

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТРИС(4-МЕТИЛФЕНИЛ)ФОСФИНА И ЕГО ХАЛЬКОГЕНИДОВ

© 2020 г. А. А. Кузнецова^a, Р. Р. Исмагилова^a, Д. В. Чачков^b, Н. А. Белогорлова^c,
С. Ф. Малышева^c, Я. А. Верещагина^{a, *}

^a ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская 18
*e-mail: yavereshchagina@yahoo.com

^b Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН,
филиал ФГУ «Федеральный научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН»,
420111, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского 2/31

^c ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1

Поступила в редакцию 03 сентября 2020 г.

После доработки 10 сентября 2020 г.

Принята к публикации 12 сентября 2020 г.

Конформационный анализ трис(4-метилфенил)фосфина и его оксида, сульфида и селенида осуществлен методами дипольных моментов и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p). Установлено, что в растворе эти соединения существуют в виде единственного симметричного конформера с *gosh, gosh, gosh*-ориентацией заместителей у атома фосфора относительно связи P=X (X = НЭП, О, S, Se).

Ключевые слова: трис(4-метилфенил)фосфин, фосфинхалькогениды, дипольные моменты, конформационный анализ, DFT расчеты.

DOI: 10.31857/S0514749220120083

Фосфины с пространственно затрудненными, в том числе метилфенильными, заместителями и кратными связями фосфор–халькоген широко используются для синтеза координационных соединений различных металлов. Комплексы переходных металлов, содержащие трис(метилфенил)замещенные фосфины в качестве лигандов, являются катализаторами во многих процессах органического синтеза [1–8]. Трис(4-метилфенил)фосфин используется для модификации цеолитов [9] и как лиганд в синтетических моделях активного центра Fe–Fe гидрогеназы, применяемой для производства водорода [10]. Координационные соединения меди (I) и европия (III) с трис(метилфенил)фосфинами обладают люминесцентными свойствами [11, 12]. Многие биологически активные соедине-

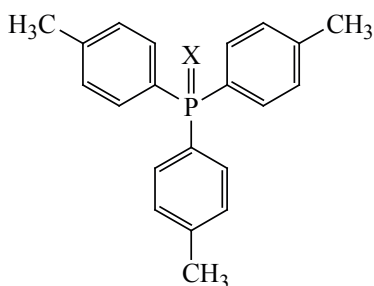
ния включают трис(4-метилфенил)фосфин в качестве лиганда, например, палладиевые, платиновые и серебряные комплексы проявляют противоопухолевые свойства [13–16], соединения ртути (II), серебра (I) и кадмия (II) обладают антибактериальной активностью [17], комплексы одновалентного серебра являются также противовоспалительными агентами [18]. Трис(метилфенил)замещенные фосфины могут применяться для получения полупроводниковых нановолокон [19], а трис(4-метилфенил)фосфиноксид способен стабилизировать различные пероксиды [20].

В литературе содержатся данные о молекулярном строении трис(4-метилфенил)фосфина [21, 22], его оксида [23, 24] и селенида [25], трис(2-метилфенил)фосфина и его халькогенидов [26–28],

полученные для кристаллического состояния. Более полные сведения имеются для трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов: данные рентгеноструктурного анализа [29, 30] и конформационного анализа в растворе [31]. С использованием неэмпирических методов DFT, TD-DFT и гибридного функционала B3LYP были рассчитаны геометрическое строение медного комплекса с трис(2-метилфенил)фосфином и параметры электронных переходов [32]. Полуэмпирическим методом PM3 были найдены предпочтительные конформеры трис(2-метилфенил)замещённых фосфина и его халькогенидов, рассчитаны их структурные параметры и инверсионные барьеры [33]. Несмотря на значительное число публикаций, посвященных структурным исследованиям трифенилфосфина и его халькогенидов, информация о строении фосфинов с тремя радикалами, в которых арильные кольца имеют заместители, и связями фосфор–халькоген (халькоген – кислород, сера и селен) в растворе ограничена.

Ранее нами был осуществлен конформационный анализ трис(3-метилфенил)фосфина и его оксида, сульфида и селенида [31]. В настоящей работе с целью выявления влияния положения метильного заместителя в ароматическом кольце на пространственное строение мы исследовали пространственное строение трис(4-метилфенил)фосфина **1**, трис(4-метилфенил)фосфинооксида **2**, трис(4-метилфенил)фосфинсульфида **3** и трис(4-метилфенил)фосфинселенида **4** в растворе методами дипольных моментов и квантово-химических расчётов DFT B3PW91/6-311++G(df,p) и провели сопоставление полученных результатов с данными для трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов (схема 1).

