

# КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ N,N-ДИБУТИЛАМИДА ДИБУТИЛФОСФОРИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

© 2022 г. А. А. Кузнецова<sup>a</sup>, Д. В. Чачков<sup>b</sup>, К. В. Царькова<sup>c,d</sup>,  
Н. А. Бондаренко<sup>c,d</sup>, Я. А. Верещагина<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

<sup>b</sup> Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук», Казань, 420111 Россия

<sup>c</sup> Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, 107076 Россия

<sup>d</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия

\*e-mail: yavereshchagina@gmail.com

Поступило в Редакцию 17 сентября 2021 г.

После доработки 17 сентября 2021 г.

Принято к печати 14 октября 2021 г.

Определена полярность N,N-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты, и осуществлен его конформационный анализ методами дипольных моментов и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM. В растворе этот ацетамид существует в виде конформационного равновесия нескольких форм с заторможенными *gauche*- и *trans*-ориентациями заместителей относительно связи P=O, в которых образуются внутримолекулярные контакты с участием атомов водорода бутильных заместителей у атома азота и атомом кислорода P=O группы.

**Ключевые слова:** дипольные моменты, конформационный анализ, карбамоилметилфосфиноксиды, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X22010024

Амиды фосфорилуксусных кислот находят широкое применение благодаря способности связывать ионы металлов. Основной областью использования фосфорилированных ацетамидов является переработка радиоактивных отходов [1–4]. Эти соединения выступают в качестве экстрагентов на стадиях разделения, концентрирования и извлечения редкоземельных элементов и актиноидов из растворов минеральных кислот [5–12], участвуют в процессах сверхкритической флюидной экстракции [13, 14], а также служат для модификации композитных материалов в колоночной хроматографии [15, 16]. Комплексы марганца(II) с амидами дифенилфосфорилуксусной кислоты проявля-

ют люминесцентные свойства [17], палладиевые комплексы, содержащие фосфорил- и тиофосфорилзамещенные ацетамиды в качестве лигандов, проявляют каталитическую активность в реакции Сузуки [18]. Некоторые амиды дифенилфосфорилуксусной кислоты обладают нейропротекторными свойствами [19].

Сведения о строении амидов фосфорилуксусных кислот в литературе ограничены, причем большинство данных получены методом РСА для комплексов, в которых фосфорилированные ацетамиды выступают в качестве лигандов [17, 20–24], и нескольких соединений в кристалличе-

Схема 1.

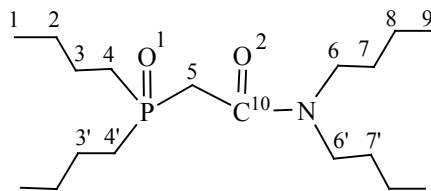
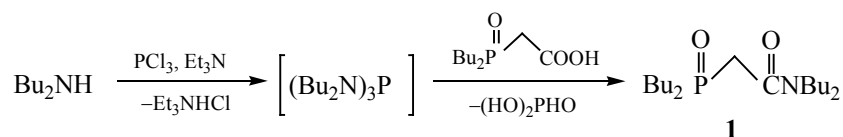


Схема 2.



ском состоянии [24–27]. Строение в растворе описано для N-алкил-N-[2-(дифенилфосфорил)этил]-амидов дифенилфосфорилуксусной кислоты [28] и фосфорил- и тиофосфорилированных N-арилзамещенных ацетамидов [29]. Информация о строении амидов фосфорилуксусных кислот в растворе будет способствовать изучению реакционной и комплексообразующей способности этих широко используемых лигандов.

В настоящей работе мы определили полярность N,N-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты **1** (схема 1) и исследовали его строение в растворе методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM.

Дибутил(дибутилкарбамоилметил)фосфин-оксид **1** был получен одnoreакторной реакцией амидирования дибутилфосфинилуксусной кислоты трибутиламидофосфитом, синтезируемым из треххлористого фосфора и дибутиламина в присутствии триэтиламина без его выделения (схема 2) [30].

