$ кДж/моль $\Delta G = 1.9$ кДж/моль $\mu_{\text{теор}} = 4.07$ Д $\mu_{\text{выч}} = 4.12$ Д	$\Delta E = 2.1$ кДж/моль $\Delta G = 3.7$ кДж/моль $\mu_{\text{теор}} = 3.67$ Д $\mu_{\text{выч}} = 4.14$ Д

Положение замещения нафтильных радикалов у атома фосфора влияет на конформационное поведение: в растворе для 2-нафтилпроизводных реализуется большее количество конформеров по сравнению с 1-нафтилпроизводными в связи с относительно меньшей свободой вращения 1-нафтильных заместителей.

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

Исследованы полярность и строение 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]фосфин-



X = НЭП **17**, O **18**, S **19**, Se **20** X = НЭП **21**, O **22**, S **23**, Se **24**

сульфида **23** и трис[2-(2-пиридил)этил]фосфинселенида **24** в растворе методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT V3PW91/6-311++G(df,p) с использованием CPCM модели.

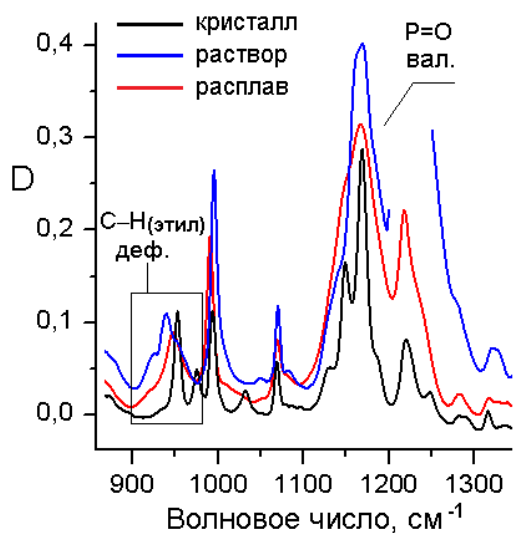


Рисунок 3 – ИК спектры соединения **18** в кристалле, в растворе в CHCl_3 и в расплавленном состоянии

Экспериментальные дипольные моменты соединений **17-20** в хлороформе составляют 4.35 Д, 2.97 Д, 4.77 Д и 3.38 Д соответственно. В ИК спектрах фосфиноксида **18** в разных агрегатных состояниях наблюдается изменение количества полос поглощения в области деформационных колебаний С–Н связей в этиленовых мостиках (рис. 3). Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов показало, что соединения **17-20** существуют в растворе в виде конформационного равновесия нескольких форм (рис. 4) с преобладанием симметричных конформеров **17a-20a**, имеющих *gou*-ориентацию связей $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--C}_{\text{sp}^3}$ относительно группы $\text{P}=\text{X}$ (X = НЭП, O, S, Se), зигзагообразную конфигурацию этиленовых мостиков и *gou*-ориентацию пиридинных колец относительно мостиков (конформация *A*, схема 1).

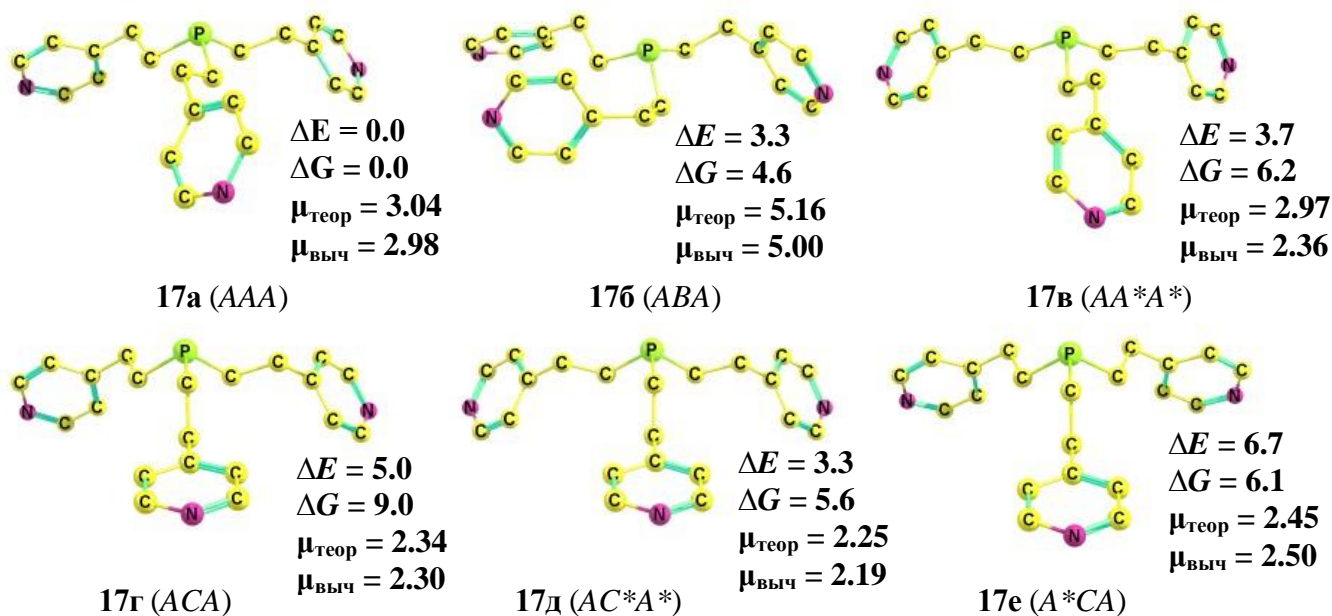


Рисунок 4 – Предпочтительные конформеры **17** по данным V3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM (атомы водорода опущены), их относительные энергии (кДж/моль), теоретические и вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты (Д) *зеркальная конформация заместителя

К увеличению энергии остальных конформеров приводят изменение конфигурации

этиленового мостика на клешневидную (*B*, схема 1) и *транс*-ориентация связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ относительно группы $P=X$ (*C*, схема 1).

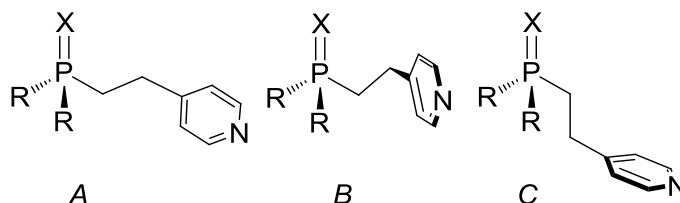


Схема 1 – Конформации заместителей в 17-20.