Схема 1.



X = НЭП (1), O (2), S (3), Se (4).

Экспериментальные дипольные моменты соединений **1–4** в 1,4-диоксане и соединений **1, 3, 4** в бензоле были определены с помощью второго метода Дебая (табл. 1).

Экспериментальная полярность фосфинхалькогенидов **2–4** достаточно высока, что характерно для соединений четырёхкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и находится в согласии с известными данными [34, 35]. Следует отметить, что экспериментальные дипольные моменты фосфина **1** имеют завышенные значения (табл. 1), тогда как величины дипольных моментов трис(3-метилфенил)фосфина составляют 1.45 (бензол) и 1.85 (диоксан) Д [31]. Вероятно, в случае фосфина **1** повышение полярности является следствием частичной димеризации молекул и возникновения межмолекулярных взаимодействий [36]: по данным теоретических расчетов, возможно образование димера фосфина **1** ($\Delta E = -2.7$ кДж/моль, $\mu = 3.74$ Д).

Теоретический конформационный анализ соединений **1–4** был осуществлен с помощью квантово-химических расчётов с использованием метода B3PW91 и расширенного базиса 6-311++G(df,p). Для каждого из соединений **1–4** были найдены энергетически предпочтительные конформеры, рассчитаны их относительные энергии и теоретические дипольные моменты (табл. 2, см. рисунок).

Согласно квантово-химическим расчётам для трис(4-метилфенил)фосфина **1** найден один энергетически предпочтительный конформер (табл. 2). Атом фосфора имеет пирамидальное строение, метилфенильные заместители расположены в виде *пропеллера* и *гош,гош,гош*-ориентированы относительно оси P–НЭП (см. рисунок), углы наклона ароматических колец относительно оси P–НЭП одинаковы и равны -40° . Пространственное строение симметричного конформера **1a** согласуется с известными данными РСА для этого фосфина [21, 22].

Фосфинооксид **2** по данным квантово-химических расчётов также существует в виде одного конформера **2a** (табл. 2), в котором атом фосфора пирамидален (см. рисунок). Метилфенильные заместители имеют *пропеллерное* расположение и *гош,гош,гош*-ориентацию относительно кратной

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

№	Растворитель	α	γ	$P_{ор}, \text{см}^3$	$\mu, \text{Д}$
1	Бензол	3.331	0.311	172.711	2.89 (1.96 [34])
	Диоксан	5.784	0.541	261.419	3.56 (2.20 [34])
2	Диоксан	7.301	0.438	413.265	4.47 (4.88 бензол [34])
3	Бензол	10.133	0.304	621.734	5.49 (5.39 [34])
	Диоксан	12.635	0.487	673.437	5.71
4	Бензол	7.347	0.309	507.412	4.96
	Диоксан	10.777	0.483	650.119	5.61 (5.79 CCl_4 [35])

связи фосфор–кислород. Диэдральные углы между связями P=O и $\text{C}_{sp^2}\text{--C}_{sp^2}$ имеют одинаковые величины -31° , то есть заместители *гош,гош,гош*-ориентированы относительно фосфорильной связи. Строение конформера **2a** согласуется с молекулярными структурами трис(4-метилфенил)фосфиноксида, полученными методом PCA [23, 24], для которых наблюдалось такое же строение, диэдральные углы $\text{O=P--C}_{sp^2}\text{--C}_{sp^2}$ в кристалле фосфиноксида равны между собой и составляют 40° [23].