В 1981 году была описана попытка получить это соединение межфазной реакцией Михаэлиса–Беккера из дибутилфосфинистой кислоты и N,N-дибутилхлорацетамида в присутствии водной щелочи, катализируемой тетра-*n*-гексиламмоний-хлоридом [31]. Однако в описании полученного продукта отсутствуют какие-либо физико-химические данные за исключением результатов микроанализа с завышенным содержанием углерода.

Экспериментальная полярность N,N-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты **1** впервые определена в растворе бензола и составила 3.39 Д. Полученный дипольный момент имеет достаточно высокое значение, что характерно для соединений четырехкоординированного фосфора с кратной связью P=O [32].

С целью выявления особенностей строения ацетамида **1** в растворе мы осуществили его экспериментальный и теоретический конформационный анализ. Для соединения **1** были построены все возможные конформации путем вращения частей молекулы относительно простых связей C–C, P–C, N–C. На первом этапе были проведены квантово-химические расчеты с использованием метода теории функционала плотности B3PW91 и простого базисного набора 6-31G(d). Были оптимизированы все заданные структуры и рассчитаны их относительные энергии и теоретические дипольные моменты. В результате были отброшены вырожденные структуры и конформеры с высокими значениями относительной энергии (более 15 кДж/моль). На втором этапе были осуществлены расчеты в расширенном базисном наборе 6-311++G(df,p). Вследствие большого количества получившихся конформеров с относительными энергиями менее 15 кДж/моль (несколько десятков) из полученных структур были отобраны конформеры с относительными энергиями, не превышающими 8 кДж/моль. На последнем этапе проведены уточняющие расчеты для предпочти-

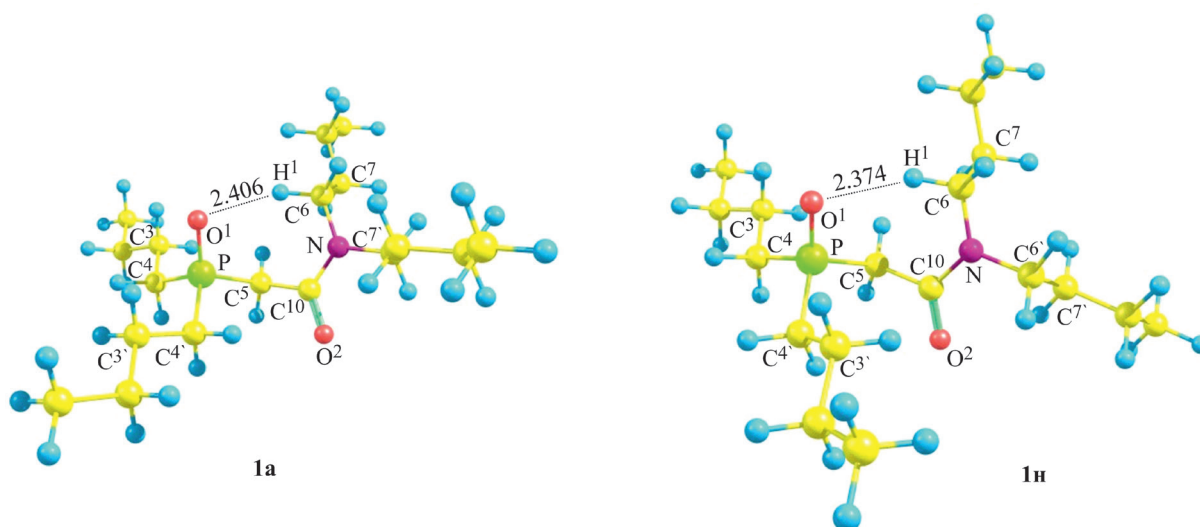


Рис. 1. Структуры конформеров **1a** и **1n** по данным расчетов DFT B3PW91/6-311++G(df,p).