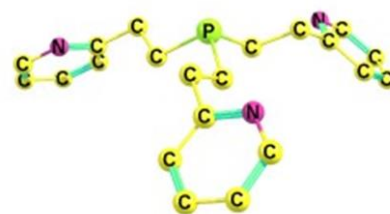
R = 2-(4-пиридил)этил

Изменение положения атома азота в пиридинном кольце с четвертого на второе приводит к асимметрии 2-(2-пиридил)-этильных заместителей в молекулах 21-24

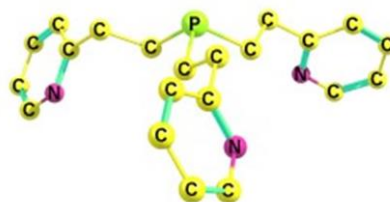
и, соответственно, увеличению числа предпочтительных конформеров: 21 – до семнадцати, 22 и 23 – до одиннадцати, 24 – до двенадцати. В табл. 5 приведены данные для двух конформеров соединений 21, 23 и 24 с наибольшим процентным содержанием. Наиболее выгодны конформеры с *гош*-ориентацией связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ относительно группы $P=X$ ($X = \text{НЭП, O, S, Se}$), зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков и *гош*-ориентацией пиридинных колец относительно мостиков (конформации заместителей *D, E* схема 2). Клешневидная конфигурация этиленовых мостиков (*F, H* схема 2) и *транс*-ориентация связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ относительно группы $P=X$ (*G*, схема 2) приводят к увеличению энергии конформеров.

Таблица 5 – Экспериментальные дипольные моменты, относительные энергии, теоретические дипольные моменты и содержание предпочтительных конформеров 21, 23, 24 по данным В3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM

Соединение	$\mu_{\text{эксп}}$, Д	Конформер	ΔE , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$, Д	n, %
21	3.29 Д 6.42 X	21a <i>DDD</i>	0.0 Д* 0.0 X	0.0 Д 0.0 X	5.70 Д 6.69 X	24.6 19.3
		21б <i>EEE</i>	0.8 Д 0.6 X	0.8 Д 0.2 X	1.31 Д 1.54 X	17.8 17.6
23	5.74 X	23а <i>EEE</i>	0.0 X	0.0 X	2.03 X	39.3
		23в <i>E*GE</i>	1.6 X	2.9 X	5.53 X	12.0
24	4.00 Ч 5.63 X	24а <i>EEE</i>	0.0 Ч 0.0 X	0.0 Ч 0.0 X	2.21 Ч 2.52 X	47.1 34.5
		24е <i>DDD</i>	4.1 Ч 2.4 X	4.2 Ч 3.5 X	8.59 Ч 10.87 X	8.6 8.3



21а (*DDD*)



21б (*EEE*)

Рисунок 5 – Предпочтительные конформеры 21а и 21б

*X – хлороформ, Д – 1,4-диоксан, Ч – четырёххлористый углерод

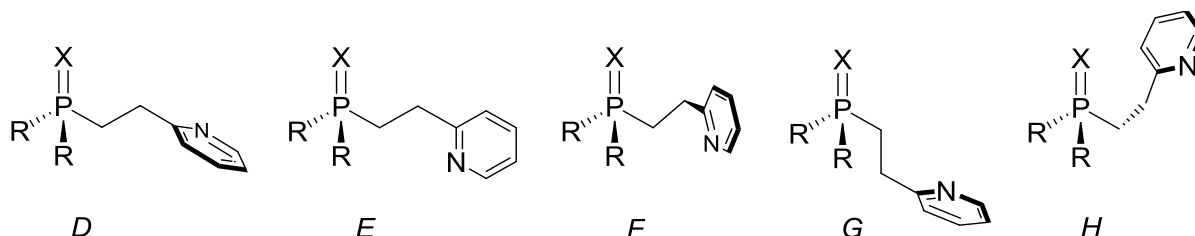


Схема 2 – Конформации заместителей в 21-24. R = 2-(2-пиридил)этил

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

Проведено теоретическое исследование реакции получения трис(4-метилфенил)фосфина 1 из 1-метил-4-фторбензола и красного фосфора в сверхосновной среде с использованием мето-

да DFT B3PW91/TZVP с целью уточнения и обоснования известных на данный момент предположения о механизме данного процесса. Установлено, 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 (схема 3). Все три стадии эндотермические, однако каждое следующее переходное состояние характеризуется более низким энергетическим барьером, что согласуется с экспериментальными данными об образовании исключительно триарилзамещённых фосфинов.