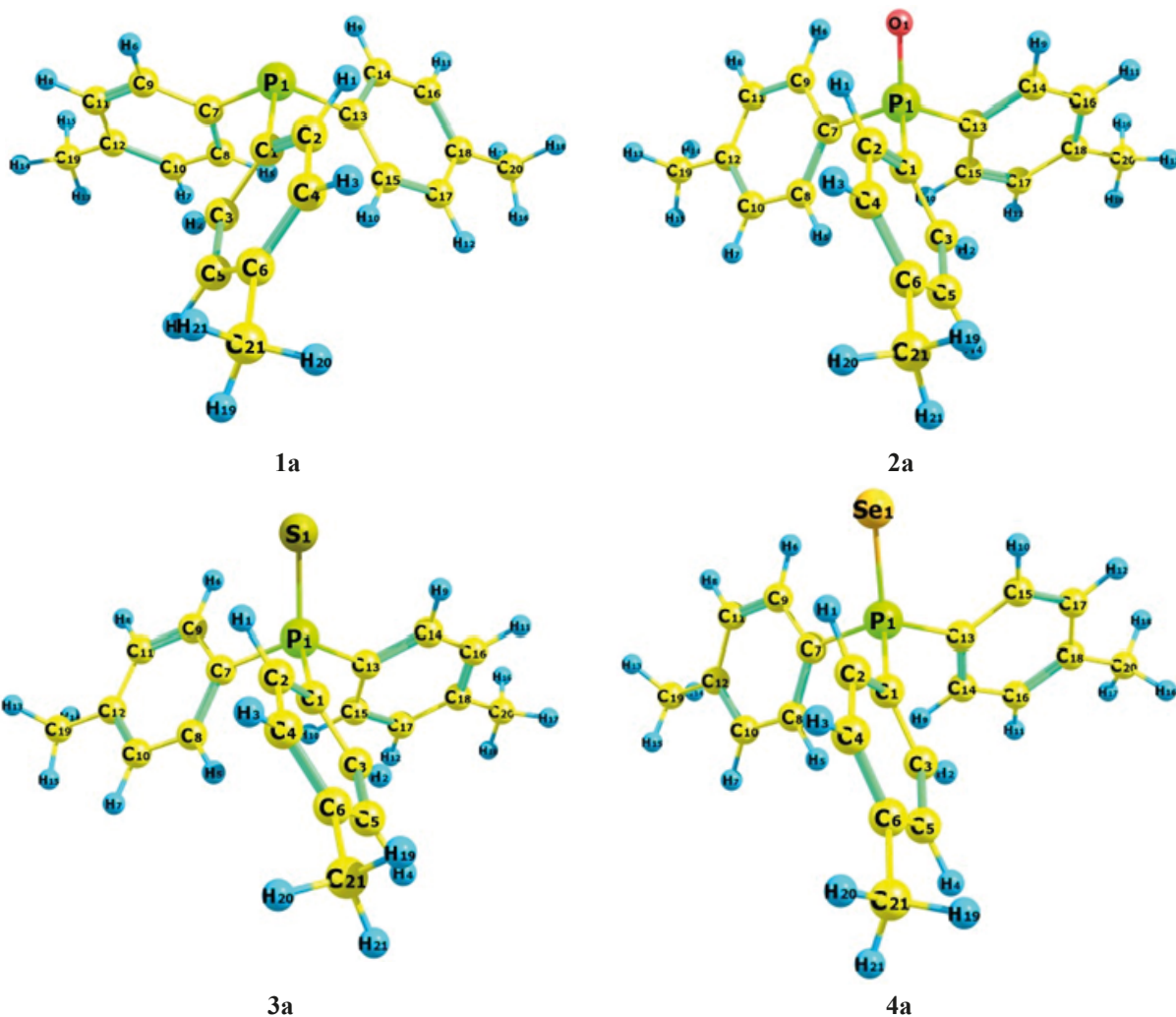
Для фосфинсульфида **3** найдена одна энергетически предпочтительная форма молекулы **3a** с пирамидальным атомом фосфора и *пропеллерным* расположением заместителей (табл. 2, см. рисунок). Метилфенильные радикалы *гош,гош,гош*-ориентированы относительно связи P=S, при этом диэдральные углы $\text{S=P--C}_{sp^2}\text{--C}_{sp^2}$ одинаковы и равны 37° . Расстояния между атомом серы тиофосфорильной группы и одним из атомов водорода каждого арильного заместителя составляют $2.987\text{--}2.988 \text{ \AA}$, следовательно, в конформере **3a** возможно образование слабых внутримолекулярных водородных контактов.

В случае трис(4-метилфенил)фосфинселенида **4**, как и для соединений **1–3**, найден один предпочтительный конформер **4a** (табл. 2), атом фосфора в нем пирамидален, арильные заместители расположены в виде *пропеллера* и имеют *гош,гош,гош*-ориентацию относительно селенофосфорильной группы (см. рисунок). Диэдральные углы между связями P=Se и $\text{C}_{sp^2}\text{--C}_{sp^2}$ практически одинаковы и равны $37\text{--}38^\circ$. Пространственное строение конформера **4a** хорошо согласуется с данными о молекулярной структуре фосфинселенида **4**, полученной с помощью PCA [25]. Расстояния между атомом селена группы P=Se и одним из атомов водорода каждого метилфенильного заместителя равны: $\text{Se}\cdots\text{H}^1 3.059 \text{ \AA}$, $\text{Se}\cdots\text{H}^6 3.057 \text{ \AA}$ и $\text{Se}\cdots\text{H}^9 3.061 \text{ \AA}$, что свидетельствует о возможном возникновении внутримолекулярных водородных контактов в конформере **4a**, как и в кристалле фосфинселенида **4** [25], и молекуле трис(3-метилфенил)фосфинселенида [31].

