

УДК 547.1':541.67

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ БИС[N-АЛКИЛ-N-(2-ДИФЕНИЛФОСФОРИЛЭТИЛ)]- АМИДОВ ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. А. А. Кузнецова^a, Д. В. Чачков^b, К. В. Царькова^{c,d}, О. И. Артюшин^e,
Н. А. Бондаренко^{c,d}, Я. А. Верещагина^{a,*}

^a Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

^b 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

^c Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, 107076 Россия

^d Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия

^e Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yavereshchagina@gmail.com

Поступило в редакцию 5 октября 2022 г.

После доработки 26 октября 2022 г.

Принято к печати 30 октября 2022 г.

Осуществлен конформационный анализ бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфорилэтил)]амидов дигликолевой кислоты методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p). В растворе N,N-диметил-, N,N-дибутил- и N,N-диоктилзамещенные диамида дигликолевой кислоты существуют в виде равновесия двух групп симметричных или несимметричных конформеров, в некоторых из них возможны внутримолекулярные контакты с участием атомов водорода алкильных заместителей и атомов кислорода эфирного мостика или карбонильных групп.

Ключевые слова: бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфорилэтил)]амиды дигликолевой кислоты, конформационный анализ, дипольные моменты, ИК спектроскопия, квантово-химические расчеты

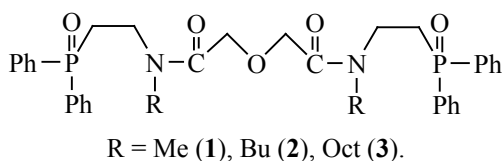
DOI: 10.31857/S0044460X2212006X, **EDN:** MTXJNT

Диамиды дигликолевой кислоты востребованы в качестве экстрагентов для разделения, концентрирования и извлечения редкоземельных элементов и актиноидов из растворов неорганических кислот и применяются при переработке радиоактивных отходов [1–7], используются при модификации композиционных материалов для колоночной хроматографии [8–10].

Одним из распространенных (наиболее изученных и широко используемых среди амидов дигли-

колевой кислоты) лигандов является N,N,N',N'-тетраоктиламид дигликолевой кислоты [11–13]. Известно, что увеличение количества координирующих групп способствует повышению экстракционной способности лигандов [14], поэтому недавно были предложены новые полидентатные бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфорилэтил)]амиды дигликолевой кислоты [15]. По результатам спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P удалось обнаружить существование двух форм, однако детализированная информация о строении этих фосфорилиро-

Схема 1.



ванных диаминов дигликолевой кислоты не была получена [15]. Следует отметить, что в литературе недостаточно внимания уделяется изучению строения подобных свободных лигандов: имеются данные о строении в кристалле нескольких простейших диаминов дигликолевой кислоты [16–18], и преимущественно описано строение металлокомплексов [19–23].

Для подробного изучения реакционной и комплексообразующей способности этих соединений необходимо определить их строение в растворе, именно конформационная подвижность полидентатных лигандов определяет их свойства и позволяет объяснить эффективность комплексообразования в растворе [24, 25]. Например, с помощью DFT-моделирования было предсказано, что тридентатные O,N,O-донорные циклические дилактамы являются гораздо более селективными и эффективными экстрагентами для разделения лантаноидов и актиноидов, чем пиридин-2,6-дикарбоксамиды с открытой структурой, что соответствует экспериментальным данным [26, 27].

В настоящей работе мы осуществили экспериментальный и теоретический конформационный анализ бис[N-метил-N-(2-дифенилфосфорилэтил)]амида дигликолевой кислоты **1**, бис[N-бутил-N-(2-дифенилфосфорилэтил)]амида дигликолевой кислоты **2** и бис[N-октил-N-(2-дифенилфосфорилэтил)]амида дигликолевой кислоты **3**.

Таблица 1. Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений **1–3**

Соединение	α	γ	$P_{ор}$, см ³	μ , Д
1	5.049	0.228	558.851	5.20
2	4.140	0.208	518.376	5.01
3	3.590	0.153	525.615	5.04

ты **3** (схема 1) методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p).