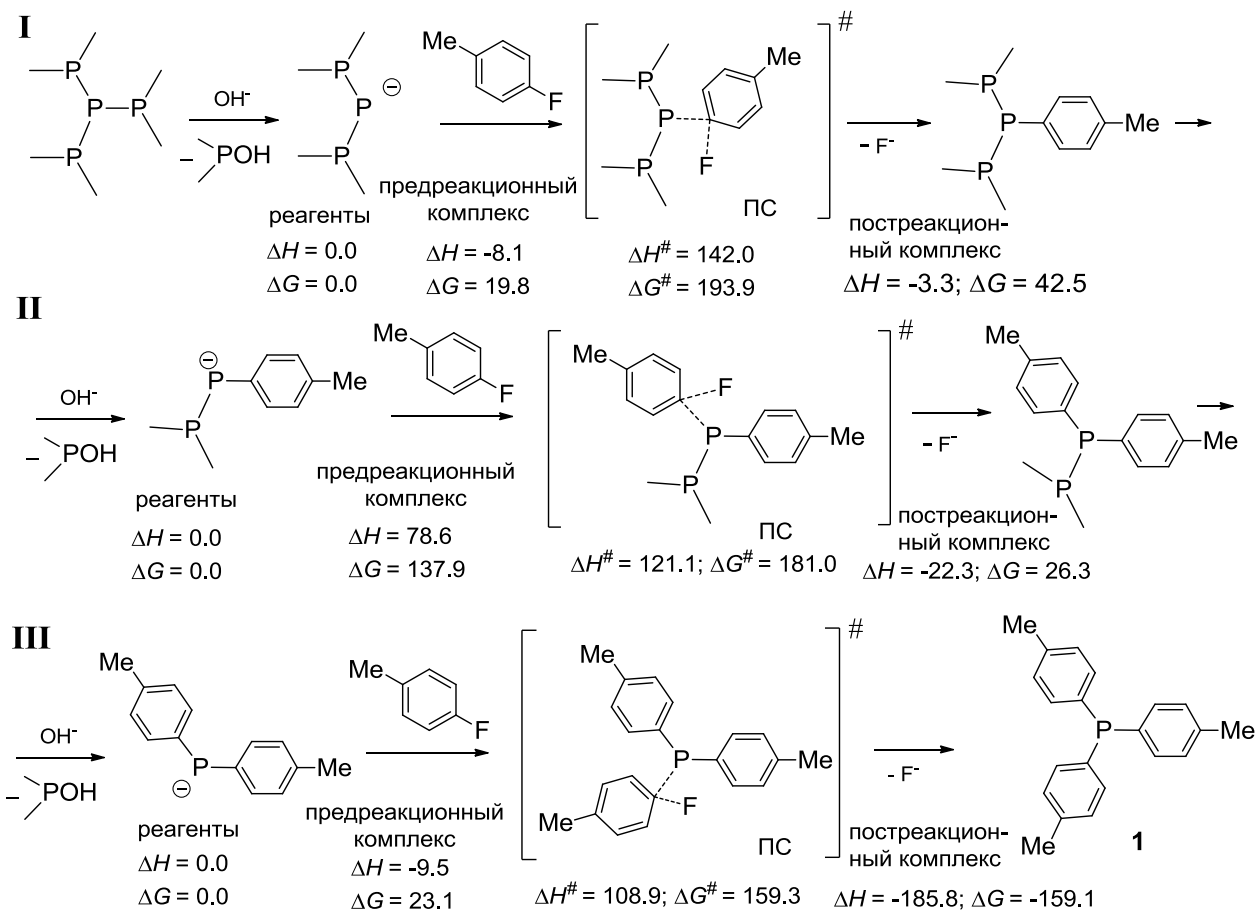


Схема 3 – Стадии синтеза трис(4-метилфенил)фосфина по данным DFT B3PW91/TZVP, энергии даны в кДж/моль

2. Конформационный анализ и механизмы реакций получения фосфорилсодержащих амидов

2.1. Литературная справка

Производные карбамоилметилфосфиноксидов (КМФО) и диамидов дигликолевой кислоты (ДГА) известны как эффективные экстрагенты редкоземельных элементов и актиноидов из растворов минеральных кислот и используются в промышленных процессах переработки радиоактивных отходов. Строение КМФО и ДГА в свободном состоянии изучено в малой степени: в литературе преимущественно приводятся данные рентгеноструктурного анализа для простейших представителей и их комплексов. Для таких КМФО наблюдаются общие геометрические характеристики: плоский амидный фрагмент, *цис*-ориентация фенильных заместителей относительно фосфорильной группы и *гош*-ориентация метиленового мостика относительно группы P=O. Данные о пространственном строении в растворе могут использоваться для установления реакционной и комплексообразующей способности производных КМФО и ДГА.

2.2. Полярность и строение *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты

Определена полярность и исследовано строение *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты **25** в растворе методами дипольных моментов и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p), включая CPCM модель. Экспериментальный дипольный момент ацетамида **25** впервые определён в бензоле и составляет 3.39 Д. Сопоставление полученных результатов позволяет заключить, что в растворе соединение **25** существует в виде конформационного равновесия нескольких форм с заторможенными *гош*- и *транс*-ориентациями заместителей у атома фосфора относительно связи P=O (рис. 6). В некоторых предпочтительных конформерах возможно образование внутримолекулярных водородных контактов между атомами водорода бутильных радикалов амидной части молекулы и атомом кислорода группы P=O.

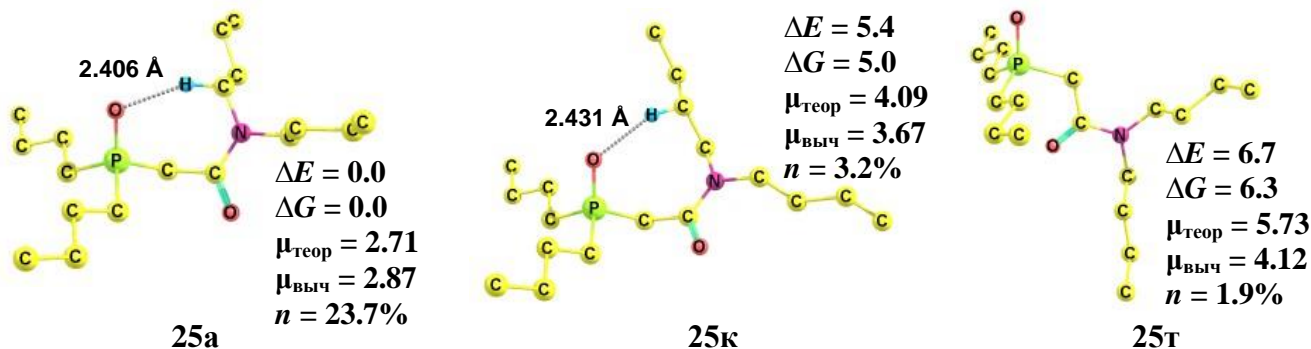
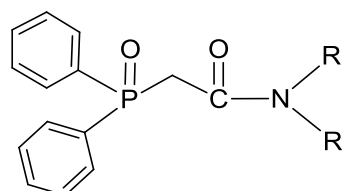


Рисунок 6 – Некоторые предпочтительные конформеры **25** по данным B3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM (некоторые атомы Н опущены), их относительные энергии (кДж/моль), теоретические и вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты (Д) и процентное содержание

2.3. Полярность и строение *N,N*-диалкиламинов дифенилфосфорилуксусной кислоты



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

Определена полярность и осуществлен конформационный анализ *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)+CPCM.