Экспериментальные и вычисленные согласно векторно-аддитивной схеме дипольные моменты фосфинхалькогенидов **2–4** хорошо согласуются с

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

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



Предпочтительные конформеры соединений **1–4** по данным DFT B3PW91/6-311++G(df,p).

теоретическими величинами (табл. 1, 2). Значения дипольных моментов соединений **1–4**, как и в случае трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов [31], закономерно возрастают в соответствии с увеличением полярности группы $P=X$ ($X = \text{NЭП, O, S, Se}$), вносящей основной вклад в общий момент молекулы.

Сопоставление экспериментальных и вычисленных значений полярности с результатами теоретических расчетов (табл. 1, 2) позволило нам сделать вывод, что трис(4-метилфенил)фосфин, его оксид, сульфид и селенид существуют в растворе в виде одного симметричного конформера, имеющего форму тригональной пирамиды. В предпочтительных конформерах **1a–4a** арильные заместители расположены подобно *пропеллеру* и

гош,гош,гош-ориентированы относительно связи $P=X$ ($X = \text{NЭП, O, S, Se}$).

Полученные результаты находятся в соответствии с известными данными о пространственном строении соединений трех- и четырехкоординированного фосфора с тремя арильными заместителями и двойными связями фосфор–халькоген (халькоген – кислород, сера, селен) [31, 37].

Таким образом, сравнительный анализ экспериментальных и теоретических результатов для трис(4-метилфенил)фосфина и его халькогенидов с аналогичными для трис(3-метилфенил)фосфинов [31] показал, что их конформационное поведение в растворе существенно различается. Независимо от присутствия и природы атома халькогена в молекуле, именно наличие метильных групп в третьем

положении фенильных колец обеспечивает большее разнообразие предпочтительных ротамеров за счет расположения метилрадикалов относительно связи P=X (X = НЭП, О, S, Se): трис(3-метилфенил)фосфин и его халькогениды в растворе существуют в виде конформационного равновесия нескольких форм, в которых заместители имеют заслоненную *цис*- или незаслоненную *гош*-ориентацию относительно связи P=X (X = НЭП, О, S, Se), тогда как для трис(4-метилфенил)фосфинов **1–4** предпочтительными являются единственные конформеры с шахматной *гош*-ориентацией заместителей, строение которых согласуется с молекулярными структурами этих соединений в кристалле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез трис(4-метилфенил)фосфина **1** приведен в работе [38], а его халькогениды **2–4** синтезированы по модернизированной методике, опубликованной в работе [30].

Для определения экспериментальных значений дипольных моментов использовали второй метод Дебая. Диэлектрическая проницаемость разбавленных растворов соединений **1–4** определена в бензоле и диоксане при 25°C с использованием прибора BI-870 (Brookhaven Instruments Corporation), точность определения ± 0.01 . Показатели преломления растворов определены на рефрактометре RA-500 (Kyoto Electronics), точность измерений ± 0.0001 . Расчёт экспериментальных дипольных моментов осуществлён по формуле [39]:

$$\mu = 0.01283 \sqrt{P_{\text{оп}} T}.$$

Ориентационные поляризации определены по формуле Гуггенгейма–Смита [39]:

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

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 – соответственно диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и весовая доля растворенного вещества i -раствора.

Вычисление дипольных моментов по векторно-аддитивной схеме проведено с использованием теоретических геометрических параметров, а так-

же следующих моментов связей и групп: $m(\text{P}=\text{O})$ 2.94 Д, вычислен из $\mu_{\text{эксп}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$ [34], $m(\text{P}=\text{S})$ 3.29 Д, вычислен из $\mu_{\text{эксп}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$ [34], $m(\text{P}=\text{Se})$ 3.34 Д, вычислен из $\mu_{\text{эксп}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$ [40], $m(\text{C}_{\text{sp}^2}\rightarrow\text{P})$ 0.39 Д, вычислен из $\mu_{\text{эксп}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ [34], $m(\text{tolyl}\rightarrow\text{P})$ 1.06 Д, вычислен из $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ [39].