Экспериментальные полярности фосфорилированных диаминов дигликолевой кислоты **1–3** впервые определены в растворе бензола (табл. 1), их величины высоки, что хорошо согласуется с известными данными для соединений четырехкоординированного фосфора, содержащих фосфорильные, карбонильные и эфирные группы.

Для соединений **1–3** были построены все возможные конформации путем вращения частей молекул относительно простых связей. На первом этапе проведены расчеты с использованием метода DFT 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. На втором этапе были проведены расчеты в расширенном базисном наборе 6-311++G(df,p) и отобраны предпочтительные конформеры с энергиями менее 7 кДж/моль.

По данным DFT-расчетов, для диамида **1** было найдено более двадцати конформеров с относительными энергиями менее 7 кДж/моль, однако сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными (дипольные моменты, ИК и ЯМР спектроскопия) позволило значительно сократить количество возможных конформеров, в частности, были исключены конформеры с высокими энергиями Гиббса (более 7 кДж/моль) и имеющие заниженные или завышенные значения теоретических и вычисленных по аддитивной схеме дипольных моментов.

В результате было отобрано четыре предпочтительных конформера **1a–1г** (табл. 2, рис. 1), в которых атомы фосфора имеют пирамидальное строение, фенильные заместители *цис*-ориентированы, а этильные мостики *гош*-ориентированы относительно фосфорильной группы, амидные фрагменты плоские.

В конформерах **1a** и **1б** (рис. 1) эфирный атом кислорода копланарен одной из амидных плоскостей, вторая карбонильная группа расположена *гош* относительно эфирного