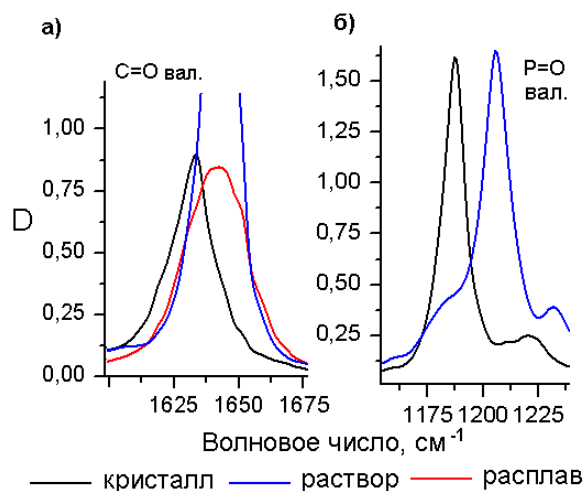
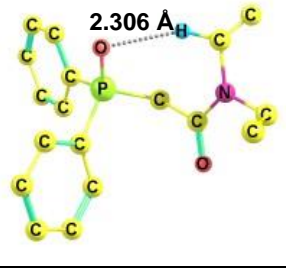
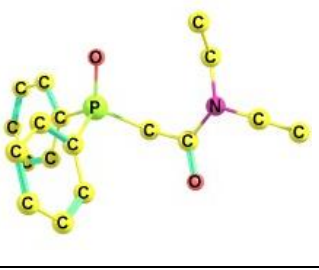
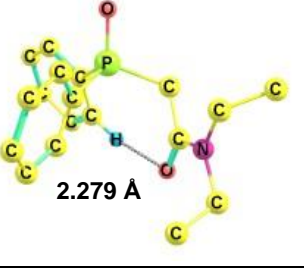
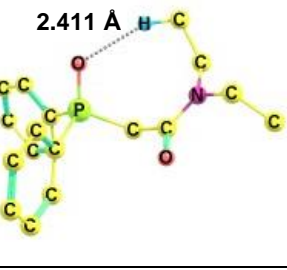


Рисунок 7 – ИК спектры соединений в кристалле, расплаве и в растворе в бензоле: а) **26**, б) **27**

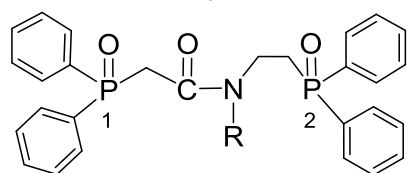
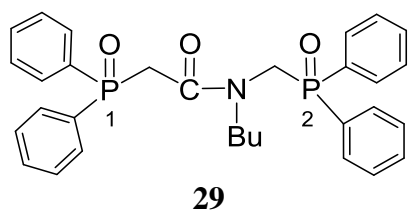
Экспериментальные дипольные моменты соединений **26-28** определены впервые в растворах бензола: **26** 3.17 Д, **27** 2.98 Д, **28** 2.69 Д и тетрахлорметана: **26** 2.64 Д и **27** 2.96 Д. В ИК спектрах (рис. 7) при переходе от твёрдого образца к жидкому наблюдается смещение сигналов группы C=O для **26** или группы P=O для **27** и **28**, в жидком состоянии полосы колебаний являются составными. Сопоставление экспериментальных данных (полярность, ИК спектроскопия) и результатов квантово-химических расчётов (табл. 6) позволяет сделать вывод, что соединения **26-28** существуют в растворе в виде конформационного

равновесия с преобладанием форм с *синклиальным* расположением связи $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ относительно фосфорильной группы и *антиклиальным* расположением карбонильной группы и связи $P-C_{sp^3}$.

Таблица 6 – Некоторые предпочтительные конформеры **26** по данным ВЗРW91/6-311++G(df,p)+CPCM, некоторые атомы водорода опущены

26а	26в	26д	26е
			
$\Delta E = 0.0$ кДж/моль $\Delta G = 0.0$ кДж/моль $\mu_{теор} = 2.20$ Д $\mu_{выч} = 1.99$ Д $n = 64.8$ %	$\Delta E = 6.4$ кДж/моль $\Delta G = 7.4$ кДж/моль $\mu_{теор} = 1.56$ Д $\mu_{выч} = 1.78$ Д $n = 3.4$ %	$\Delta E = 5.6$ кДж/моль $\Delta G = 7.3$ кДж/моль $\mu_{теор} = 4.25$ Д $\mu_{выч} = 2.69$ Д $n = 3.4$ %	$\Delta E = 7.6$ кДж/моль $\Delta G = 5.7$ кДж/моль $\mu_{теор} = 4.02$ Д $\mu_{выч} = 4.00$ Д $n = 6.6$ %

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



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

Определена полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ *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 ВЗРW91/6-311++G(df,p)+CPCM.

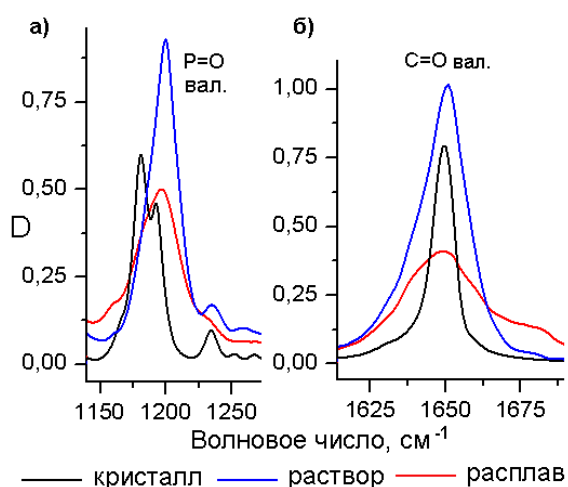


Рисунок 8 – ИК спектры **29** в кристалле, расплаве и в растворе в бензоле: а) P=O группа, б) C=O группа

Ранее неизвестные дипольные моменты соединений **29-32** в бензоле составляют 4.67 Д, 5.15 Д, 4.90 Д и 4.77 Д соответственно. В ИК спектрах жидких образцов **29** по сравнению с кристаллом наблюдается изменение формы и сдвиг полосы, соответствующей валентным колебаниям фосфорильной группы (рис. 8), в спектрах в растворе и в расплаве характеристические полосы колебаний групп P=O и C=O уширенные, составные. Фосфорилированный ацетамид **29** в растворе существует в виде конформационного равновесия с примерно равным содержанием полярных конформеров **29а**, **29в-29д** и менее полярного конформера **29б** (рис. 9). Предпочтительные конформеры **29а-29д** образуют две группы: с *Z*- или *E*-конфигурацией C=O

и Вu заместителей относительно связи C_{sp2}-N в плоском амидном фрагменте, фосфорилсодержащие заместители имеют *син*- или *анти*-ориентацию относительно амидной плоскости. Все конформеры дополнительно стабилизированы внутримолекулярными водородными контактами.