тельных конформеров в растворе с применением модели СРСМ, учитывающей влияние растворителя. Процентное содержание предпочтительных конформеров вычислено на основе энергий Гиббса. Предпочтительные конформеры соединения

**1** показаны на рис. 1 и S1 (см. Дополнительные материалы). Значения относительных энергий и энергий Гиббса, вычисленные и теоретические дипольные моменты в газовой фазе и в растворе приведены в табл. 1.

Таблица 1. Относительные энергии, энергии Гиббса, дипольные моменты, содержание предпочтительных конформеров соединения **1**

Конформер	$\mu_{\text{выч}}$	Газовая фаза			Раствор			
		$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\Delta E$	$\Delta G$	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$n$ , %
<b>1a</b>	2.87	0.0	0.0	2.05	0.0	0.0	2.71	23.7
<b>1б</b>	2.66	0.0	3.3	1.92	0.4	1.9	2.79	11.2
<b>1в</b>	2.69	0.4	4.0	2.04	0.9	2.0	2.82	10.5
<b>1г</b>	2.76	2.2	4.2	2.02	1.3	1.5	2.91	12.9
<b>1д</b>	2.91	3.4	5.4	1.95	3.9	5.0	2.62	3.1
<b>1е</b>	3.22	3.5	5.5	2.28	3.7	3.8	3.13	5.1
<b>1ж</b>	2.73	3.8	7.5	2.01	4.5	5.7	2.90	2.4
<b>1з</b>	2.73	3.9	4.3	2.01	4.1	3.5	2.79	5.8
<b>1и</b>	2.69	4.2	7.4	2.10	5.0	5.3	2.98	2.8
<b>1к</b>	3.67	4.4	4.9	2.72	5.4	5.0	4.09	3.2
<b>1л</b>	3.54	4.5	8.1	2.59	5.3	6.2	4.11	1.9
<b>1м</b>	3.59	4.9	7.1	2.71	6.1	7.1	4.09	1.4
<b>1н</b>	2.40	5.6	8.2	1.73	6.4	7.3	2.25	1.3
<b>1о</b>	2.44	5.7	7.9	1.57	6.6	6.6	2.06	1.7
<b>1п</b>	2.70	5.9	7.7	2.17	5.4	4.1	2.93	4.6
<b>1р</b>	3.00	5.9	8.7	2.29	5.5	6.5	2.95	1.7
<b>1с</b>	3.71	6.5	8.3	2.92	6.4	6.3	4.29	1.9
<b>1т</b>	4.12	7.8	8.7	4.85	6.7	6.3	5.72	1.9
<b>1у</b>	4.14	8.0	8.5	4.62	6.4	5.1	5.47	3.0

Таблица 2. Теоретические геометрические параметры конформеров **1a–y**

№	Угол, град								l, Å <sup>a</sup>
	O <sup>1</sup> PC <sup>4</sup> C <sup>3</sup>	O <sup>1</sup> PC <sup>4</sup> C <sup>3'</sup>	O <sup>1</sup> PC <sup>5</sup> C <sup>10</sup>	PC <sup>5</sup> C <sup>10</sup> O <sup>2</sup>	O <sup>2</sup> C <sup>10</sup> NC <sup>6</sup>	C <sup>10</sup> NC <sup>6</sup> C <sup>7</sup>	O <sup>2</sup> C <sup>10</sup> NC <sup>6'</sup>	C <sup>10</sup> NC <sup>6'</sup> C <sup>7'</sup>	
<b>1a</b>	56	55	70	90	-178	-94	2	-91	2.406
<b>1б</b>	-59	176	68	89	-178	-94	1	-90	2.415
<b>1в</b>	52	177	69	90	-178	-94	1	-91	2.405
<b>1г</b>	-176	58	68	89	-177	-94	2	-90	2.410
<b>1д</b>	-50	-39	69	91	-177	-94	3	-93	2.394
<b>1е</b>	-59	35	63	89	-177	-94	1	-90	2.450
<b>1ж</b>	-59	176	68	90	-176	-98	2	79	2.401
<b>1з</b>	56	55	70	90	-177	-97	2	79	2.397
<b>1и</b>	52	178	69	90	-176	-97	2	79	2.396
<b>1к</b>	52	51	61	73	179	94	-1	89	2.431 <sup>б</sup>
<b>1л</b>	-60	177	62	72	178	92	-2	90	2.438 <sup>б</sup>
<b>1м</b>	50	178	63	73	179	94	-1	89	2.437 <sup>б</sup>
<b>1н</b>	59	-38	77	97	-177	-99	2	78	2.374
<b>1о</b>	-50	-38	78	92	-177	-99	2	78	2.368
<b>1п</b>	-176	59	70	90	-177	-97	2	79	2.403
<b>1р</b>	-177	-39	67	91	-177	-94	3	-92	2.389
<b>1с</b>	-178	57	60	73	179	93	-1	90	2.440 <sup>б</sup>
<b>1т</b>	56	-57	175	12	176	104	0	-79	–
<b>1у</b>	-60	-55	165	48	179	-86	2	-94	–