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программы Gaussian 09 [41] 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.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00119).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu C., Lu Y.-X., Lou X.-H., Wang Z.-Q., Fu W.-J., Ji B.-M. *Transition Met. Chem.* **2011**, *36*, 637–642. doi 10.1007/s11243-011-9513-z
- Ghorbani-Choghamarani A., Naghipour A., Heidarizadi F., Shirkhani R., Notash B. *Inorg. Chim. Acta.* **2016**, *446*, 97–102. doi 10.1016/j.ica.2016.02.045
- Wang S., Yu L., Li P., Meng L., Wang L. *Synthesis.* **2011**, *10*, 1541–1546. doi 10.1055/s-0030-1259998
- Ma Y., Qing S., Li N., Zhang L., Li S., Gao Z., Li H., Eli W., Wang T. *Int. J. Chem. Kinet.* **2015**, *47*, 621–628. doi 10.1002/kin.20933
- Yoda H., Nakatani K., Terashima T., Ouchi M., Sawamoto M. *Macromolecules.* **2010**, *43*, 5595. doi 10.1021/ma100589b
- Chambrier I., Roşca D.-A., Fernandez-Cestau J., Hughes D.L., Budzelaar P.H.M., Bochmann M. *Organometallics.* **2017**, *36*, 1358–1364. doi 10.1021/acs.organomet.7b00077
- Mahato M., Van Hecke K., Nayek H.P. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32*, e4336. doi 10.1002/aoc.4336
- Barbato C., Baldino S., Ballico M., Figliolia R., Magnolia S., Siega K., Herdtweck E., Strazzolini P.,