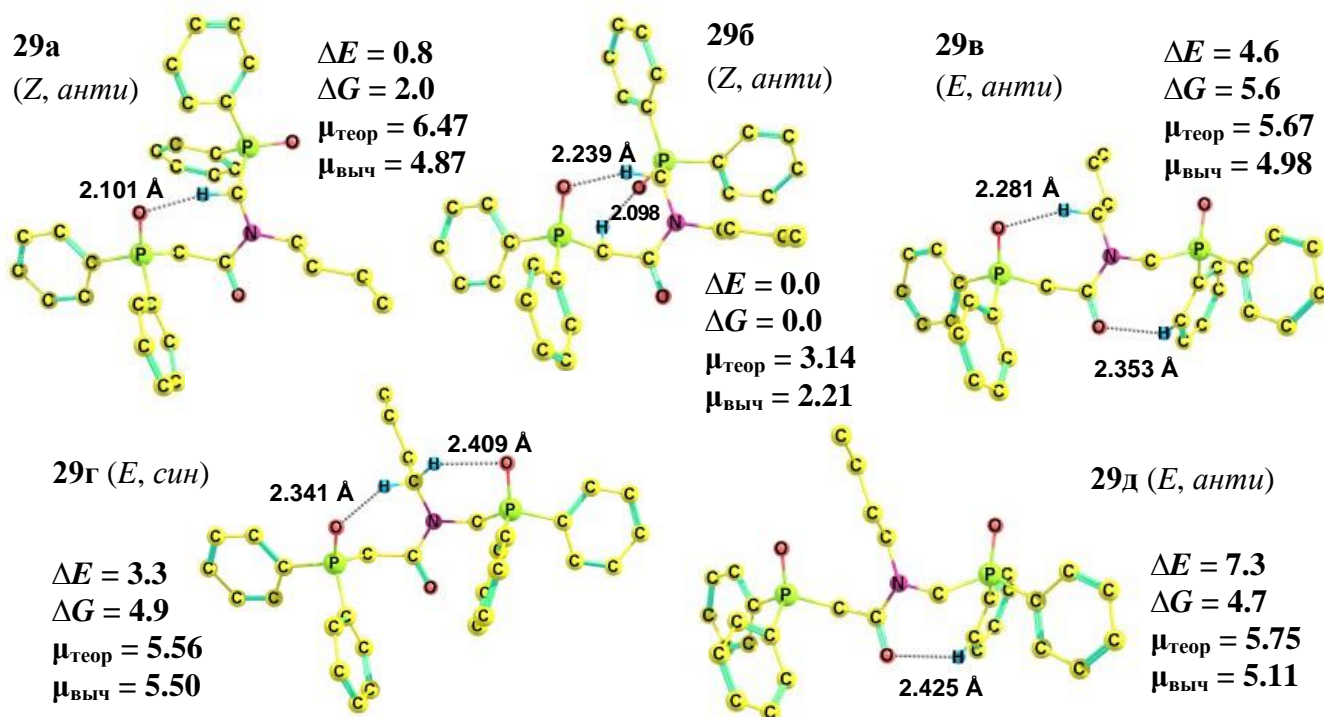


Рисунок 9 – Предпочтительные конформеры **29** по данным ВЗРW91/6-311++G(df,p)+СРСМ (некоторые атомы водорода опущены), их относительные энергии (кДж/моль), теоретические и вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты (Д)

Анализ экспериментальных данных и результатов расчётов свидетельствует, что в растворе соединения **30-32** существуют в виде двух групп конформеров: в первой карбонильный и алкильный заместители имеют *Z*-конфигурацию относительно связи C_{sp2}-N, тогда как во второй они имеют *E*-конфигурацию; в большинстве конформеров фосфорилсодержащие фрагменты расположены *син* относительно амидной плоскости (рис. 10).

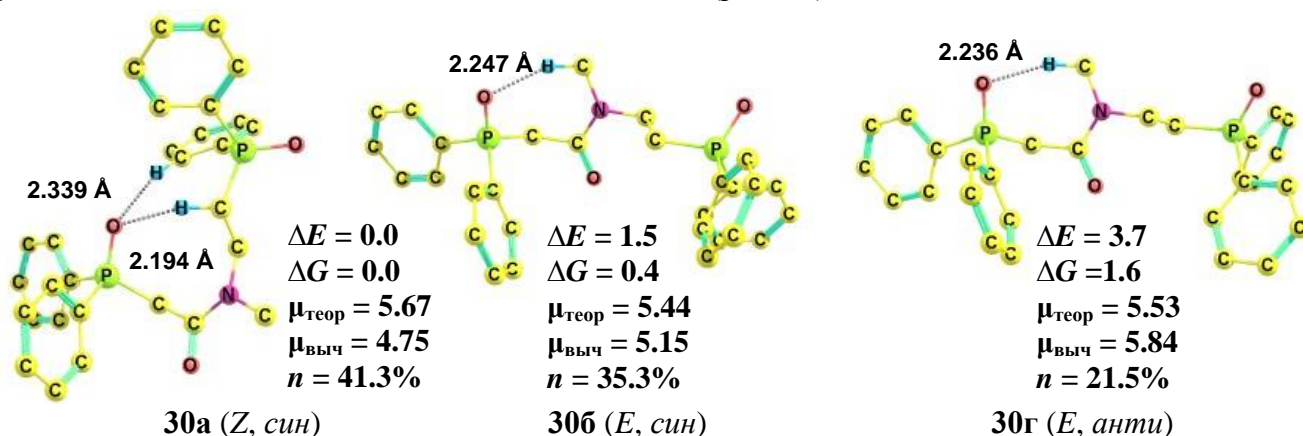


Рисунок 10 – Предпочтительные конформеры **30а**, **30б** и **30г** по данным ВЗРW91/6-311++G(df,p) (некоторые атомы водорода опущены), их относительные энергии (кДж/моль), теоретические и вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты (Д) и процентное содержание

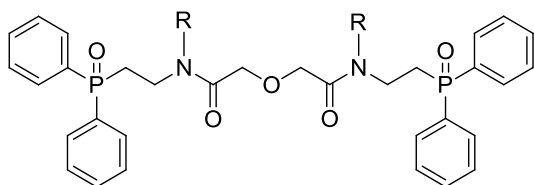
Согласно теоретическим расчётам в конформерах **30а**, **31а** и **31г**, **32а** и **32г** группа P1=O1 и один из фенильных заместителей при атоме P1 имеют заслонённую *цис*-ориентацию; их копланарное

расположение способствует возникновению p,π -сопряжения в молекулах и дополнительно стабилизирует эти конформеры (рис. 11).