<sup>a</sup> Длина связи P=O<sup>1</sup>...N<sup>1</sup>-C<sup>6</sup>.<sup>б</sup> Длина связи P=O<sup>1</sup>...N<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>.

По данным теоретических расчетов были получены девятнадцать энергетически предпочтительных конформеров (табл. 1). Такое конформационное разнообразие обусловлено наличием в молекуле большого количества осей вращения и различным расположением четырех бутильных заместителей. Для всех полученных конформеров характерны пирамидальное строение атома фосфора и плоский амидный фрагмент. В зависимости от строения ацетамидной части молекулы **1** предпочтительные конформеры можно разделить на три группы.

Наиболее обширная группа включает конформеры **1a–и**, **1н–р**, характеризующиеся *гош*-ориентацией метильного мостика относительно фосфорильной группы (углы O=P–C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp2</sub> составляют 63–78°). В этих конформерах возможен слабый внутримолекулярный контакт между атомом кислорода фосфорильной группы и атомом водорода при первом атоме углерода одного из бутильных заместителей в амидной группе (табл. 2), при этом

образуется семичленный цикл. Конформеры **1a–и**, **1н–р** отличаются расположением трех других бутильных заместителей, которые *гош*- или *транс*-ориентированы относительно связи P=O и *гош*-относительно связи C<sub>sp2</sub>–N.

В конформерах **1к–м**, **п**, входящих во вторую группу, метильный мостик также *гош*-ориентирован относительно связи P=O (табл. 2). В конформерах **1к–м**, **п** возможно возникновение слабого взаимодействия между атомом кислорода фосфорильной группы и атомом водорода при втором атоме углерода одного из бутильных заместителей амидного фрагмента (табл. 2), в результате которого образуется внутримолекулярный восьмичленный цикл. Бутильные заместители *гош*- или *транс*-ориентированы относительно группы P=O и *гош*-относительно связи C<sub>sp2</sub>–N. Конформеры **1к–м**, **п** имеют более высокие значения полярности (более 4 Д), чем конформеры первой группы.

В конформерах **1т** и **1у**, отнесенных к третьей группе, метильный мостик *транс*-ориентирован

относительно связи P=O (табл. 2). Бутильные заместители расположены *гош*- или *транс*- относительно связи P=O и *гош*- относительно связи C<sub>sp2</sub>-N. Конформеры третьей группы имеют наиболее высокие относительные энергии, вероятно, из-за отсутствия внутримолекулярных контактов. Полярность форм **1t** и **1y** тоже самая высокая, более 5 Д (табл. 1).