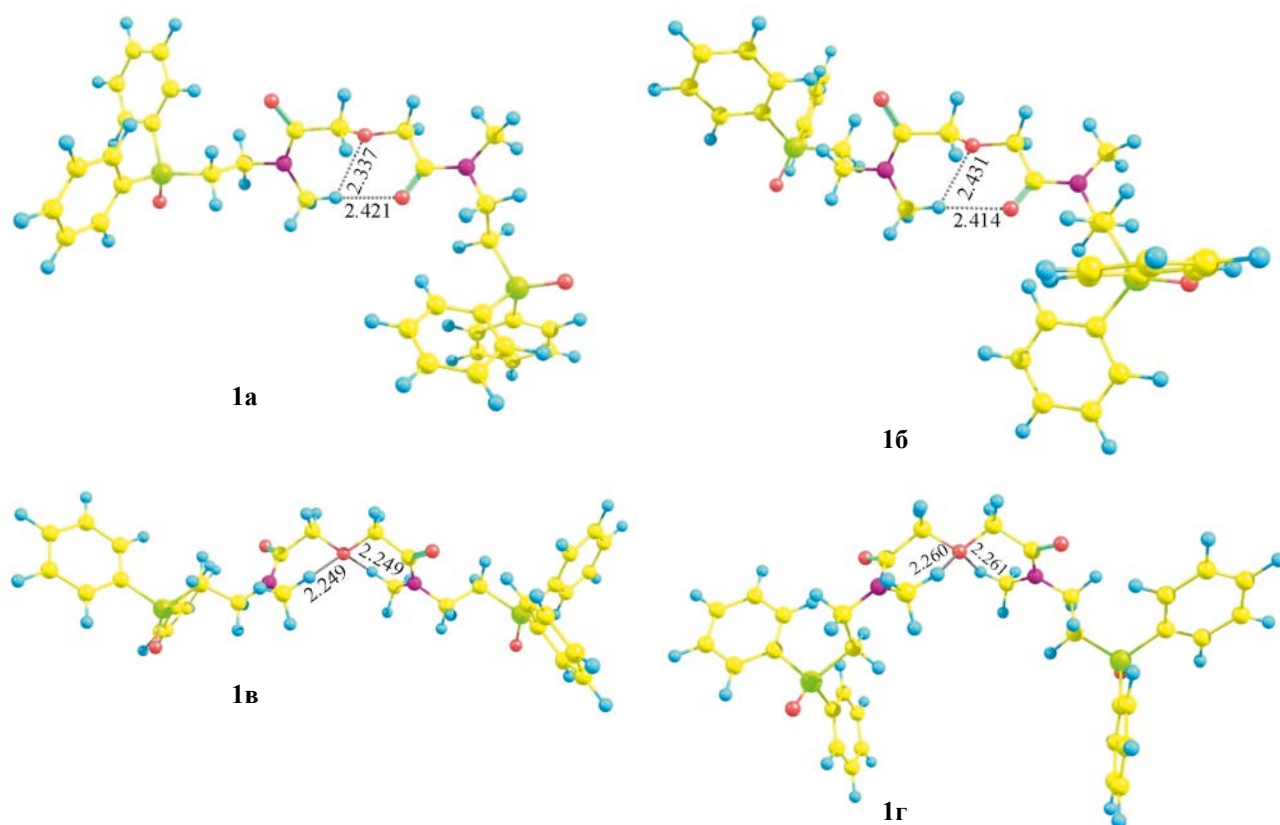


Рис. 1. Структуры конформеров **1а–г** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p).

фрагмента. Отличие конформеров **1а** и **1б** заключается в инвертированном расположении дифенилфосфорилэтильных фрагментов. В формах **1а** и **1б** возможны внутримолекулярные водородные контакты между атомом водорода одного из метильных радикалов и атомом кислорода карбонильной группы или эфирного фрагмента (расстояния $C_{sp^3}-H\cdots O=C$ и $C_{sp^3}-H\cdots O-C_{sp^3}$ равны 2.337 и 2.421 Å для конформера **1а**, 2.341 и 2.414 Å для формы **1б**). Конформеры **1в** и **1г** симметричны (рис. 1), обе карбонильные группы имеют *gash*-расположение относительно эфирного фрагмента, при этом амидные плоскости практически перпендикулярны друг другу. В конформере **1г** дифенилфосфорилэтильные фрагменты инвертированы по сравнению с формой **1в**. По результатам расчетов, в обоих конформерах возможны внутримолекулярные взаимодействия между одним из атомов водорода метильных заместителей и эфирным атомом кислорода (расстояние

$C_{sp^3}-H\cdots O-C_{sp^3}$ составляет 2.249–2.261 Å). Примечательно, что структуры центрального дигликольамидного фрагмента в конформерах **1в** и **1г** и такого же фрагмента в кристалле *N,N'*-бис(4-метоксифенил)амида дигликолевой кислоты (данные PCA [18]) подобны.

Сопоставление ИК спектров соединения **1** в индивидуальном состоянии (масло) и в растворе

Таблица 2. Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты соединения **1**

Конформер	ΔE , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$, Д	$\mu_{\text{выч}}$, Д
1а	0.0	0.0	3.17	2.68
1б	1.1	0.6	4.00	4.13
1в	6.0	3.1	5.36	6.50
1г	6.7	3.7	2.35	3.29

Таблица 3. Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты соединения **2**

Конформер	ΔE , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$, Д	$\mu_{\text{выч}}$, Д
2a	0.0	0.5	3.78	2.57
2б	1.6	3.1	4.44	4.14
2в	1.8	3.7	3.54	2.64
2г	2.5	0.0	2.53	3.74
2д	2.7	0.0	4.13	3.65
2е	3.0	4.4	4.27	3.91
2ж	3.2	2.1	3.75	2.52
2з	3.7	0.9	0.36	1.21
2и	3.7	3.3	2.47	3.58
2к	5.1	4.4	3.47	2.42
2л	5.7	4.0	0.42	1.25

бензола свидетельствует о наличии конформационной неоднородности (рис. S1, см. Дополнительные материалы). Максимумы полос поглощения карбонильных и фосфорильных групп смещены [в индивидуальном состоянии: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1650 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1174 cm^{-1} ; в растворе: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1663 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1198 cm^{-1}]. Полосы поглощения, соответствующие этим группам, являются составными.