Сопоставление результатов для ацетамидов **29-32** позволяет заключить, что изменение длины алкиленового мостика при фосфорильной группе на одно метиленовое звено, а также удлинение алкильного заместителя у атома азота не приводят к значительному изменению числа энергетически предпочтительных конформеров, более того, они имеют подобное строение. Однако, для **29** преобладают конформеры с *Z*-конфигурацией

карбонильной и алкильной групп относительно связи $C_{sp^2}-N$ и *анти*-расположением дифенилфосфорильных фрагментов относительно амидной плоскости, а для **30-32** преобладают конформеры с *E*-конфигурацией, а дифенилфосфорильные фрагменты расположены *син*. Дополнительная стабилизация предпочтительных конформеров **29-32** обеспечивается различными внутримолекулярными Н-контактами, кроме того, стерические факторы – 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



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

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 диполь-

ных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p).

Экспериментальные дипольные моменты соединений **33-35** впервые определены в растворе бензола и составляют 5.20 Д, 5.01 Д и 5.04 Д соответственно. Установлено, что в растворе амид **33** существует в виде равновесия двух групп конформеров: к первой относятся симметричные конформеры с практически перпендикулярным взаимным расположением амидных плоскостей и *гош* расположением обеих карбонильных групп относительно эфирного фрагмента (например, **33а**, рис. 12). Вторая группа образована несимметричными конформерами, в которых эфирный атом кислорода копланарен одной из амидных плоскостей, а вторая карбонильная группа *гош*-ориентирована относительно эфирного фрагмента (например, **33л**, рис. 12). Амиды **34** и **35** существуют в растворе в виде двух групп конформеров, в которых эфирный атом кислорода копланарен обоим амидным плоскостям (например, **34г**, рис. 12) или одной из них, при

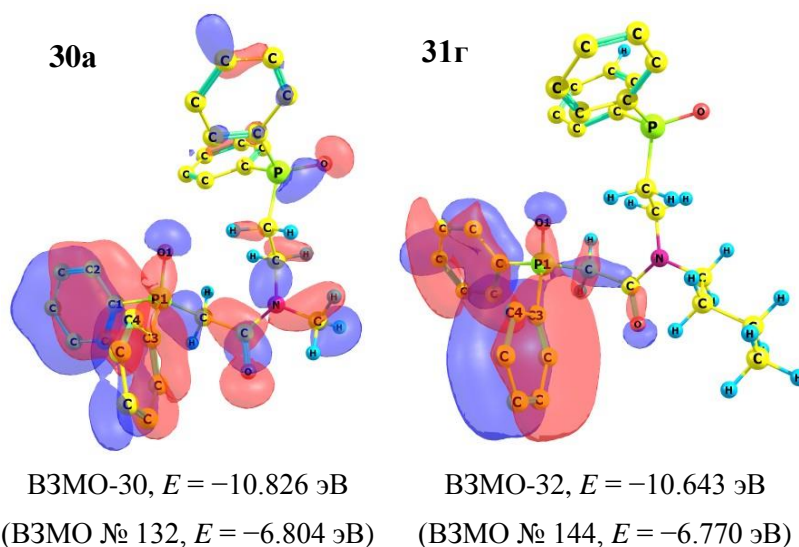


Рисунок 11 – Визуализация молекулярных орбиталей № 102 для **30а**, № 112 для **31г**. Положительные и отрицательные значения волновой функции показаны синими и красными областями соответственно.

этом вторая карбонильная группа *гош*-ориентирована относительно эфирного фрагмента.

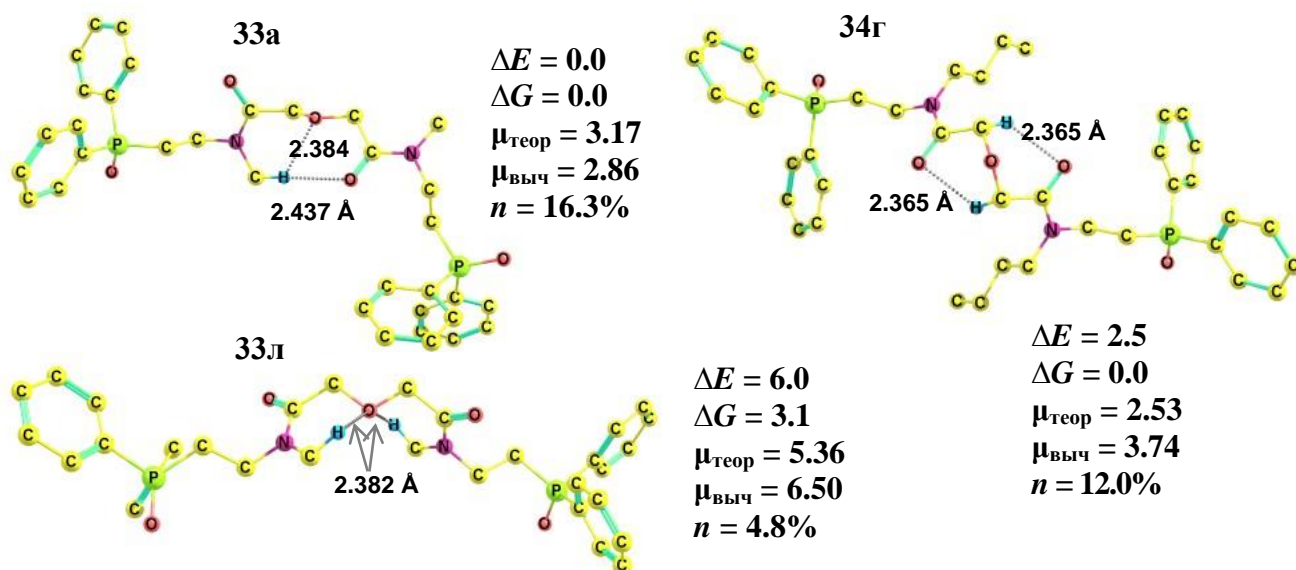


Рисунок 12 – Предпочтительные конформеры **33а**, **33л** и **34г** по данным DFT (некоторые атомы водорода опущены), их относительные энергии (кДж/моль), теоретические и вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты (Д) и процентное содержание

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

Осуществлено 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). Первый способ синтеза заключается в превращении дифенилфосфорилуксусной кислоты **36** в хлорангидрид **37** реакцией с трихлоридом фосфора при комнатной температуре **I** с последующим взаимодействием полученного **37** с фосфорилсодержащим амином **II** (схема 4, величины энергий даны в кДж/моль). Установлено, что лимитирующий этап – взаимодействие **36** с PCl_3 – 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 **37** с фосфорилсодержащим амином протекает в одну элементарную стадию с энергией активации 46.8 кДж/моль.

