

УДК 547.1':541.67

# ПОЛЯРНОСТЬ И СТРУКТУРА Se-ЭФИРОВ ДИСЕЛЕНОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ В РАСТВОРЕ

© 2019 г. Я. А. Верещагина<sup>a,\*</sup>, Р. Р. Исмагилова<sup>a</sup>, Д. В. Чачков<sup>a,b</sup>,  
С. Ф. Малышева<sup>c</sup>, Н. А. Белогорлова<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия  
\*e-mail: yavereshchagina@gmail.com

<sup>b</sup> Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук,  
Федеральный научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований  
Российской академии наук», Казань, Россия,

<sup>c</sup> Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

Поступило в Редакцию 13 декабря 2018 г.

После доработки 13 декабря 2018 г.

Принято к печати 23 декабря 2018 г.

Выполнен конформационный анализ Se-эфиров диселенофосфиновых кислот и определена их полярность методами дипольных моментов и квантовой химии ([B3PW91/6-311++G(df,p)]+CPCM). В растворе изученные соединения существуют в виде равновесия нескольких конформеров с заторможенной *гош*- и *транс*- или заслоненной *цис*-ориентацией заместителей относительно связи P=Se. Наличие заслоненных *цис*-конформаций объясняется образованием внутримолекулярных связей H...Se с участием атома водорода Se-алкильных(бензильных) или фенильных заместителей у атома фосфора и атомом селена P=Se группы.

**Ключевые слова:** дипольные моменты, конформационный анализ, диселенофосфинаты, DFT расчеты

**DOI:** 10.1134/S0044460X19050123

В последнее время производные диселенофосфиновых кислот находят широкое применение в качестве лигандов в дизайне координационных структур [1–3], высокоэффективных «одноисточниковых» прекурсоров магнитооптических и фотохимических материалов [4–12], экстрагентов тяжелых, редкоземельных и трансурановых элементов [13, 14], потенциальных фармацевтических препаратов [15], строительных блоков в органическом и элементоорганическом синтезе [16–22].

Метод синтеза Se-эфиров диселенофосфиновых кислот на основе трехкомпонентной атом-экономной реакции с участием вторичных фосфинселенидов, элементного селена и алкенов (или алкилгалогенидов), был разработан в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского. Реакция протекает в отсутствие катализаторов с хорошим выходом целевых продуктов [21, 23, 24].

Сведения о конформационном анализе фосфор-органических соединений, содержащих P=Se и P–Se–Alk(Ar) фрагменты, с использованием квантово-химических методов в литературе довольно скудны, поэтому теоретическое обоснование экспериментальных данных о конформациях фосфинхалькогенидов, в частности фосфинселенидов, остается актуальной задачей для изучения их координирующих свойств и объяснения механизмов реакций с их участием.

Недавно нами был проведен экспериментальный и теоретический конформационный анализ некоторых бис(2-фенилалкил)фосфинселенидов [25–29], трис(2-пиридил)фосфинселенида [30] и производных бис(2-фенилэтил)-селенофосфиновых кислот [31]. Конформации исследованных структур вписываются в общую конформационную картину, характерную для

**Таблица 1.** Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений 1–6

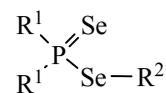
№	Растворитель	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор}$ , см <sup>3</sup>	$\mu_{эксп}$ , Д
1	Бензол [32]	8.165	0.393	523.864	4.94
	Диоксан	6.717	0.586	358.533	4.41
2	Бензол [32]	6.644	0.199	468.55	4.76
	Диоксан	7.363	0.610	426.042	4.30
3	Бензол [32]	7.955	0.382	645.007	5.59
	Диоксан	8.558	0.455	579.668	5.30
4	Бензол [32]	4.827	0.333	350.245	4.17
	Диоксан	6.301	0.593	385.750	4.52
5	Бензол [32]	5.473	0.289	417.886	4.50
	Диоксан	4.274	0.446	266.713	3.59
6	Бензол [32]	6.324	0.296	556.307	5.19

ациклических соединений с четырехкоординированным фосфором. Они существуют в виде равновесия нескольких форм; в предпочтительных конформерах реализуется незаслоненные *гош*- и *транс*-ориентации заместителей у атома фосфора относительно группы P=Se, в то время как заслоненная *цис*-форма обусловлена образованием внутримолекулярного водородного контакта. В данной работе исследованы особенности конформационного поведения замещенных диселенофосфинатов в растворе и проведено сравнение результатов с известными данными о соединениях, содержащих связи P=Se и P–Se.

Нами впервые определена полярность производных диселенофосфинатов 1–6 (схема 1) в растворах бензола [32] и 1,4-диоксана.

Экспериментальные значения дипольных моментов соединений 1–6 определены с помощью второго метода Дебая, основанного на измерении диэлектрической проницаемости разбавленных

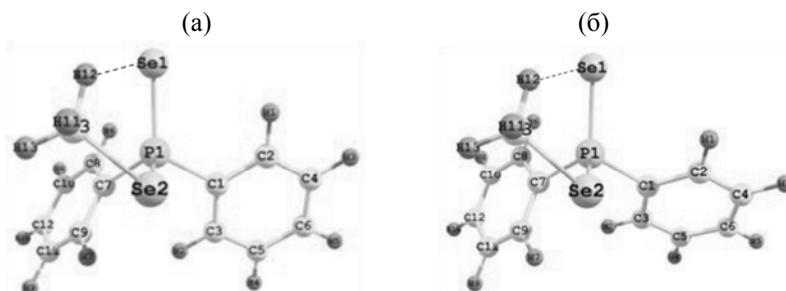
**Схема 1.**



$R^1 = Ph, R^2 = Me$  (1);  $R^1 = Ph, R^2 = Pr$  (2);  $R^1 = Ph, R^2 = Bn$  (3);  $R^1 = Ph(CH_2)_2, R^2 = Me$  (4);  $R^1 = Ph(CH_2)_2, R^2 = Et$  (5);  $R^1 = Ph(CH_2)_2, R^2 = Bn$  (6).

растворов полярных веществ в неполярных растворителях [33], и приведены в табл. 1. Их высокие значения хорошо согласуются с известными данными по полярности соединений четырехкоординированного фосфора, содержащих связи P=Se и P–Se, алкильные или арильные радикалы [34].