Мы полагаем, что в растворе N,N-диметилзамещенный диамид **1** существует в виде двух групп конформеров: к первой группе относятся несимметричные конформеры **1a** и **1б**, структура которых соответствует минорной форме, найденной по данным спектроскопии ЯМР [15]. Вторую группу составляют симметричные конформеры **1в** и **1г**, соответствующие мажорной форме в спектрах ЯМР [15], причем конформационное равновесие сдвинуто в сторону более полярного конформера **1в**. Подобное конформационное поведение установлено и для схожих по строению N-алкил-N-[(2-дифенилфосфорил)этил]амидов дифенилфосфорилауксусной кислоты [28].

По данным расчетов для N,N-дибутил- и N,N-диоктилзамещенных диамида **2** и **3** количество конформеров увеличивается за счет вращения алкильных заместителей, для каждого соединения найдено по одиннадцать предпочтительных конформеров.

В случае N,N-дибутилзамещенного диамида **2** (табл. 3, рис. S2, см. Дополнительные материалы) конформеры **2a** и **2б** аналогичны по строению конформерам **1a** и **1б**. Структура конформеров **2в**, **2ж** и **2к** подобна форме **2a**, а конформеров **2д** и **2е** – форме **2б**, отличия в них обусловлены вращением бутильных заместителей относительно связей N–C_{бутил}. В конформерах **2a** и **2б** с более низкими относительными энергиями бутильные заместители и дифенилфосфорилэтильные фрагменты имеют *анти*-расположение относительно амидных плоскостей, в конформерах **2в**, **2д** и **2ж** одна пара имеет *син*-расположение, а в случае форм **2е** и **2к** обе пары заместителей имеют *син*-конфигурацию. В остальных конформерах атом кислорода копланарен обоим амидным плоскостям, которые практически перпендикулярны друг другу. Отличия возникают в расположении дифенилфосфорилэтильных фрагментов: в парах конформеров **2г**, **2з** и **2и**, **2л** эти фрагменты представляют зеркальные формы. Конформеры **2г** и **2з** симметричные, оба бутильных заместителя и дифенилфосфорилэтильные фрагменты имеют *анти*-расположение относительно амидных плоскостей, тогда как в конформерах **2и** и **2л** одна пара заместителей имеет *син*-конфигурацию. В конформерах **2г**, **2з**, **2и** и **2л** возможны внутримолекулярные водородные контакты между атомами кислорода карбонильных групп и атомами водорода метильных мостиков, а в конформерах **2б**, **2д–ж** и **2к** – между атомом водорода одного из бутильных заместителей и эфирным атомом кислорода (рис. S2, см. Дополнительные материалы). Заметим, что строение центрального дигликоляמידного фрагмента в группе конформеров **2г**, **2з**, **2и**, **2л** идентично таковому в более простом диамиде дигликолевой кислоты (данные РСА [17]).

ИК спектры диамида **2** в индивидуальном состоянии (масло) и в растворе бензола практически совпадают. Для карбонильной группы в растворе наблюдается расщепление максимума полосы поглощения (1648 и 1654 cm^{-1}) по сравнению со спектром индивидуального соединения (1652 cm^{-1}). Максимумы полос поглощения фосфорильных групп наблюдаются при 1181–1182 cm^{-1} . Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям карбонильной и фосфорильной групп, име-

ют уширенную составную форму, что указывает на существование конформационного равновесия.

Анализ экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о том, что соединение **2** существует в растворе в виде двух групп конформеров: несимметричные конформеры **2а**, **2б**, **2в**, **2д**, **2е** и **2ж** соответствуют минорной форме в спектрах ЯМР [15], содержащей магнитно неэквивалентные протоны, остальные конформеры образуют вторую группу, соответствующую мажорной форме.