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

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

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} раствора синтезированного соединения в CDCl<sub>3</sub> зарегистрированы на спектрометре Advance III NanoBay (300.28, 75.50 и 121.56 МГц соответственно). Масс-спектр раствора полученного соединения в метаноле зарегистрирован на масс-спектрометре AmaZon Bruker Daltonik GmbH, режим сканирования Ultra-Scan положительной ионизации, диапазон *m/z* 70–2200.

**N,N-Дибутиламид дибутилфосфинилуксусной кислоты** получен по методу [30] из 2.00 г (9.08 ммоль) дибутилфосфинилуксусной кислоты [33], 1.31 г (1.7 мл, 10.2 ммоль) дибутиламина, 1.08 г (1.5 мл, 10.6 ммоль) Et<sub>3</sub>N, 0.46 г (0.3 мл, 3.4 ммоль) PCl<sub>3</sub> и 40 мл безводного толуола. После обработки реакционной смеси выделено 3.00 г продукта (масло), который был очищен на колонке с SiO<sub>2</sub> в системе CHCl<sub>3</sub>–MeOH (20:0–20:2). Получено 1.10 г (37%) целевого амида в виде густого

бесцветного масла [31]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.91\* т (6H, H<sub>3</sub>C<sup>9</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2), 0.93\* т (6H, H<sub>3</sub>C<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 7.2), 1.22–1.70 м (16H, H<sub>2</sub>C<sup>8+</sup> H<sub>2</sub>C<sup>7+</sup> H<sub>2</sub>C<sup>3+</sup> H<sub>2</sub>C<sup>2</sup>), 1.79–1.94 м (4H, H<sub>2</sub>C<sup>4</sup>P), 2.93 д (2H, H<sub>2</sub>C<sup>5</sup>P, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> 15.2), 3.23–3.39 м (4H, H<sub>2</sub>C<sup>6</sup>N). *Звездочкой* отмечены частично перекрывающиеся сигналы. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, δ<sub>C</sub>, м. д.: 13.62 (C<sup>9</sup>), 13.83 (C<sup>1</sup>), 20.07 и 20.23 (H<sub>2</sub>C<sup>8</sup>), 23.51 д (H<sub>2</sub>C<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> 4.4), 24.17 д (H<sub>2</sub>C<sup>3</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 15.2), 28.50 д (H<sub>2</sub>C<sup>4</sup>P, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 67.0), 29.85 и 31.21 (H<sub>2</sub>C<sup>7</sup>), 34.44 д (H<sub>2</sub>C<sup>5</sup>P, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> 58.2), 46.24 и 48.89 (H<sub>2</sub>C<sup>6</sup>), 165.82 д (C=O, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> 3.2). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ<sub>P</sub> 48.2 м. д. Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 332 (61) [*M* + H]<sup>+</sup>, 663 (32) [*2M* + H]<sup>+</sup>, 685 (19) [*2M*+Na]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 65.42; H 11.41; N 4.38; P 9.52. C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>NO<sub>2</sub>P. Вычислено, %: C 65.22; H 11.56; N 4.23; P 9.34.

Экспериментальное значение дипольного момента было определено по второму методу Дебая [34]. Физические свойства ацетамида измеряли в бензоле при 25°C. Диэлектрические проницаемости растворов соединения **1** определяли на приборе BI-870 (Brookhaven Instruments Corporation), точность измерения ±0.01. Показатели преломления растворов определяли на рефрактометре RA-500 (Kyoto Electronics), точность измерения ±0.0001.

Экспериментальный дипольный момент считывали по формуле (1) [34].

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

Ориентационную поляризацию (237.647 см<sup>3</sup>) определяли по формуле Гуггенгейма–Смита (2) [34].