Конформационный анализ диселенофосфинатов 1–7 выполнен с использованием метода дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантово-химических расчетов. Согласно предыдущим исследованиям [29], метод B3PW91/6-311++G(df,p) позволяет достичь хорошего согласия величин теоретических и экспериментальных дипольных моментов при оптимальном времени расчета. Диселенофосфинат 7 был использован в качестве аналога соединения 2. Мы рассчитали относительные энергии и теоретические дипольные моменты возможных конформеров молекул 1–7 и провели сравнение теоретических и экспериментальных данных. Кроме того, для соединений 1–6 были вычислены дипольные моменты по векторно-аддитивной схеме. Согласно теоретическим расчетам, соединения 1–7 могут существовать в виде нескольких конформеров в результате внутреннего вращения относительно связей P–C<sub>sp2</sub>, P–C<sub>sp3</sub>, P–Se, Se–C<sub>sp3</sub> и C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub>. Предпочтительные конформеры соединений 1–7 показаны на рис. 1–7. Значения относительных энергий и энергий Гиббса, вычисленные и теоретические дипольные моменты в газовой фазе и в растворе (с применением моделей сольватации IPCM и CPCM) приведены в табл. 2.



**Рис. 1.** Структуры конформеров диселенофосфината (а) 1а и (б) 1б [B3PW91/6-311++G(df,p)].

**Таблица 2.** Относительные энергии ( $\Delta E$ , кДж/моль), энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль), экспериментальные (в бензоле), вычисленные по векторной схеме и теоретические дипольные моменты (Д) конформеров 1–7

Конформер	$\mu_{\text{эксп}}$ , Д	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	Газовая фаза			Раствор			
			$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	IPCM	CPCM		
						$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д
<b>1a</b>	4.94	4.79	0.0	0.0	3.78	5.52	0.0	0.0	4.95
<b>1б</b>		4.86	0.1	1.7	3.82	5.45	0.0	0.0	4.95
<b>2a</b>	4.76	4.68	0.0	0.0	3.51	5.27	0.0	0.0	4.72
<b>2б</b>		4.69	0.4	0.3	3.63	5.44	0.0	0.0	4.71
<b>2в</b>		4.86	3.6	2.7	3.48	5.19	3.2	1.4	4.59
<b>2г</b>		5.20	4.2	7.6	3.39	4.98	4.0	7.5	4.37
<b>3a</b>	5.59	4.47	0.0	0.4	3.72	7.22	0.0	0.0	4.73
<b>3б</b>		4.78	1.4	0.0	3.65	6.24	0.5	2.2	4.75
<b>4a</b>	4.17	4.06	0.0	2.8	2.63	4.21	0.0	0.0	3.64
<b>4б</b>		4.12	5.0	0.0	2.84	4.79	1.8	1.1	3.88
<b>4в</b>		4.13	7.3	2.7	3.11	5.15	3.4	1.8	4.17
<b>5a</b>	4.50	4.07	0.0	0.0	2.53	3.78	0.0	0.0	3.35
<b>5б</b>		4.16	2.3	1.8	2.66	4.76	1.6	1.4	3.54
<b>5в</b>		4.07	5.5	5.3	2.77	4.88	4.7	3.2	3.58
<b>6a</b>	5.19	4.11	0.0	0.0	2.67	4.03	0.0	0.0	3.45
<b>6б</b>		4.09	2.4	2.3	3.05	4.70	1.9	4.6	3.91
<b>6в</b>		4.06	3.6	5.2	3.19	5.00	3.1	6.8	4.09
<b>7a</b>	–	4.07	0.0	0.0	2.47	3.93	0.0	0.0	3.31
<b>7б</b>		4.05	0.8	0.4	2.50	3.76	0.8	2.8	3.34
<b>7в</b>		4.09	2.2	1.0	2.65	4.54	1.6	2.3	3.57

В конформерах **1a** и **1б**, обладающих практически равной относительной энергией (рис. 1, табл. 2), атом фосфора имеет пирамидальное строение, а заместители при нем располагаются в виде пропеллера относительно группы P=Se. В симметричном конформере **1a** заместители (Se–C<sub>sp3</sub> и C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp2</sub> связи) имеют *гош*-ориентацию относительно группы P=Se (двугранные углы Se<sup>2</sup>P<sup>1</sup>Se<sup>2</sup>C<sup>3</sup> 44°, Se<sup>2</sup>P<sup>1</sup>C<sup>1</sup>C<sup>2</sup> 32°, Se<sup>2</sup>P<sup>1</sup>C<sup>7</sup>C<sup>8</sup> 33°). В конформере **1б** заместители имеют *гош,гош,цис*-ориентацию, а значения двугранных углов немного отличаются от таковых для конформера **1a** (Se<sup>2</sup>=P<sup>1</sup>Se<sup>2</sup>C<sup>3</sup> 45°, Se<sup>2</sup>P<sup>1</sup>C<sup>1</sup>C<sup>2</sup> 54°, Se<sup>2</sup>P<sup>1</sup>C<sup>7</sup>C<sup>8</sup> 22°).

Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов для конформеров соединения **1** указывает на его существование в виде равновесия форм **1a** и **1б**, являющихся поворотными изомерами относительно связи P–C<sub>sp2(фенил)</sub>. Близкое расположение метильной и селенофосфорильной групп в обоих конформерах благоприятно для образования внутримолекулярного контакта между атомом селена группы P=Se и атомом водорода метильного заместителя (табл. 3).