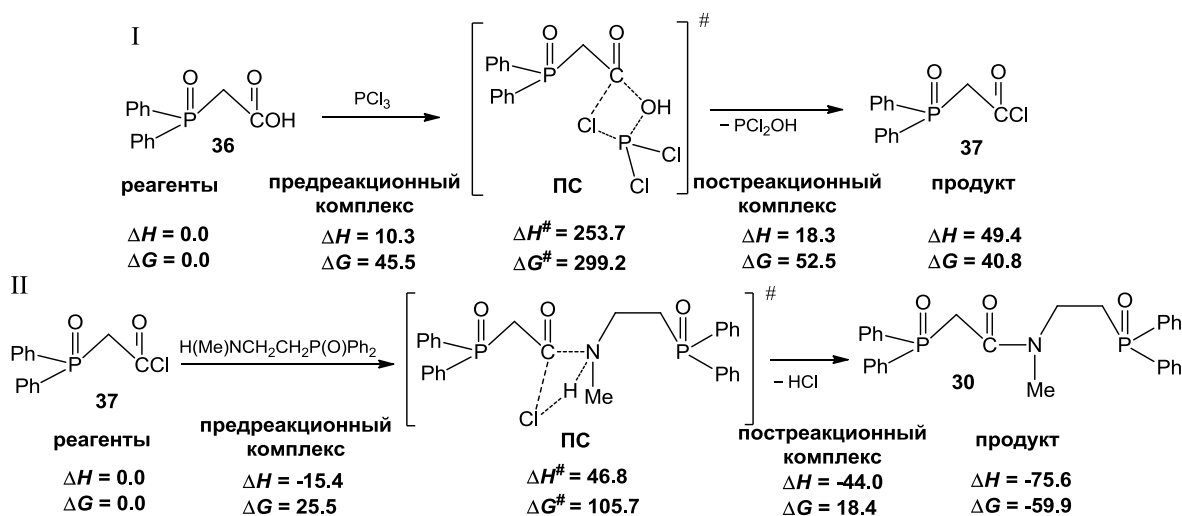


Схема 4 – Получение **30** первым способом по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

Второй способ получения фосфорилированного ацетамида **30** представляет собой прямое амидирование **36** триамидофосфитом, полученным из фосфорилированного амина и PCl_3 (схема 5). Согласно теоретическим расчетам первый этап реакции (**Ia-c**) – 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 (**IIa-c**) – взаимодействие триамидофосфита и **36** – 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. Эти элементарные стадии протекают с экзотермическим эффектом.

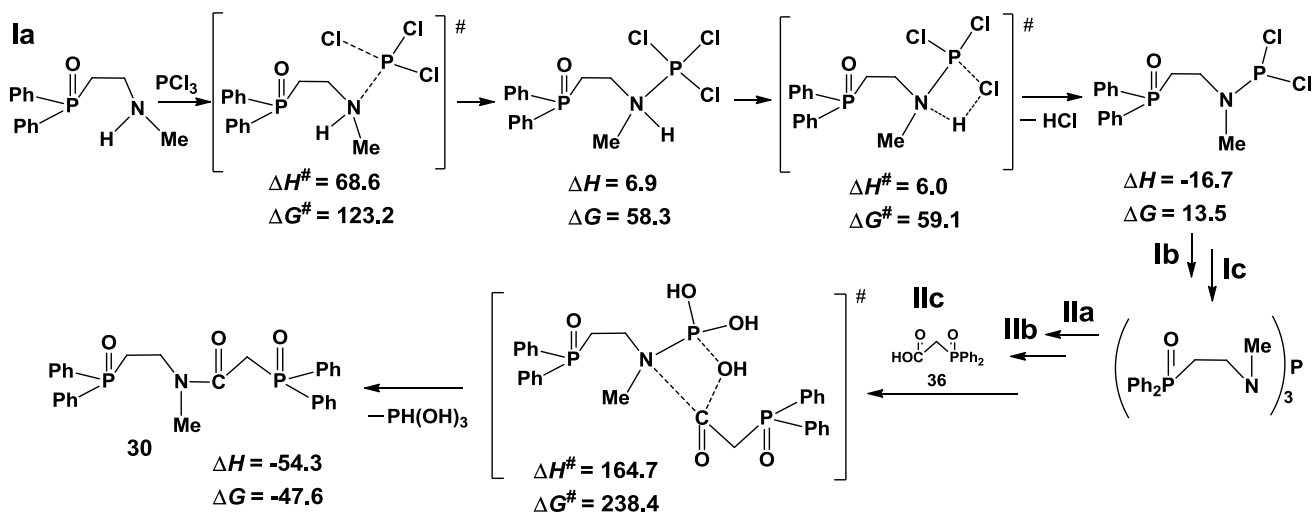


Схема 5 – Получение **30** вторым способом по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые определена полярность и осуществлён 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 *gosh*-ориентацией заместителей относительно связи $\text{P}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{NЭП}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). 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 *gosh*- или *транс*-ориентациями заместителей.
2. Впервые методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии 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 *gosh*-ориентацией связи $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ пиридилэтильных заместителей относительно связи $\text{P}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{NЭП}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), зигзагообразной конфигурацией этильных мостиков и *gosh*-ориентацией пиридилных колец относительно этильных мостиков.
3. Согласно квантово-химическим расчётам DFT B3PW91/TZVP реакция получения трис(4-метилфенил)фосфина из красного фосфора и 4-фтортолуола протекает в три стадии присоединения арильных заместителей к фосфору, которые инициируются разрушением связей фосфор-фосфор гидроксид-анионом. Энергии переходных состояний снижаются при введении последующих арильных заместителей к фосфору.