- Chelucci G., Baratta W. *Organometallics*. **2018**, *37*, 65–77. doi 10.1021/acs.organomet.7b00737
9. Okumura K., Okazaki K., Yamashita H., Koga Y. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2018**, *268*, 285–292. doi 10.1016/j.micromeso.2018.04.025
10. Lin H.-M., Li J.-R., Mu C., Li A., Liu X.-F., Zhao P.-H., Li Y.-L., Jiang Z.-Q., Wu H.-K. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e5196. doi 10.1002/aoc.5196
11. Yanagisawa K., Kitagawa Y., Nakanishi T., Akama T., Kobayashi M., Seki T., Fushimi K., Ito H., Taketsugu T., Hasegawa Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *32*, 3843–3848. doi 10.1002/ejic.201700815
12. Liang P., Kobayashi A., Sameera W.M.C., Yoshida M., Kato M. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5929–5938. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b00439
13. Aziz I., Sirajuddin M., Nadeem S., Tirmizi S.A., Khan Z., Munir A., Ullah K., Farooqi B.A., Khan H., Tahir M.N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 2073–2082. doi 10.1134/S1070363217090249
14. Khan S.Z., Zia-ur-Rehman, Butler I.S., Belanger-Gariepy F. *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *105*, 140–146. doi 10.1016/j.inoche.2019.04.019
15. Imran M., Zia-ur-Rehman, Kondratyuk T., Belanger-Gariepy F. *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *103*, 12–20. doi 10.1016/j.inoche.2019.02.007
16. Banti C.N., Papatriantafyllopoulou C., Manoli M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8681–8696. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b01241
17. Vatannavaz L., Sabounchei S.J., Sedghi A., Bayat M., Van Hecke K., Chehregani Rad A. *J. Coord. Chem.* **2020**, *73*, 87–102. doi 10.1080/00958972.2019.1710497
18. Banti C.N., Giannoulis A.D., Kourkoumelis N., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *142*, 132–144. doi 10.1016/j.jinorgbio.2014.10.005
19. Wang J., Yang Q., Zhang Z., Li T., Zhang S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2010**, *39*, 227–233. doi 10.1039/b912525f
20. Arp F.F., Bhuvanesh N., Blümel J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14312–14325. doi 10.1039/c9dt03070k
21. Wang H., Wang Y.-B., Liu B.-N., Tang S.-G., Wei P. *Acta Crystallogr., Sect. E.* **2008**, *64*, o1783. doi 10.1107/S160053680802374X
22. Sobolev A.N., Bel'skii V.K., Romm I.P., Gur'yano-va E.N. *J. Struct. Chem.* **1983**, *42*, 434–438. doi 10.1007/BF00747805
23. Arp F.F., Bhuvanesh N., Blümel J. *Experimental Crystal Structure Determination. CCDC 1937469.* **2019**. doi 10.5517/ccdc.csd.cc231309
24. Churchill M.R., See R.F., Randall S.L., Atwood J.D. *Acta Crystallogr., Sect. C.* **1993**, *49*, 345–347. doi 10.1107/S0108270192006073
25. Muller A. *Acta Crystallogr., Sect. E.* **2011**, *67*, o45. doi 10.1107/S1600536810050567
26. Cameron T.S., Dahlen B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1975**, *15*, 1737–1751. doi 10.1039/P29750001737
27. Skelton B.W., Effendy, White A.H. *Experimental Crystal Structure Determination. CCDC 1860835.* **2018**. doi 10.5517/ccdc.csd.cc20gbys
28. Fronczek F.R. *Experimental Crystal Structure Determination. CCDC 1021095.* **2014**. doi 10.5517/cc138jkg
29. Cameron T.S., Howlett K.D., Miller K. *Acta Crystallogr., Sect. B.* **1978**, *34*, 1639. doi 10.1107/S0567740878006214
30. Sterkhova I.V., Smirnov V.I., Malysheva S.F., Kuimov V.A., Belogorlova N.A. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1197*, 681–690. doi 10.1016/j.molstruc.2019.07.094
31. Исмагилова Р.Р., Кузнецова А.А., Чачков Д.В., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Верещагина Я.А. *ЖОХ.* **2018**, *88*, 1770–1775. [Ismagilova R.R., Kuznetsova A.A., Chachkov D.V., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Vereshchagina Y.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 2251–2256.] doi 10.1134/S1070363218110026
32. Zhao Y., Chai W.-X., Song L., Zhang Y.-C., Shi H.-S., Tao X.-D., Shu K.-Y. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 1123–1128. doi 10.1080/10426507.2016.1146274
33. Yavari I., Hadigheh-Rezvan V. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2001**, *174*, 151–162. doi 10.1080/10426500108040240
34. Ишмаева Э.А., Тимошева А.П., Тимошева Н.В., Верещагина Я.А. *Справочник по дипольным моментам фосфорорганических соединений.* Казань: Изд-во Казанского университета, **1998**.
35. Baliah V., Subbarayan P. *Indian J. Chem., Sect. A.* **1990**, *29*, 390–392.
36. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. *Водородная связь.* М.: Мир, **1964**. [Pimentel G.C., McClellan A.L. *The Hydrogen Bond.* San Francisco: Freeman, **1960**.]
37. Верещагина Я.А., Ишмаева Э.А., Зверев В.В. *Усп. хим.* **2005**, *74*, 323–342. [Vereshchagina Y.A., Ishmaeva E.A., Zverev V.V. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 297–315.] doi 10.1070/RC2005v074n04ABEH000890
38. Malysheva S.F., Kuimov V.A., Belogorlova N.A., Albanov A.I., Gusarova N.K., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6240–6245. doi 10.1002/ejoc.201901005

39. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. *Справочник по дипольным моментам*. М.: Высшая школа, 1971.
40. Lux F., Paetzold R., Danel J., Sobczyk L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. 1975, 71, 1610–1617. doi 10.1039/F29757101610
41. 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., Cosi 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: Gaussian, 2009.

Experimental and Theoretical Conformational Analysis of Tris(4-methylphenyl)phosphine and its Chalcogenides

A. A. Kuznetsova^a, R. R. Ismagilova^a, D. V. Chachkov^b, N. A. Belogorlova^c,
S. F. Malysheva^c, and Ya. A. Vereshchagina^{a, *}

^a Kazan Federal University, 420008, Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, ul. Kremlevskaya 18

*e-mail: yavereshchagina@yahoo.com

^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 RAS”,

420111, Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, ul. Lobachevskogo 2/31

^c A.E. Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1

Received September 3, 2020; revised September 10, 2020; accepted September 12, 2020

Conformational analysis of tris(4-methylphenyl) phosphine and its oxide, sulfide and selenide was carried out by the methods of dipole moments and quantum chemistry DFT B3PW91/6-311++G(df,p). It was found that in solution these compounds exist as a single symmetric conformer with *gauche, gauche, gauche*-orientation of the substituents at the phosphorus atom relative to the P=X bond (X = lone pair, O, S, Se).

Keywords: tris(4-methylphenyl)phosphine, phosphine chalcogenides, dipole moments, conformational analysis, DFT calculations