Замена метильной группы на пропильную приводит к увеличению числа возможных

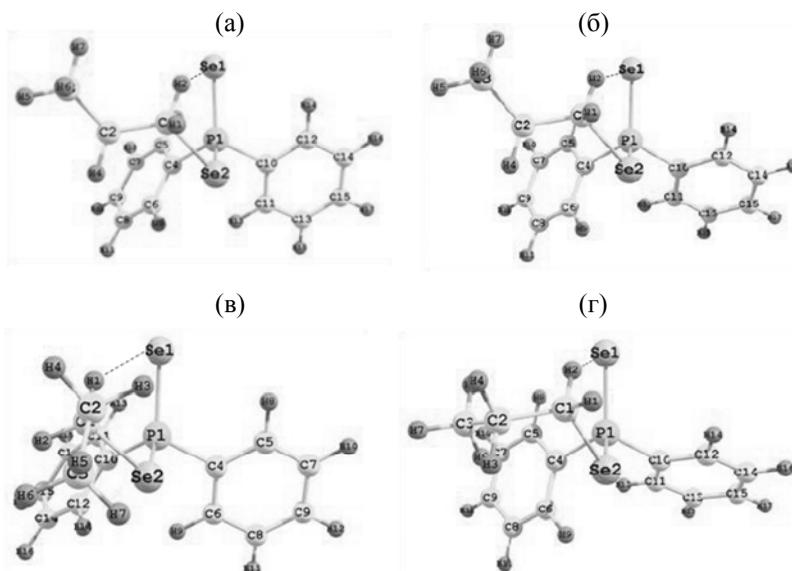


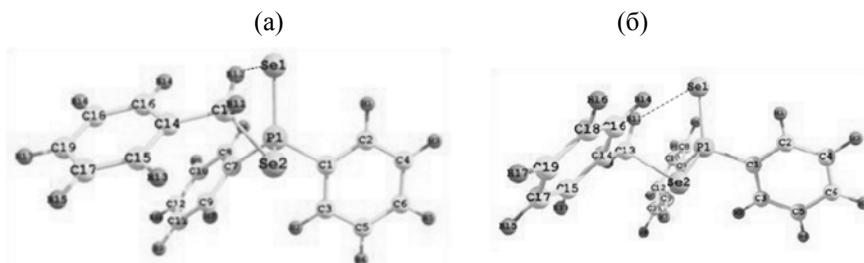
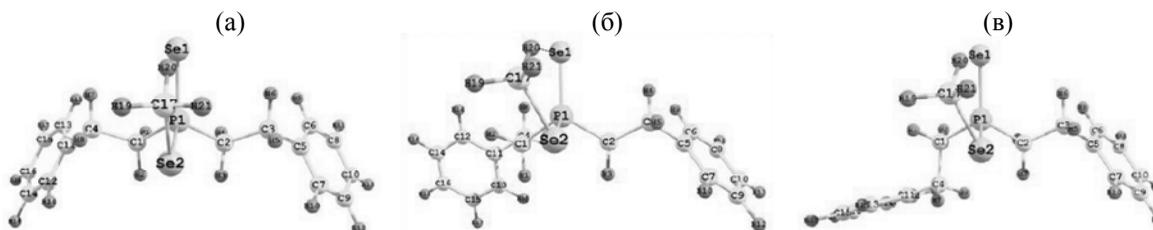
Рис. 2. Структуры конформеров диселенофосфината (а) **2а**, (б) **2б**, (в) **2в**, (г) **2г** [B3PW91/6-311++G(df,p)].

конформеров до четырех в соединении **2** (рис. 2, табл. 2). Конформеры **2а** и **2б** имеют практически равную энергию, тогда как конформеры **2в** и **2г** лежат выше по энергии на 3.6 и 4.2 кДж/моль соответственно. В конформерах **2а–в** связь Se–C<sub>sp</sub><sup>3</sup> имеет *гош*-ориентацию, а фенильные кольца – *гош*- или *цис*-ориентацию относительно связи P=Se [двугранные углы Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>Se<sup>2</sup>C<sup>1</sup> 35°, Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>C<sup>4</sup>C<sup>5</sup> 36°, Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>C<sup>10</sup>C<sup>12</sup> 29° (**2а**); Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>Se<sup>2</sup>C<sup>1</sup> 38°, Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>C<sup>4</sup>C<sup>5</sup> 22°, Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>C<sup>10</sup>C<sup>12</sup> 55° (**2б**); Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>Se<sup>2</sup>C<sup>1</sup> 42°, Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>C<sup>4</sup>C<sup>5</sup>

28°, Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>C<sup>10</sup>C<sup>12</sup> 37° (**2в**)]. В конформере **2г** заместители при атоме фосфора имеют *цис,цис,гош*-ориентацию относительно связи P=Se (двугранные углы Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>Se<sup>2</sup>C<sup>1</sup> 28°, Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>C<sup>4</sup>C<sup>5</sup> 13°, Se<sup>1</sup>P<sup>1</sup>C<sup>10</sup>C<sup>12</sup> 67°). Образование водородной связи между атомом H<sup>1</sup> пропильной группы и атомом селена группы P=Se возможно во всех четырех конформерах **2а–г** (табл. 3). Согласно полученным экспериментальным и теоретическим данным (табл. 2), соединение **2** существует в виде равновесия форм **2а–г**.

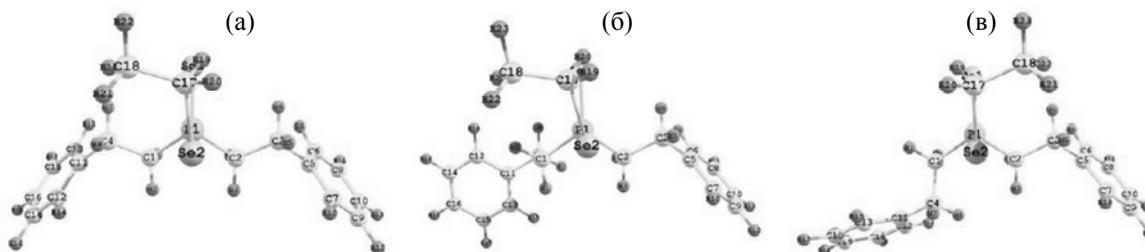
Таблица 3. ИК спектральные ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) и геометрические характеристики (Å) соединений **1–6**

Соединение	$\nu_{\text{эксп}}$ P=Se	Конформер		$\nu_{\text{газ. фаза}}$ P=Se	$\nu_{\text{CPCM}}$ P=Se	Se···H (газовая фаза)	Se···H (CPCM)
<b>1</b>	557, 476 [21]	<b>1а</b>	<i>гош,гош,гош</i>	562 о. с, 483 с	550 о. с, 477 с	2.949	3.009
		<b>1б</b>	<i>гош,гош,цис</i>	562 о. с, 480 с	550 о. с, 477 с	2.948	3.009
<b>2</b>	553, 475 [32]	<b>2а</b>	<i>гош,гош,цис</i>	560 о. с, 483 с	552 о. с, 472 с	2.857	2.895
		<b>2б</b>	<i>гош,цис,гош</i>	561 о. с, 479 с	551 о. с, 475 с	2.862	2.895
		<b>2в</b>	<i>гош,цис,гош</i>	558 о. с, 483 с	549 о. с, 481 с	2.834	2.881
		<b>2г</b>	<i>цис,цис,гош</i>	563 о. с, 474 с	552 о. с, 472 с	2.755	2.782
<b>3</b>	555, 474 [19]	<b>3а</b>	<i>гош,цис,гош</i>	557 о. с, 482 с	548 о. с, 481 с	2.855	2.884
		<b>3б</b>	<i>гош,цис,гош</i>	553 о. с, 483 с	547 о. с, 481 с	2.890	2.940
<b>4</b>	576, 472 [21]	<b>4а</b>	<i>цис,гош,гош</i>	574 сл, 475 о. с	574 сл, 468 о. с	2.661	2.765
		<b>4б</b>	<i>цис,гош,гош</i>	575 сл, 475 о. с	573 сл, 469 о. с	2.752	2.852
		<b>4в</b>	<i>цис,транс,гош</i>	579 сл, 490 о. с	574 сл, 468 о. с	2.751	2.857
<b>5</b>	577, 472 [21]	<b>5а</b>	<i>цис,гош,гош</i>	574 сл, 474 о. с	573 сл, 467 о. с	2.750	2.759
		<b>5б</b>	<i>цис,гош,гош</i>	575 сл, 475 о. с	574 сл, 468 о. с	2.782	2.793
		<b>5в</b>	<i>цис,транс,гош</i>	579 сл, 490 о. с	577 сл, 484 о. с	2.752	2.755
<b>6</b>	577, 471 [21]	<b>6а</b>	<i>цис,гош,гош</i>	574 сл, 473 о. с	573 сл, 466 о. с	2.686	2.684
		<b>6б</b>	<i>цис,гош,гош</i>	574 сл, 473 о. с	573 сл, 467 о. с	2.830	2.846
		<b>6в</b>	<i>цис,транс,гош</i>	578 сл, 487 о. с	577 сл, 481 о. с	2.821	2.827

Рис. 3. Структуры конформеров диселенофосфината (а) **3а** и (б) **3б** [ВЗРВ91/6-311++G(df,p)].Рис. 4. Структуры конформеров диселенофосфината (а) **4а**, (б) **4б**, (в) **4в** [ВЗРВ91/6-311++G(df,p)].