Для фосфорилированного диамида с октильными заместителями наблюдается такая же конформационная картина, как в случае бутильного производного. Установлено соответствие строения предпочтительных конформеров N,N-диоктилзамещенного диамида **3** (табл. 4, рис. S3, см. Дополнительные материалы) и диамида **2**: формы **3а–3г** и **3ж–3л** подобны конформерам **2а–2г** и **2ж–2л**, **3д–2е** и **3е–2д**, т. е. удлинение N-алкильных заместителей в случае соединений **2** и **3** не приводит к значительным изменениям их конформационного поведения. В конформерах **3в**, **3г**, **3з**, **3и**, **3л** возможны внутримолекулярные водородные контакты с участием атомов кислорода карбонильных групп и атомов водорода метильных мостиков, а в конформерах **3д–ж** и **3к** – с участием эфирного атома кислорода и атома водорода одного из октильных заместителей (рис. S3, см. Дополнительные материалы).

В ИК спектре N,N-диоктилзамещенного диамида **3** (масло) наблюдаются признаки конформационного равновесия. Валентные колебания карбонильной (1183 см⁻¹) и фосфорильной (1652 см⁻¹) групп проявляются в виде уширенных составных полос.

Анализ теоретических и вычисленных согласно аддитивной схеме дипольных моментов предпочтительных конформеров соединений **1–3** показал хорошее согласие их величин.

Таким образом, можно заключить, что в растворе бис[N-метил-N-(2-дифенилфосфорилэтил)]-амид дигликолевой кислоты существует в виде равновесия двух групп конформеров (схема 2): симметричных с *gash*-расположением обеих карбонильных групп относительно эфирного фрагмента и практически перпендикулярным взаимным

Таблица 4. Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные по аддитивной схеме дипольные моменты соединения **3**

Конформер	ΔE , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$, Д	$\mu_{\text{выч}}$, Д
3а	0.0	0.1	3.87	2.64
3б	1.9	3.4	4.51	4.28
3в	2.2	1.5	3.62	2.73
3г	2.6	2.5	2.29	3.51
3д	3.3	3.1	4.44	3.82
3е	3.6	2.6	3.70	2.49
3ж	3.7	0.0	4.04	3.58
3з	3.9	0.9	0.21	0.97
3и	4.5	3.6	2.43	3.55
3к	5.5	7.2	3.41	2.52
3л	6.1	6.3	0.35	1.05

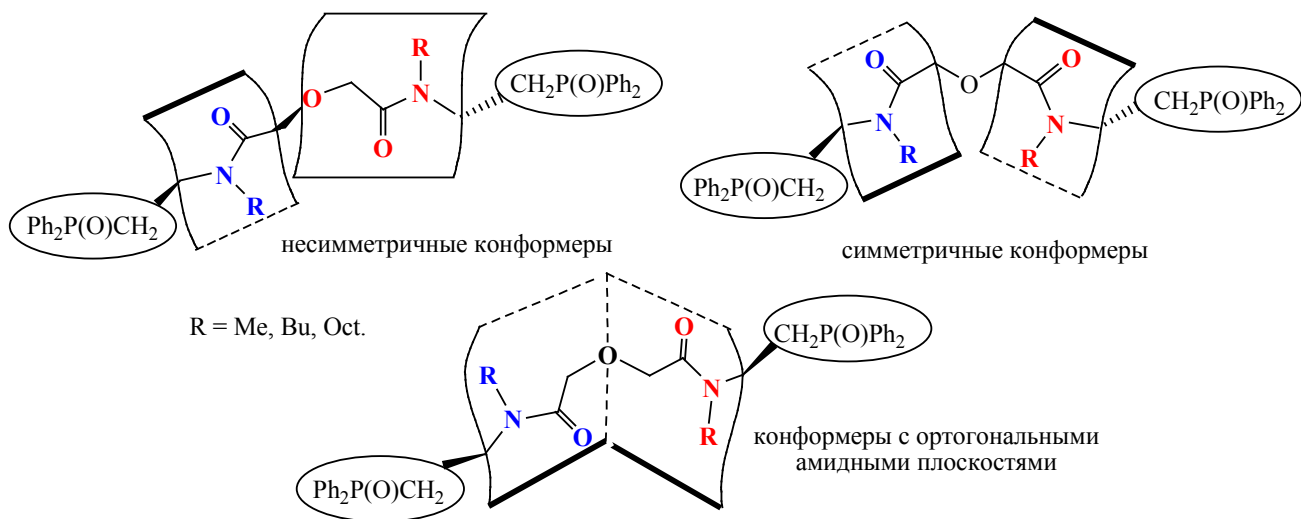
расположением амидных плоскостей и несимметричных, в которых эфирный атом кислорода копланарен одной из амидных плоскостей, а вторая карбонильная группа имеет *gash*-ориентацию относительно эфирного фрагмента. N,N-Дибутил- и N,N-диоктилзамещенные диамиды дигликолевой кислоты существуют в растворе в виде двух групп конформеров, эфирный атом кислорода в которых копланарен одной или двум амидным плоскостям (схема 2). В некоторых предпочтительных конформерах возможно образование внутримолекулярных водородных контактов между атомами водорода алкильных радикалов амидной части молекулы и эфирным атомом кислорода или атомами водорода метильных мостиков и атомами кислорода карбонильных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфорилэтил)]-амиды дигликолевой кислоты **1–3** получены по методике [15].