4. Впервые определены полярность и строение *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты методами дипольных моментов и квантовой химии. Установлено, что в растворе реализуются конформеры с *гош*- и *транс*-ориентациями заместителей относительно фосфорильной группы, стабилизированные внутримолекулярными водородными контактами $P=O \cdots H-C$ (бутил).
5. Впервые осуществлен конформационный анализ *N,N*-диэтил-, *N,N*-дибутил- и *N,N*-диоктиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии. В растворе *N,N*-диалкиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты существуют в виде равновесия конформеров, в котором преобладают формы с *цис*-ориентацией фенильных колец и синклиальной ориентацией связи $C_{sp^3}-C_{sp^2(C=O)}$ относительно группы $P=O$, связи $C=O$ и $P-C_{sp^3}$ антиклинальны, большинство конформеров стабилизированы внутримолекулярными водородными взаимодействиями.
6. Впервые определена полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ фосфорилированных амидов дифенилфосфорилуксусной кислоты методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии. В растворе *N*-бутил-*N*-(дифенилфосфорил)метиламид дифенилфосфорилуксусной кислоты, *N*-метил-, *N*-бутил- и *N*-октил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амиды дифенилфосфорилуксусной кислоты 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 H -контактов $P=O \cdots H-C$ (фенил) и ρ, π -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 двумя способами – из хлорангидридов фосфорилуксусных кислот и аминов и амидированием фосфорилуксусных кислот триамидофосфитом – методом DFT B3PW91/6-311++G(df,p). Для первого способа установлено, что лимитирующий этап – взаимодействие трихлорфосфина с дифенилфосфорилуксусной кислотой – протекает за 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 элемен-

тарную стадию с небольшой энергией активации. 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. Полученные в диссертационной работе данные о полярности и строении в растворе новых или малоизученных соединений трёх- и четырехкоординированного фосфора со связями P=X (X = O, S, Se) и ароматическими заместителями могут быть использованы для прогнозирования и оценки комплексообразующей и реакционной способности этих соединений, установления механизмов реакций с их участием, а также для получения различных соотношений структура–свойство. Результаты теоретического исследования реакций получения востребованных фосфорорганических лигандов могут применяться для модификации процессов синтеза.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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. – № 11. – С. 2251-2256.
2. **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. орг. химии. – 2020. – Т. 56. – №12. – С. 2098-2103.
3. **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. орг. химии. – 2021. – Т. 57. – № 8. – С. 1120-1131.
4. **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. - 4825.
5. **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. – № 1. – С. 9-16.
6. **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. – № 12. – С. 1859-1867.
7. **Кузнецова А.А.** Механизм реакции получения *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)этил]амида дифенилфосфорилуксусной кислоты / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // Журн. орг. химии. – 2023. – Т. 59. – № 2. – С. 211-216.
8. 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 // Тез. докл. научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посв. 115-лет. со дня рожд. ак. Б.А. Арбузова. – Казань, Россия. – 6-9 ноября, 2018. – С. 105.
9. **Кузнецова А.А.** Конформационный анализ три(1-нафтил)фосфина и его халькогенидов / А.А. Кузнецова, Р.Р. Исмагилова, Д.В. Чачков, С.Ф. Малышева, В.А. Куимов, Я.А. Верещагина // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2019. – С. 46.
10. **Kuznetsova A.A.** Polarity and structure of tri(1-naphthyl)phosphine and its chalcogenides / A.A. Kuznetsova, R.R. Ismagilova, V.A. Kuimov, S.F. Malysheva, Ya.A. Vereshchagina // Books of abstracts of Markovnikov Congress on Organic Chemistry: poster presentations. – Moscow-Kazan, Russia. – 21-28 June, 2019. – P. 124.
11. **Кузнецова, А.А.** Полярность и строение три(1-нафтил)фосфина, три(2-нафтил)фосфина и их

- халькогенидов / А.А. Кузнецова, Р.Р. Исмагилова // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс] / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – Электрон. текстовые дан. (1500 Мб.) – М.: МАКС Пресс, 2020.
12. **Кузнецова, А.А.** Теоретический и экспериментальный конформационный анализ нафтилзамещённых фосфинов / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, Н.А. Белогорлова, В.А. Куимов, С.Ф. Малышева, Я.А. Верещагина // Тезисы докладов II Научной конференции с международ. участ. «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвящённой 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. – Казань, Россия, 11-13 ноября, 2020. – С. 122.
13. Исмагилова, Р.Р. Трис(4-метилфенил)фосфин и его халькогениды: полярность и строение / Р.Р. Исмагилова, **А.А. Кузнецова**, Д.В. Чачков, Н.А. Белогорлова, С.Ф. Малышева, Я.А. Верещагина // Тезисы докладов II Научной конференции с международ. участ. «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвящённой 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. – Казань, Россия, 11-13 ноября, 2020. – С. 111
14. Верещагина, Я.А. Полярность и строение *N*-алкилзамещённых фосфорилированных ацетамидов 2-(дифенилфосфорил)уксусной кислоты / Я.А. Верещагина, Р.Р. Исмагилова, **А.А. Кузнецова**, Д.В. Чачков, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко // Тезисы докладов II Научной конференции с международ. участ. «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвящённой 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. – Казань, Россия, 11-13 ноября, 2020. – С. 18
15. **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.
16. Vereshchagina Ya.A. DFT study of the mechanism of formation of *N*-alkyl-*N*-[2-(diphenylphosphoryl)ethyl]amides of diphenylphosphorylacetic acid / Ya.A. Vereshchagina, D.V. Chachkov, **A.A. Kuznetsova**, N.A. Bondarenko // Conference materials of 23rd International Conference on Phosphorus Chemistry. – Czestochowa, Poland, 5-9 July, 2021. – P-043.
17. **Кузнецова, А.А.** Полярность и конформационный анализ *N*-бутил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)-алкил]амидов дифенилфосфорилуксусной 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.
18. Верещагина, Я.А. Полярность и строение трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфина и их халькогенидов / Я.А. Верещагина, **А.А. Кузнецова**, Н.М. Халиуллина, Д.В. Чачков, С.Ф. Малышева, Н.А. Белогорлова // Сборник тезисов Всероссийского конгресса по химии гетероциклических соединений «KOST-2021». – Сочи, Россия, 12-16 октября, 2021. – С. 178.
19. **Кузнецова А.А.** Бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорил)этил]амиды дигликолевой кислоты: полярность и конформационный анализ / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков., К.В. Царькова, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // Тезисы докладов III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвящённой 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. – Казань, Россия, 12-15 сентября, 2022. – С. 48.
20. 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», посвящённой 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. – Казань, Россия, 12-15 сентября, 2022. – С. 106.
21. **Кузнецова А.А.** Теоретическое изучение механизма синтеза трис(4-метилфенил)фосфина из 1-метил-4-фторбензола и красного фосфора / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, С.Ф. Малышева, Я.А. Верещагина // Сборник тезисов V Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». / Отв. ред. А.В. Герасимов. [Электронный ресурс] – Казань: КФУ, 2022. – С. 149.