Расчеты указывают на существование соединения **3** в виде двух энергетически предпочтительных конформеров (рис. 3, табл. 2), отличающихся взаимным расположением бензильной группы и связи P=Se: двугранный угол  $P^1Se^2C^{13}C^{14}$  равен  $88^\circ$  в конформере **3а** (*гош*-ориентация, близкая к *транс*-конфигурации) и  $-157^\circ$  в конформере **3б** (*транс*-ориентация). Одна из фенильных групп *цис*-ориентирована по отношению к группе P=Se в обоих конформерах (угол  $Se^1P^1C^1C^2$  равен  $25^\circ$  и  $28^\circ$  в конформере **3а** и **3б** соответственно), а вторая – *гош*-ориентирована [угол  $Se^1P^1C^7C^8$   $43^\circ$  (**3а**),  $35^\circ$  (**3б**)]. Связи P=Se и  $Se-C_{sp^3}$  имеют взаимную *гош*-ориентацию (угол  $Se^1P^1Se^2C^{13}$  равен  $37^\circ$  и  $44^\circ$  в конформерах **3а** и **3б** соответственно). Расстояние  $P=Se \cdots H^{12}-C^{13}$  равно  $2.855$  и  $2.889$  Å в конформерах **3а** и **3б** соответственно (табл. 3), что свидетельствует о возможном внутримолекулярном взаимодействии между атомом селена P=Se группы и атомом водорода  $CH_2$ -группы.

Для соединения **4** найдено три энергетически предпочтительных конформера (рис. 4, табл. 2). Группы P=Se и  $Se-C_{sp^3}$  находятся в полностью заслоненной *цис*-ориентации ( $Se^1P^1Se^1C^{17}$   $0^\circ$ ) в энергетически наиболее выгодном конформере **4а**, фенилэтильные заместители расположены симметрично относительно связи P=Se ( $Se^1P^1C^1C^4$   $-54^\circ$ ,  $Se^1P^1C^2C^3$   $54^\circ$ ), при этом фенильные кольца и связи  $P-C_{sp^3}$  *транс*-ориентированы по отношению к связям  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  (двугранные углы  $P^1C^1C^4C^{11}$   $178^\circ$ ,  $P^1C^2C^3C^5$   $-178^\circ$ ). Конформеры **4б** и **4в** обладают более высокой энергией (табл. 2) и менее симметричны. Связи P=Se и  $Se-C_{sp^3}$  имеют взаимную *цис*-ориентацию [ $Se^1P^1Se^2C^{17}$   $23^\circ$  (**4б**),  $24^\circ$  (**4в**)], что благоприятствует  $P=Se \cdots H-C_{sp^3}$  взаимодействию (табл. 3). Фенилэтильные группы *гош*, *гош*-ориентированы по отношению к связи P=Se в конформере **4б** ( $Se^1P^1C^1C^4$   $56^\circ$ ,  $Se^1P^1C^2C^3$   $51^\circ$ ) и *транс*, *гош*-ориентированы в конформере **4в** ( $Se^1P^1C^1C^4$   $178^\circ$ ,  $Se^1P^1C^2C^3$   $49^\circ$ ). Во фрагментах  $P-CH_2-CH_2-Ph$  связи  $P-C_{sp^3}$  и  $C_{sp^3}-C_{sp^2}$  *транс*-

Рис. 5. Структуры конформеров диселенофосфината (а) **5а**, (б) **5б**, (в) **5в** [ВЗРВ91/6-311++G(df,p)].

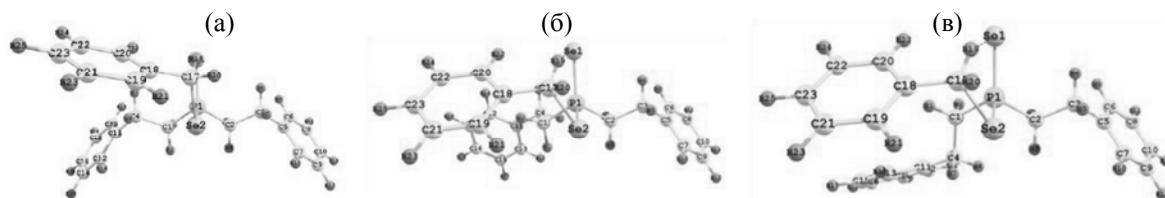


Рис. 6. Структуры конформеров диселенофосфината (а) **6a**, (б) **6b**, (в) **6v** [B3PW91/6-311++G(df,p)].

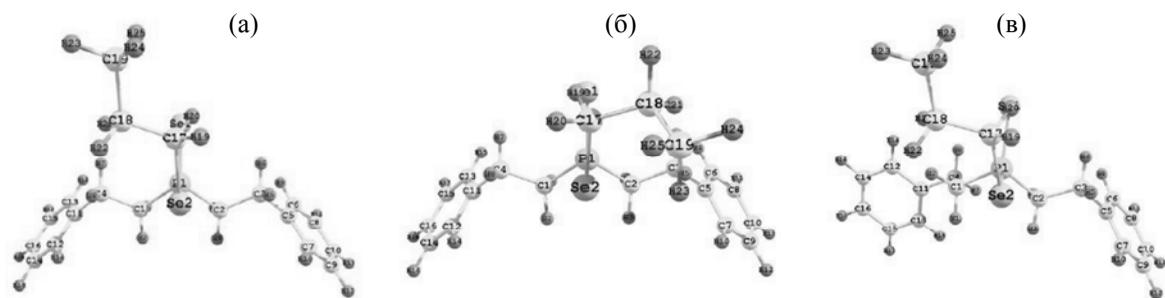


Рис. 7. Структуры конформеров диселенофосфината (а) **7a**, (б) **7b**, (в) **7v** [B3PW91/6-311++G(df,p)].

ориентированы по отношению к связям  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  [ $P^1C^1C^4C^{11}$   $-178^\circ$  (**4b**),  $-175^\circ$  (**4v**);  $P^1C^2C^3C^5$   $176^\circ$  (**4b**),  $-178^\circ$  (**4v**)].