Экспериментальные дипольные моменты были определены по второму методу Дебая [29]. Физические свойства диамидов дигликолевой кислоты **1–3** определяли в бензоле при 25°C. Диэлектрические проницаемости растворов соединений **1–3** измеряли на приборе BI-870 (Brookhaven Instruments Corporation), точность измерения ± 0.01 . Показате-

Схема 2.



ли преломления растворов определяли на рефрактометре RA-500 (Kyoto Electronics), точность измерения ± 0.0001 . Экспериментальные дипольные моменты были рассчитаны по формуле Дебая (1) [29].

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

Ориентационные поляризации определяли по формуле Гуггенгейма–Смита (2) [29].

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

где M – молекулярная масса вещества, d – плотность растворителя, α и γ – тангенсы углов наклона прямых на графиках $\epsilon_i - w_i$ и $n_i^2 - w_i$; ϵ_i , n_i и w_i – диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и весовая доля растворенного вещества i -раствора соответственно.

При вычислении моментов по векторно-аддитивной схеме были использованы геометрические параметры из данных квантово-химических расчетов, а также следующие моменты связей и групп: $m(\text{C}_{\text{Ph}} \rightarrow \text{P})$ 1.09 Д, вычислен из $\mu_{\text{экср}} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ [30], $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{P})$ 0.83 Д [30]; $m(\text{P}=\text{O})$ 2.94 Д, вычислен из $\mu_{\text{экср}} \text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\text{O}$ [30]; $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^2})$ 0.75 Д, вычис-

лен из $\mu_{\text{экср}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ [29]; $m(\text{C}=\text{O})$ 1.94 Д [31]; $m(\text{N} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^2})$ 0.94 Д, вычислен из $\mu_{\text{экср}} \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ [29]; $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{N})$ 0.53 Д, вычислен из $\mu_{\text{экср}} \text{Me}_3\text{N}$ [29]; $m(\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow \text{O})$ 0.97 Д, вычислен из $\mu_{\text{экср}} \text{Me}_2\text{O}$ [29]; $m(\text{H} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^3})$ 0.28 Д [32].

ИК спектры образцов 1–3 получены с помощью Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70 (диапазон 600–4000 cm^{-1}), оснащенного оптической приставкой НПВО с элементом из германия (MIRacle, PIKE Technologies). Спектры растворов образцов в бензоле регистрировали в кюветах толщиной 0.2 мм из КВг. Концентрации образцов варьировали от 0.025 до 0.1 моль/л.

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3PW91 [33, 34] и расширенного базисного набора 6-311++G(df, p) [35] с помощью программы GAUSSIAN 09 [36] с полной оптимизацией геометрии. Соответствие найденных стационарных точек энергетическим минимумам доказывали методом расчета вторых производных по координатам атомов; при этом все равновесные структуры, соответствовавшие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели только положительные значения частот.