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

Здесь *M* – молекулярная масса вещества, *d* – плотность растворителя, α и γ – тангенсы углов наклона прямых на графиках ε<sub>*i*</sub>–ω<sub>*i*</sub> и *n<sub>i</sub>*<sup>2</sup>–ω<sub>*i*</sub>; ε<sub>*i*</sub>, *n<sub>i</sub>* и ω<sub>*i*</sub> – соответственно диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и весовая доля растворенного вещества *i*-го раствора. Коэффициенты α (3.731) и γ (–0.075) вычисляли по формулам: α = (ε<sub>*i*</sub> – ε<sub>0</sub>)/ω<sub>*i*</sub> и γ = (*n<sub>i</sub>*<sup>2</sup> – *n*<sub>0</sub><sup>2</sup>)/ω<sub>*i*</sub>, где ε<sub>0</sub> и *n*<sub>0</sub> соответ-

ственно, диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя.

При вычислении моментов по векторно-аддитивной схеме были использованы геометрические параметры из данных теоретических расчетов, а также следующие моменты связей и групп:  $m(C_{sp^3} \rightarrow P)$  0.83 Д [32];  $m(P \rightarrow O)$  3.40 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} Et_3P=O$  [32];  $m(C_{sp^3} \rightarrow C_{sp^2})$  0.75 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} C_6H_5CH_3$  [34];  $m(C \rightarrow O)$  1.94 Д [35];  $m(N \rightarrow C_{sp^2})$  0.94 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} CH_3C(O)NH_2$  [34];  $m(C_{sp^3} \rightarrow N)$  0.53 Д, вычислен из  $\mu_{\text{эксп}} Me_3N$  [34];  $m(H \rightarrow C_{sp^3})$  0.28 Д [36].

Квантово-химические расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3PW91 [37, 38] и расширенного базиса 6-311++G(df, p) [39] с помощью программы GAUSSIAN 09 [40] с полной оптимизацией геометрии. Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось расчетом вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все равновесные структуры, соответствовавшие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели лишь положительные значения частот. Эффекты растворителя (бензола) были включены в рамках CPCM модели [41].

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецова Анастасия Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6736-0698>

Чачков Денис Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0073-3672>

Царькова Ксения Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8730-0521>

Бондаренко Наталья Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6704-6957>

Верещагина Яна Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8259-8143>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Расчеты выполнены в Казанском отделении Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и Казанском федеральном университете.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект

№ 20-03-00119) и частично с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Научно-исследовательского центра «Курчатовский институт».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22010024 для авторизованных пользователей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horwitz E.P., Schulz W.W. The Truex process: A vital tool for disposal of U.S. defense nuclear waste. In New separation chemistry techniques for radioactive waste and other specific applications. Dordrecht: Springer, 1991. P. 21.
2. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одиноц И.Л. // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 2. С. 95; Sharova E.V., Artyushin O.I., Odinets I.L. // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. N 2. P. 95. doi 10.1070/rc2014v083n02abeh004384
3. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Y.M., Vinokurov S.E. // Geochem. Int. 2016. Vol. 54. N 13. P. 1156. doi 10.1134/S0016702916130115
4. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. N 23. P. 7229. doi 10.1039/c7cs00574a
5. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // Усп. хим. 2016. Т. 85. № 9. С. 943; Alyapyshev M.Y., Babain V., Ustynuk Y.A. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. doi 10.1070/rcr4589
6. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Шарова Е.В., Хвостиков В.А. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 8. С. 1099; Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Sharova E.V., Khvostikov V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 8. P. 1226. doi 10.1134/S0036023620080185
7. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С., Хвостиков В.А., Бондаренко Н.А. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 6. С. 837; Turanov A.N., Karandashev V.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S., Khvostikov V.A., Bondarenko N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 6. P. 905. doi 10.1134/s0036023620060248
8. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Артюшин О.И., Бондаренко Н.А. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 3. С. 417; Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Artyushin O.I., Bondarenko N.A. //

- Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 3. P. 383. doi 10.1134/S1070363221030075
9. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 4. С. 534; Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 4. P. 572. doi 10.1134/S0036023621040240
  10. Werner E.J., Biros S.M. // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. N 12. P. 2067. doi 10.1039/c9qo00242a
  11. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н., Хвостиков В.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61. Вып. 6. С. 489; Turanov A.N., Karandashev V.K., Yarkevich A.N., Khvostikov V.A. // Radiochemistry. 2019. Vol. 61. N 6. P. 694. doi 10.1134/s1066362219060092
  12. Bhattacharyya A., Mohapatra P.K. // Radiochim. Acta. 2019. Vol. 107. N 9–11. P. 931. doi 10.1515/ract-2018-3064
  13. Pitchaiah K.C., Sujatha K., Rao C.V.S.B., Subramaniam S., Sivaraman N., Rao P.R.V. // Radiochim. Acta. 2015. Vol. 103. N 4. P. 245. doi 10.1515/ract-2014-2300
  14. Sujatha K., Pitchaiah K., Sivaraman N., Nagarajan K., Srinivasan T., Rao P.V. // Desal. Water Treat. 2013. Vol. 52. P. 470. doi 10.1080/19443994.2013.808729
  15. Annam S., Rao C.B., Sivaraman N., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K. // React. Funct. Polym. 2018. Vol. 131. P. 203. doi 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.026
  16. Kamenik J., Šebesta F., John J., Böhmer V., Rudzevich V., Grüner B. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304. N 1. P. 313. doi 10.1007/s10967-014-3543-x
  17. Artem'ev A.V., Berezin A.S., Brel V.K., Morgalyuk V.P., Samsonenko D.G. // Polyhedron. 2018. Vol. 148. N 1. P. 184. doi 10.1016/j.poly.2018.04.012
  18. Vasil'ev A.A., Aleksenko V.Y., Aleksanyan D.V., Kozlov V.A. // Mendeleev Commun. 2013. Vol. 23. N 6. P. 344. doi 10.1016/j.mencom.2013.11.014
  19. Яркевич А.Н., Брель В.К., Махаева Г.Ф., Серебрякова О.Г., Болтнева Н.П., Ковалева Н.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 1120; Yarkevich A.N., Brel V., Makhaeva G.F., Serebryakova O.G., Boltneva N.P., Kovaleva N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 7. P. 1644. doi 10.1134/s1070363215070129
  20. Rosario-Amorin D., Dehaudt J., Caudle L.J., Dickie D., Paine R.T. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2016. Vol. 191. N 3. P. 520. doi 10.1080/10426507.2015.1091835
  21. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Нелюбина Ю.В., Лысенко К.А., Пасечник М.П., Одинец И.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 9. С. 1856; Sharova E.V., Artyushin O.I., Nelyubina Y.V., Lysenko K., Passechnik M.P., Odinets I.L. // Russ. Chem. Bull. 2008. Vol. 57. N 9. P. 1890. doi 10.1007/s11172-008-0255-9
  22. Caudle L., Duesler E., Paine R. // Inorg. Chim. Acta. 1985. Vol. 110. N 2. P. 91. doi 10.1016/s0020-1693(00)84562-4
  23. Caudle L.J., Duesler E.N., Paine R.T. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24. P. 4441. doi 10.1021/ic00219a054
  24. Aleksenko V.Yu., Sharova E.V., Artyushin O.I., Aleksanyan D.V., Klemenkova Z.S., Nelyubina Yu.V., Petrovskii P.V., Kozlov V.A., Odinets I.L. // Polyhedron. 2013. Vol. 51. N 1. P. 168. doi 10.1016/j.poly.2012.12.025
  25. Das D., Sivaramakrishna A., Gopakumar G., Rao C.B., Sivaraman N., Vijayakrishna K. // Polyhedron. 2018. Vol. 141. P. 215. doi 10.1016/j.poly.2017.11.036
  26. Antipin M.Y., Struchkov Y.T., Matrosov E.I., Kabachnik M.I. // J. Struct. Chem. 1985. Vol. 26. N 3. P. 441. doi 10.1007/bf00749385
  27. Yaftian M., Hassanzadeh L., Eshraghik M., Matt D. // Sep. Purif. Technol. 2003. Vol. 31. N 3. P. 261. doi 10.1016/S1383-5866(02)00203-4.
  28. Kuznetsova A.A., Chachkov D.V., Artyushin O.I., Bondarenko N.A., Vereshchagina Y.A. // Molecules. 2021. Vol. 26. N 16. 4832. doi 10.3390/molecules26164832
  29. Верецагина Я.А., Ханафиева Р.Р., Чачков Д.В., Артюшин О.И., Шарова Е.В., Ишмаева Э.А. // ЖОрХ. Т. 52. Вып. 10. С. 1425; Vereshchagina Y.A., Khanafieva R.R., Chachkov D.V., Artyushin O.I., Sharova E.V., Ishmaeva E.A. // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 10. P. 1413. doi 10.1134/S1070428016100079
  30. Швецов И.К., Трухляев П.С., Калистратов В.А., Кулажко В.Г., Харитонов А.В., Антошин А.Э., Цветков Е.Н. // Радиохимия. 1989. Т. 3. № 2. С. 63.
  31. Кет К.М., Nguyen N.V., Cross D.J. // J. Org. Chem. 1981. Vol. 46. N 25. P. 5188. doi 10.1021/jo00338a025
  32. Ишмаева Э.А., Тимошева А.П., Тимошева Н.В., Верецагина Я.А. Справочник по дипольным моментам фосфорорганических соединений. Казань: Изд. Казанск. унив., 1998. 120 с.
  33. Tsvetkov E.N., Bondarenko N.A., Malakhova I.G., Kabachnik M.I. // Synthesis. 1986. Vol. 1986. N 3. P. 198. doi 10.1055/s-1986-31510
  34. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: ВШ, 1971. 414 с.
  35. Ишмаева Э.А., Зимин М.Г., Галеева Р.М., Пудовик А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. Т. 20. № 3. С. 473; Ishmaeva E.A., Zimin M.G., Galeeva R.M., Pudovik A.N. // Russ. Chem. Bull. 1971. Vol. 20. N 3. P. 473. doi 10.1007/bf00852033
  36. Грибов, Л.А. Попов Е.М. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. Вып. 4. С. 761.
  37. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913