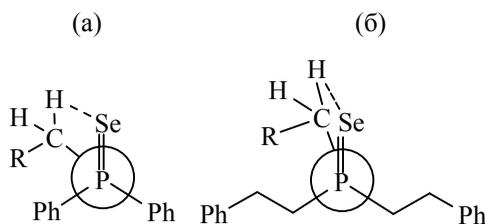
Три предпочтительных конформера **5a–v** были найдены для диселенофосфината **5** (рис. 5, табл. 2). Во всех трех конформерах связи  $P=Se$  и  $Se-CH_2$  *цис*-ориентированы [ $Se^1P^1Se^2C^{17}$   $5^\circ$  (**5a**),  $15^\circ$  (**5b**),  $-0.5^\circ$  (**5v**)], а связь  $P-Se$  и этильные фрагменты практически перпендикулярны друг другу [двугранные углы  $P^1Se^2C^{17}C^{18}$   $96^\circ$  (**5a**),  $90^\circ$  (**5b**),  $-97^\circ$  (**5v**)]. Фенилэтильные фрагменты и группа  $P=Se$  *гош,гош*-ориентированы в конформерах **5a** и **5b** и *транс,гош*-ориентированы в конформере **5v** [ $Se^1P^1C^1C^4$  и  $Se^1P^1C^2C^3$   $-55^\circ$ ,  $54^\circ$  (**5a**);  $56^\circ$ ,  $52^\circ$  (**5b**);  $-180^\circ$ ,  $53^\circ$  (**5v**)], фенильные кольца имеют *транс*-ориентацию относительно связей  $P-C_{sp^3}$ . В соединении **5** также возможен внутримолекулярный контакт между атомом селена группы  $P=Se$  и атомом водорода при первичном углероде этильного заместителя (табл. 3).

Согласно расчетам, для соединения **6** также найдено три конформера (рис. 6). Введение фенилэтильного заместителя к атому селена не меняет положение заместителей при атоме фосфора: связи  $P=Se$  и  $Se-C_{sp^3}$  *цис*-ориентированы относительно друг друга [ $Se^1P^1Se^2C^{17}$   $3^\circ$  (**6a**),  $29^\circ$  (**6b**),  $29.5^\circ$  (**6v**)], связь  $P-Se$  и этильные фрагменты практически перпендикулярны друг другу [двугранные углы  $P^1Se^2C^{17}C^{18}$   $110^\circ$  (**6a**),  $89^\circ$  (**6b**),  $89^\circ$  (**6v**)], как и в диселенофосфинатах **4** и **5**. Фенилэтильные фрагменты и группа  $P=Se$  *гош,гош*-

ориентированы в конформерах **6a** и **6b** и *транс,гош*-ориентированы в форме **6v** [ $Se^1P^1C^1C^4$  и  $Se^1P^1C^2C^3$   $-54^\circ$ ,  $54^\circ$  (**6a**);  $55^\circ$ ,  $51^\circ$  (**6b**);  $178^\circ$ ,  $49^\circ$  (**6v**)]. Фенильные кольца находятся в *транс*-положении к связи  $P-C_{sp^3}$ . Во всех конформерах **6a–v** возможно образование внутримолекулярного связывания между атомом селена группы  $P=Se$  и атомом водорода группы  $CH_2$  (табл. 3).

*Se*-Пропилдифенилдиселенофосфинат **7** был рассчитан в качестве модели для сравнения с соединением **2**, для него было найдено три энергетически предпочтительных конформера **7a–v** (табл. 2, рис. 7). Конформеры **7a** и **7b** близки по энергии, оба имеют симметричные фенилэтильные фрагменты. Группы  $P=Se$  и  $Se-C_{sp^3}$  *цис*-ориентированы по отношению друг к другу [двугранные углы  $Se^1P^1Se^2C^{17}$   $5^\circ$  (**7a**),  $-5^\circ$  (**7b**),  $16^\circ$  (**7v**)], а связь  $P-Se^2$  либо практически перпендикулярна плоскости пропильного заместителя (двугранные углы  $P^1Se^2C^{17}C^{18}$  равны  $95^\circ$  и  $89^\circ$  в конформерах **7a** и **7v** соответственно), либо *транс*-ориентирована по отношению к этой плоскости в конформере **7b** ( $P^1Se^2C^{17}C^{18}$   $-102^\circ$ ). Фенилэтильные фрагменты и группа  $P=Se$  имеют взаимную *гош,гош*-ориентацию во всех трех конформерах [двугранные углы  $Se^1P^1C^1C^4$  и  $Se^1P^1C^2C^3$   $-55^\circ$ ,  $54^\circ$  (**7a**);  $-54^\circ$ ,  $55^\circ$  (**7b**);  $57^\circ$ ,  $52^\circ$  (**7v**)]. Фенильные кольца *транс*-ориентированы по отношению к связям  $P-C_{sp^3}$ . Во всех конформерах **7a–v** наблюдается внутримолекулярное взаимодействие между атомом селена группы  $P=Se$  и одним из водородов  $CH_2$ -группы.

Схема 2.



Основываясь на сопоставлении теоретических результатов, вычисленных по аддитивной схеме и экспериментальных дипольных моментов соединений **1–7**, мы полагаем, что в растворе эти диселенофосфинаты существуют в виде равновесия нескольких конформеров. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о предпочтительной *гош*- или *цис*-ориентации заместителей R<sup>2</sup>-Se относительно связи P=Se в соединениях **1–7**. На схеме 2 показано внутримолекулярное водородное взаимодействие P=Se...H-C<sub>sp3</sub> в предпочтительных конформерах **1–7** (проекция Ньюмана): (а) – *гош*-ориентация Se-алкильного(бензильного) заместителя относительно связи P=Se в соединениях **1–3**; (б) – *цис*-ориентация Se-алкильного(бензильного) заместителя относительно связи P=Se в соединениях **4–7**. Согласно квантово-химическим расчетам, заслоненная *цис*-ориентация обусловлена образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом селена группы P=Se и одним из атомов водорода при C<sub>sp3</sub>-атоме селеналкильного (**1**, **2**, **4**, **5**, **7**) или селенбензильного фрагмента (**3**, **6**). В конформерах с наименьшим двугранным углом Se<sup>1</sup>PSe<sup>2</sup>C *цис*-ориентированного заместителя (**4–6**) наблюдаются наименьшие расстояния H...Se (табл. 3), что указывает на большую прочность H-контакта.

Сокращенные контакты между одним из атомов водорода *цис*-ориентированного фенильного заместителя у атома фосфора и атомом селена группы P=Se наблюдаются и в других конформерах [расстояние H...Se, Å: 2.882 (**1б**), 2.987 (**2а**), 2.885 (**2б**), 2.981 (**2в**), 2.856 (**2г**), 2.960 (**3а**), 2.975 (**3б**)].

В соединениях **4–7** с более сложными и разветвленными заместителями *гош*-формы исключены из конформационного равновесия, и предпочтительной является *цис*-ориентация заместителя R-Se относительно связи P=Se (табл. 3). Ранее подобный факт был установлен для S-этильного эфира дифенетилфосфиноселенотиоата [**31**]: заслоненная *цис*-ориентация связей P=Se и

S-C<sub>sp3</sub> тиоэтильного фрагмента благоприятна для образования внутримолекулярного водородного взаимодействия P=Se...H-C<sub>sp3</sub> во всех трех возможных конформерах этого соединения.