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>

Артюшин Олег Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-5973>

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

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

Теоретические расчеты выполнены в Межведомственном суперкомпьютерном центре Российской академии наук (<http://www.jssc.ru>) и Казанском федеральном университете.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00119) и частично с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»–ИРЕА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта /интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X2212006X для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leoncini A., Huskens J., Verboom W.* // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. N 23. P. 7229. doi 10.1039/c7cs00574a
2. *Whittaker D., Geist A., Modolo G., Taylor R., Sarsfield M., Wilden A.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2018. Vol. 36. N 3. P. 223. doi 10.1080/07366299.2018.1464269
3. *Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. N 3. P. 1751. doi 10.1021/cr200002f
4. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А.* // Усп. хим. 2016. Т. 85. № 9. С. 943; *Alyapyshev M.Y., Babain V., Ustynyuk Y.A.* // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 9. P. 943. doi 10.1070/rcr4589
5. *Werner E.J., Biros S.M.* // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. N 12. P. 2067. doi 10.1039/c9qo00242a
6. *Ansari S.A., Pathak P.N., Manchanda V.K., Husain M., Prasad A.K., Parmar V.S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. N 4. P. 463. doi 10.1081/SEI-200066296
7. *Liu Y., Liu Z., Zhao C., Zhou Y., Gao Y., He H.* // Prog. Chem. 2020. Vol. 32. N 2-3. P. 219. doi 10.7536/PC190824
8. *Ansari S.A., Mohapatra P.K.* // J. Chromatogr. (A). 2017. Vol. 1499. P. 1. doi 10.1016/j.chroma.2017.03.035
9. *Momen M.A., Healy M.R., Tsouris C., Jansone-Popova S., Depaoli D.W., Moyer B.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. Vol. 58. N 43. P. 20081. doi 10.1021/acs.iecr.9b04528
10. *Flores R., Momen M.A., Healy M.R., Jansone-Popova S., Lyon K.L., Reinhart B., Cheshire M.C., Moyer B.A., Bryantsev V.S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2022. Vol. 40. N 1-2. P. 6. doi 10.1080/07366299.2021.1956121
11. *Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19. N 1. P. 91. doi 10.1081/SEI-100001376
12. *Gelis A.V., Lumetta, G.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. N 4. P. 1624. doi 10.1021/ie403569e
13. *Carrott M., Bell K., Brown J., Geist A., Gregson C., Hères X., Maher C., Malmbeck R., Mason C., Modolo G., Müllich U., Sarsfield M.* // Solv. Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32. N 5. P. 447. doi 10.1080/07366299.2014.896580
14. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052; *Rozen A.M., Krupnov B.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 11. P. 973. doi 10.1070/RC1996v065n11ABEN000241
15. *Бондаренко Н.А., Царькова К.В., Белусь С.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С.* // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 221; *Bondarenko N.A., Tcarkova K.V., Belus' S.K., Artyushin O.I., Peregudov A.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 2. P. 181. doi 10.1134/S1070363221020055
16. *Yin S., Cui Y., Wu G., You Q., Sun G.* // Acta Crystallogr. (E). 2009. Vol. 65. N 7. o1654. doi 10.1107/S1600536809022806
17. *Zhang Y.-L., Wang Y.-W., Li Y.-Z., Liu W.-S., Yu K.-B., Wang L.-F.* // Acta Crystallogr. (E). 2001. Vol. 57. N 6. P. o483. doi 10.1107/S1600536801006274
18. *Wen Y.-H., Wen H.-L., Zhang S.-S., Li X.-M., Zhang K.* // Acta Crystallogr. (E). 2006. Vol. 62. N 2. P. o682. doi 10.1107/S160053680600198X
19. *Tian G., Teat S.J., Rao L.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. Vol. 44. P. 32. doi 10.1016/j.inoche.2014.02.050