38. *Perdew J.P., Burke K., Wang Y.* // *Phys. Rev. (B)*. 1996. Vol. 54. N 23. P. 16533. doi 10.1103/PhysRevB.54.16533
39. *McLean A.D., Chandler G.S.* // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. N 10. P. 5639. doi 10.1063/1.438980
40. *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.* Gaussian 09. Pittsburgh PA: Gaussian Inc. 2009.
41. *Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V.* // *J. Comp. Chem.* 2003. Vol. 24. N 6. P. 669. doi 10.1002/jcc.10189

## Conformational Analysis of Dibutylphosphorylacetic Acid *N,N*-Dibutylamide in Solution

A. Kuznetsova<sup>a</sup>, D. V. Chachkov<sup>b</sup>, K. V. Tcarkova<sup>c,d</sup>,  
N. A. Bondarenko<sup>c,d</sup>, and Ya. A. Vereshchagina<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

<sup>b</sup> Kazan Department of Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal State Institution “Scientific Research Institute for System Analysis of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420111 Russia

<sup>c</sup> Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 107076 Russia

<sup>d</sup> National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

\*e-mail: yavereshchagina@gmail.com

Received September 17, 2021; revised September 17, 2021; accepted October 14, 2021

Polarity of dibutylphosphorylacetic acid *N,N*-dibutylamide was determined, and its conformational analysis was carried out by the methods of dipole moments and quantum chemistry DFT B3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM. In solution, this acetamide exists as conformational equilibrium of several forms with staggered *gauche*- and *trans*-orientations of the substituents relative to the P=O bond, in which intramolecular contacts are formed with the participation of hydrogen atoms of butyl substituents at the nitrogen atom and the oxygen atom of the P=O group.

**Keywords:** dipole moments, conformational analysis, carbamoylmethylphosphine oxides, DFT calculations