Сведения об ИК спектрах соединений со связью P=Se весьма ограничены. По сравнению со связями P=O и P=S группа P=Se считается менее характеристичной [35], валентное колебание связи P=Se дает две полосы: 577–517 (полоса I) и 535–473 см<sup>-1</sup> (полоса II) [35–38]. ИК спектры диорганодиселенофосфинатов с щелочными металлами содержат интенсивные полосы при 540–570 и 470–490 см<sup>-1</sup>, которые приписывают асимметричным (ν<sub>as</sub>) и симметричным (ν<sub>s</sub>) колебаниям групп PSe<sub>2</sub> [39].

Частоты колебаний связи P=Se в соединениях **1–6**, вычисленные в вакууме и в бензоле с использованием CPCM модели, находятся в области 579–554 (полоса I) и 490–473 см<sup>-1</sup> (полоса II), что хорошо согласуется с экспериментальными данными (табл. 3). Следует отметить, что интенсивность полосы I в несколько раз выше интенсивности полосы II в соединениях **1–3** с фенильными заместителями у атома фосфора в отличие от соединений **4–6** с фенилэтильными заместителями, в спектрах которых более интенсивна низкочастотная полоса II (табл. 3). В ИК спектре диселенофосфината **1** в хлороформе частоты валентных колебаний связи P=Se почти эквивалентны в растворе (554 и 476 см<sup>-1</sup>) и в твердом состоянии (557 и 476 см<sup>-1</sup>) [21], и хорошо согласуются с вычисленными значениями (табл. 3).

Согласно данным метода V3PW91/6-311++G (df,p)+CPCM для возможных конформеров диселенофосфинатов **1–6** (табл. 3), теоретические частоты валентных колебаний связи P=Se в них практически идентичны, что делает эти формы неразличимыми в симулированных ИК спектрах. Вероятно, по этой причине признаки конформационного равновесия не наблюдаются в экспериментальных спектрах соединений **1–6**.

Сравнение экспериментальных и теоретических дипольных моментов соединений **1–6** (табл. 2) показало, что теоретические значения ниже на 1–2 Д, а вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты находятся в относительно хорошем согласии с экспериментальными значениями. Для объяснения этого факта и общего сопоставления величин полярностей был проведен теоретический конформационный анализ соединений **1–7** с

использованием моделей IPCM [40] и CPCM [41] и бензола в качестве растворителя. Значения, рассчитанные с использованием CPCM модели, более точны, так как в этой модели оптимизируется геометрия молекулы с учетом эффекта растворителя, тогда как в рамках IPCM модели рассчитываются только энергии. В то же время, как следует из табл. 2, даже применение IPCM модели обеспечивает лучшее согласие между значениями экспериментальных и теоретических дипольных моментов с минимальным увеличением времени вычислений по сравнению с расчетами в газовой фазе. Наилучшее согласие между экспериментальными, вычисленными по векторно-аддитивной схеме и теоретическими значениями для диселенофосфинатов 1–6 (табл. 2) достигается при использовании модели CPCM. Для соединений 1 и 2 наблюдается идеальное согласие между дипольными моментами. Экспериментальные значения несколько выше теоретических для соединений 3–6, причем наибольшее отклонение наблюдается для бензилзамещенных производных 3 и 6. Теоретические (модель CPCM) и вычисленные дипольные моменты хорошо согласуются для соединения 7. Таким образом, модель CPCM является наилучшим выбором для расчета теоретической полярности в случае диорганодиселенофосфинатов 1–7.

Относительные энергии конформеров 1–7, рассчитанные в газовой фазе и в растворе бензола (V3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM приближение), отличаются не более чем на 3.9 кДж/моль, поэтому можно сделать вывод, что вклад эффектов сольватации менее важен для оценки термодинамических характеристик стабильных конформаций диселенофосфинатов 1–7, особенно в растворителях с низкой полярностью.

Таким образом, можно заключить, что в растворе исследованные диселенофосфинаты существуют в виде равновесной смеси конформеров с заторможенной *гош*- и *транс*- или заслоненной *цис*-ориентацией фенилакильных, Se-алкильных и Se-бензильных радикалов относительно связи P=Se. В этих конформерах возможно образование внутримолекулярных водородных связей между атомом водорода Se-алкильных(бензильных) или фенильных заместителей у атома фосфора и атомом селена группы P=Se. Такой вывод согласуется с результатами предыдущих исследований соединений четырехкоординированного фосфора: в большинстве случаев предпоч-

тительны заторможенные *гош*- или *транс*-конформации, независимо от природы гетероатома, связанного с фосфором, количества осей внутреннего вращения в молекуле и природы заместителей у атома фосфора, что также справедливо для классических органических соединений [42]. В растворе и в газовой фазе равновесие между энергетически предпочтительными и наименее стерически затрудненными заторможенными ротамерами часто наблюдается для соединений четырехкоординированного фосфора с двумя и более осями внутреннего вращения (особенно, если эти оси принадлежат разным атомам) [29, 31, 42]. Исключение из этого правила, а именно возникновение заслоненных *цис*-конформаций, обусловлено дополнительными внутримолекулярными взаимодействиями, например, наличием водородной связи [31, 42].

Результаты данного исследования могут быть полезны для развития конформационного анализа и синтеза фосфорорганических соединений, содержащих связи фосфор–халькоген, например, полифункциональных производных диселенофосфиновых кислот, обладающих потенциальными координационными и биологическими свойствами, а также для объяснения и прогнозирования реакционной способности таких соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Se-Метилдифенилдиселенофосфинат 1, Se-метилбис(2-фенилэтил)диселенофосфинат 4, Se-этилбис(2-фенилэтил)диселенофосфинат 5, Se-бензилбис(2-фенилэтил)диселенофосфинат 6 были синтезированы по методике [21], Se-пропилдифенилдиселенофосфинат 2 и Se-бензилдифенилдиселенофосфинат 3 получены согласно работе [32]. Растворители очищали по стандартным методикам. ИК спектры регистрировали на приборе Bruker Vertex 70.

Экспериментальные значения дипольных моментов были определены по второму методу Дебая [33]. Физические свойства диселенофосфинатов измеряли для серий из 4–6 растворов в бензоле и 1,4-диоксане при 25°C. Диэлектрическую проницаемость определяли на приборе BI-870 (Brookhaven Instruments Corporation), точность определения  $\pm 0.01$ . Показатели преломления растворов определяли на рефрактометре RA-500 (Kyoto Electronics), точность измерений  $\pm 0.0001$ .

Экспериментальный дипольный момент рассчитывали по формуле (1) [33].