20. *Kawasaki T., Okumura S., Sasaki Y., Ikeda Y.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 2014. Vol. 87. N 2. P. 294. doi 10.1246/bcsj.20130259
21. *Kou F., Yang S., Zhang L., Teat S.J., Tian G.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. Vol. 71. P. 41. doi 10.1016/j.inoche.2016.06.035
22. *Farger P., Haidon B., Roussel P., Arab-Chapelet B., Rivenet M.* // *Inorg. Chem.* Vol. 58. N 2. P. 1267. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b02744
23. *Ansari S.A., Wadawale A.P., Verboom W., Mohapatra P.K.* // *New J. Chem.* 2022. Vol. 46. N 3. P. 950. doi 10.1039/D1NJ05760J
24. *Mitrofanov A., Andreadi N., Matveev P., Zakirova G., Borisova N., Kalmykov S., Petrov V.* // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 325. P. 115098. doi 10.1016/j.molliq.2020.115098
25. *Борисова Н.Е., Решетова М.Д.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 8. С. 1882; *Borisova N.E., Reshetova M.D.* // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64. N 8. P. 1882. doi 10.1007/s11172-015-1088-y
26. *Ustynyuk Yu.A., Gloriov I.P., Kalmykov S.N., Mitrofanov A.A., Babain V.A., Alyapyshev M.Yu., Ustynyuk N.A.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2014. Vol. 32. N 5. P. 508. doi 10.1080/07366299.2014.915666
27. *Lavrov H.V., Ustynyuk N.A., Matveev P.I., Gloriov I.P., Zhokhov S.S., Alyapyshev M.Yu., Tkachenko L.I., Voronaev I.G., Babain V.A., Kalmykov S.N., Ustynyuk Yu.A.* // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N 33. P. 10926. doi 10.1039/c7dt01009e
28. *Kuznetsova A.A., Chachkov D.V., Artyushin O.I., Bondarenko N.A., Vereshchagina Y.A.* // *Molecules.* 2021. Vol. 26. N 16. P. 4832. doi 10.3390/molecules26164832
29. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: ВШ, 1971. 414 с.
30. *Ишмаева Э.А., Тимошева А.П., Тимошева Н.В., Верецагина Я.А.* Справочник по дипольным моментам фосфорорганических соединений. Казань: Казанск. унив., 1998. 120 с.
31. *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
32. *Грибов, Л.А. Понов Е.М.* // *Докл. АН СССР.* 1962. Т. 145. № 4. С. 761.
33. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
34. *Perdew J.P., Burke K., Wang Y.* // *Phys. Rev. (B).* 1996. Vol. 54. N 23. P. 16533. doi 10.1103/PhysRevB.54.16533
35. *McLean A.D., Chandler G.S.* // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. N 10. P. 5639. doi 10.1063/1.438980
36. *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.

Conformational Analysis of Diglycolic Acid Bis[*N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphorylethyl)]amides

A. A. Kuznetsova^a, D. V. Chachkov^b, K. V. Tcarkova^{c,d}, O. I. Artyushin^e,
N. A. Bondarenko^{c,d}, and Ya. A. Vereshchagina^{a,*}

^a Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

^b 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

^c Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 107076 Russia

^d National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

^e A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: yavereshchagina@gmail.com

Received October 5, 2022; revised October 26, 2022; accepted October 30, 2022

The conformational analysis of bis[*N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphorylethyl)]amides of diglycolic acid was carried out by the methods of dipole moments, IR spectroscopy and quantum chemistry DFT B3PW91/6-311++G(df,p). In solution, *N,N*-dimethyl-, *N,N*-dibutyl- and *N,N*-dioctylsubstituted diamides of diglycolic acid exist as an equilibrium of two groups of symmetrical or unsymmetrical conformers, in some of them intramolecular contacts with the participation of the hydrogen atoms of alkyl substituents and the oxygen atoms of the ether bridge or carbonyl groups are possible.

Keywords: bis[*N*-alkyl-*N*-(2-diphenylphosphorylethyl)]amides of diglycolic acid, conformational analysis, dipole moments, IR spectroscopy, quantum chemical calculations