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

Ориентационные поляризации определяли по формуле Гуггенгейма–Смита (2) [43, 44].

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

где  $M$  – молекулярная масса вещества,  $d$  – плотность растворителя,  $a$  и  $g$  – тангенсы углов наклона прямых на графиках  $\epsilon_i - w_i$  и  $n_i^2 - w_i$ ;  $\epsilon_i$ ,  $n_i$  и  $w_i$  – диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и весовая доля растворенного вещества  $i$ -раствора соответственно. Коэффициенты  $\alpha$  и  $\gamma$  вычисляли по формулам:  $\alpha = (\epsilon_i - \epsilon_0)/\omega_i$  и  $\gamma = (n_i^2 - n_0^2)/\omega_i$ , где  $\epsilon_0$  и  $n_0$  диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя соответственно.

При вычислении моментов по векторно-аддитивной схеме были использованы геометрические параметры из данных теоретических расчетов, а также следующие моменты связей и групп:  $m(\text{P}=\text{Se}) = 4.00$  Д, вычислен из  $\mu_{\text{экср}} \text{Et}_3\text{P}=\text{Se}$  [34];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3}\rightarrow\text{P}) = 0.94$  Д, вычислен из  $\mu_{\text{экср}} \text{Et}_2\text{POEt}$  [34];  $m(\text{C}_{\text{Ph}}\rightarrow\text{P}) = 1.09$  Д, вычислен из  $\mu_{\text{экср}} \text{Ph}_3\text{P}$  [45];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3}\rightarrow\text{C}_{\text{sp}^2}) = 0.75$  Д, вычислен из  $\mu_{\text{экср}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  [33];  $m(\text{Se}\rightarrow\text{P}) = 1.24$  Д, вычислен из  $\mu_{\text{экср}} 2$ -оксида 4-метил-2-(метилселанил)-1,3,2-диоксафосфинана [34];  $m(\text{C}_{\text{sp}^3}\rightarrow\text{Se}) = 0.95$  Д, вычислен из  $\mu_{\text{экср}} \text{Et}_2\text{Se}$  [33];  $m(\text{H}\rightarrow\text{C}_{\text{sp}^3}) = 0.28$  Д [46].

Квантово-химические расчеты проводили методом функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3PW91 [47, 48] и расширенного базиса 6-311++G(df, p) [49] с помощью программы GAUSSIAN 09 [50] с полной оптимизацией геометрии. Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии подтверждено расчетом вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все равновесные структуры, соответствовавшие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели лишь положительные значения частот. Влияние растворителя (бензола) учитывали в рамках модели IPCM [40] и CPCM [41]. Все расчеты выполнены в Казанском отделении Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и Казанском федеральном университете.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lobana T.S., Wang J.C., Liu C.W. // *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251. N 1–2. P. 91. doi 10.1016/j.ccr.2006.05.010
2. Nguyen C.Q., Adeogun A., Afzaal M., Malik M.A., O'Brien P. // *Chem. Commun.* 2006. N 20. P. 2182. doi 10.1039/b603198f
3. Артемьев А.В., Малышева С.Ф., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. // *ЖОХ*. 2011. Т. 81. № 7. С. 1100; Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. N 7. P. 1449. doi 10.1134/S1070363211070085
4. Nguyen C.Q., Afzaal M., Malik M.A., Helliwell M., Raftery J., O'Brien P. // *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692. N 13. P. 2669. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.11.043
5. Kawai T., Hasegawa Y., Adachi T. Pat. WO 2007/102271 (2007). US // *C. A.* 2007. Vol. 147. P. 368034.
6. Panneerselvam A., Nguyen C.Q., Waters J., Malik M.A., O'Brien P., Raftery J., Helliwell M. // *Dalton Trans.* 2008. N 33. P. 4499. doi 10.1039/B802012D
7. Hasegawa Y., Adachi T., Tanaka A., Afzaal M., O'Brien P., Doi T., Hinatsu Y., Fujita K., Tanaka K., Kawai T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. N 17. P. 5710. doi 10.1021/ja710165m
8. Maneerprakorn W., Nguyen C.Q., Malik M.A., O'Brien P., Raftery J. // *Dalton Trans.* 2009. N 12. P. 2103. doi 10.1039/b816903a
9. Panneerselvam A., Nguyen C.Q., Malik M.A., O'Brien P., Raftery J. // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19. N 3. P. 419. doi 10.1039/B812074A
10. Tanaka C.Q., Adachi T., Hasegawa Y., Kawai T. // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 488. N 2. P. 538. doi 10.1016/j.jallcom.2008.11.126
11. Maneerprakorn W., Malik M.A., O'Brien P. // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. N 12. P. 2329. doi 10.1039/B922804G

12. *Cossairt B.M., Owen J.S.* // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. N 12. P. 3114. doi 10.1021/cm2008686
13. *Rickelton W.A., Boyd R.* // J. Sep. Sci. Tech. 1988. Vol. 23. N 12–13. P. 1227. doi 10.1080/01496398808075627
14. *Flett D.S.* // J. Organomet. Chem. 2005. Vol. 690. N 10. P. 2426. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.11.037
15. *Маиковский М.* Лекарственные средства. М.: Медицина, 1998. Т. 2. 1206 с.
16. *Kimura T., Murai T.* // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70. N 3. P. 952. doi 10.1021/jo0484979
17. *Kimura T., Murai T., Mizuhata N.* // Heteroatom. Chem. 2005. Vol. 16. N 3. P. 185. doi 10.1002/hc.20091
18. *Moon J., Nam H., Kim S., Ryu J., Han C., Lee C., Lee S.* // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49. N 35. P. 5137. doi 10.1016/j.tetlet.2008.06.098
19. *Song E., Jo Y., Bae G., Oh I.-K., Jung H.M., Lee S.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2009. Vol. 30. N 9. P. 2129. doi 10.5012/bkcs.2009.30.9.2129
20. *Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Trofimov B.A.* // Synthesis. 2010. N 11. P. 1777. doi 10.1055/s-0029-1218729
21. *Artem'ev A.V., Chernysheva N.A., Gusarova N.K., Malysheva S.F., Yas'ko S.V., Albanov A.I., Trofimov B.A.* // Synthesis. 2011. N 8. P. 1309. doi 10.1055/s-0030-1258471
22. *Gusarova N.K., Volkov P.A., Ivanova N.I., Gatilov Yu.V., Trofimov B.A.* // Tetrahedron Lett. 2013. Vol. 54. N 27. P. 3543. doi 10.1016/j.tetlet.2013.04.117
23. *Gusarova N.K., Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Tarasova O.A., Trofimov B.A.* // Tetrahedron Lett. 2011. Vol. 52. N 51. P. 6985. doi 10.1016/j.tetlet.2011.10.094
24. *Gusarova N.K., Chernysheva N.A., Trofimov B.A.* // Synthesis. 2017. Vol. 49. N 21. P. 4783. doi 10.1055/s-0036-1588542
25. *Верещагина Я.А., Климовицкий А.Е., Ишмаева Э.А., Алимова А.З., Малышева С.Ф.* // ЖОрХ. 2012. Т. 48. № 7. С. 1005; *Vereshchagina Ya.A., Klimovitskii A.E., Ishmaeva E.A., Alimova A.Z., Malysheva S.F.* // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 7. P. 1003. doi 10.1134/S1070428012070184
26. *Верещагина Я.А., Чачков Д.В., Алимова А.З., Ишмаева Э.А., Малышева С.Ф.* // ЖОрХ. 2012. Т. 48. № 10. С. 1324; *Vereshchagina Ya.A., Chachkov D.V., Alimova, A.Z., Ishmaeva E.A., Malysheva S.F.* // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 10. P. 1320. doi 10.1134/S1070428012100090
27. *Верещагина Я.А., Алимова А.З., Чачков Д.В., Малышева С.Ф., Ишмаева Э.А.* // ЖОрХ. 2013. Т. 49. № 11. С. 1725; *Vereshchagina Ya.A., Alimova A.Z., Chachkov D.V., Malysheva S.F., Ishmaeva E.A.* // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. N 11. P. 1709. doi 10.1134/S1070428013110262
28. *Vereshchagina Ya.A., Ishmaeva E.A., Chachkov D.V., Gusarova N.K., Malysheva S.F., Alimova A.Z.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2013. Vol. 188. N 1–3. P. 95. doi 10.1080/10426507.2012.743132
29. *Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Верещагина Я.А., Алимова А.З., Ишмаева Э.А., Чачков Д.В.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. N 3. С. 448; *Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Vereshchagina Ya.A., Alimova A.Z., Ishmaeva E.A., Chachkov D.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 3. P. 590. doi 10.1134/S1070363216030154
30. *Vereshchagina Ya.A., Chachkov D.V., Alimova A.Z., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Ishmaeva E.A., Trofimov B.A.* // J. Mol. Struct. 2014. Vol. 1076. P. 285. doi 10.1016/j.molstruc.2014.07.081
31. *Vereshchagina Ya.A., Khanafieva R.R., Chachkov D.V., Ishmaeva E.A., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Trofimov B.A.* // Pure Appl. Chem. 2017. Vol. 89. N 3. P. 393. doi 10.1515/pac-2016-0802
32. *Верещагина Я.А., Ханафиева Р.Р., Малышева С.Ф., Ишмаева Э.А.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 9. С. 1567; *Vereshchagina Ya.A., Khanafieva R.R., Malysheva S.F., Ishmaeva E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 9. P. 2122. doi 10.1134/S1070363217090365
33. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.* Справочник по дипольным моментам. М.: ВШ, 1971. 414 с.
34. *Ишмаева Э.А., Тимошева А.П., Тимошева Н.В., Верещагина Я.А.* Справочник по дипольным моментам фосфорорганических соединений. Казань: Изд. Казанск. унив., 1998. 120 с.
35. *Шагидуллин Р.Р., Липатова И.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. N 5. С. 1024; *Shagidullin R.R., Lipatova I.P.* // Russ. Chem. Bull. 1971. Vol. 20. N 5. P. 940. doi 10.1007/BF00862199
36. *Bellamy L.J.* The infrared spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1980. Vol. 2. 299 p.
37. *Chittenden R.A., Thomas L.C.* // Spectrochim. Acta. 1964. Vol. 20. N 11. P. 1679. doi 10.1016/0371-1951(64)80173-9
38. *Hua G., Woollins J.D.* // Polyhedron. 2012. Vol. 42. N 1. P. 190. doi 10.1016/j.poly.2012.05.010
39. *Trofimov B.A., Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K.* // J. Organomet. Chem. 2009. Vol. 694. N 25. P. 4116. doi 10.1016/j.jorganchem.2009.03.010
40. *Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 40. P. 16098. doi 10.1021/jp960488j
41. *Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V.* // J. Comp. Chem. 2003. Vol. 24. P. 669. doi 10.1002/jcc.10189
42. *Верещагина Я.А., Ишмаева Э.А., Зверев В.В.* // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 4. С. 323; *Vereshchagina Ya.A., Ishmaeva E.A., Zverev V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 4. P. 297. doi 10.1070/RC2005v074n04ABEH000890
43. *Guggenheim E.A.* // Trans. Faraday Soc. 1949. Vol. 45. P. 714. doi 10.1039/TF9494500714
44. *Smith J.W.* // Trans. Faraday Soc. 1950. Vol. 46. P. 394. doi 10.1039/TF9504600394

45. Ишмаева Э.А., Зимин М.Г., Галеева Р.М., Пудовик А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. N 3. С. 538; *Ishmaeva E.A., Zimin M.G., Galeeva R.M., Pudovik A.N.* // Russ. Chem. Bull. 1971. Vol. 20. N 3. P. 473. doi org/10.1007/BF00852033
46. Грибов Л.А., Попов Е.М. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 4. С. 761.
47. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
48. Perdew J.P., Burke K., Wang Y. // Phys. Rev. (B). 1996. Vol. 54. N 23. P. 16533. doi 10.1103/PhysRevB.54.16533
49. McLean A.D., Chandler G.S. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. N 10. P. 5639. doi 10.1063/1.438980
50. 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.

## Polarity and Structure of Se-Esters of Diselenosphinic Acids: Experimental and Theoretical Conformational Analysis in a Solution

Ya. A. Vereshchagina<sup>a,\*</sup>, R. R. Ismagilova<sup>a</sup>, D. V. Chachkov<sup>a,b</sup>,  
S. F. Malysheva<sup>c</sup>, and N. A. Belogorlova<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Kazan (Volga Region) Federal University, ul. Kremlyovskaya 18, Kazan, 420008 Russia  
\*e-mail: yavereshchagina@gmail.com

<sup>b</sup> Kazan Department of the Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences,  
Federal State Institution "Scientific Research Institute for System Analysis of the Russian Academy of Sciences", Kazan, Russia  
<sup>c</sup> A.E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

Received December 13, 2018; revised December 13, 2018; accepted December 23, 2018

A conformational analysis of diselenophosphinic acid *Se*-esters was performed and their polarities were determined by the methods of dipole moments and quantum chemistry (DFT [B3PW91/6-311++G(df,p)]+CPCM). In a solution, the studied compounds exist as of an equilibrium of several conformers with staggered *gauche* and *trans*- or eclipsed *cis*-orientation of the substituents relative to the P=Se bond. The presence of eclipsed *cis*-conformations is explained by the formation of intramolecular H···Se bonds with the participation of the hydrogen atom of the *Se*-alkyl(benzyl) or phenyl substituents at the phosphorus atom and the selenium atom of the P=Se group.

**Keywords:** dipole moments, conformational analysis, diselenophosphinates, DFT calculations