

# ПОЛЯРНОСТЬ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТРИ(1-НАФТИЛ)ФОСФИНА, ТРИ(2-НАФТИЛ)ФОСФИНА И ИХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

© 2021 г. А. А. Кузнецова<sup>a</sup>, Д. В. Чачков<sup>b</sup>, Н. А. Белогорлова<sup>c</sup>, В. А. Куимов<sup>c</sup>, С. Ф. Малышева<sup>c</sup>, Я. А. Верещагина<sup>a, \*</sup>

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

<sup>b</sup> Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук – филиал  
Федерального государственного учреждения  
«Федеральный научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН»,  
Россия, 420111 Казань, ул. Лобачевского, 2/31

<sup>c</sup> ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию: 16.03.2021 г.

После доработки 27.03.2021 г.

Принята к публикации 30.03.2021 г.

Методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p) определена полярность и установлено строение три[1-(или 2-)нафтил]фосфинов и их халькогенидов. В растворе для три(1-нафтил)фосфина предпочтителен единственный конформер с *gosh, gosh, gosh*-ориентацией заместителей у атома фосфора; три(2-нафтил)фосфин и их халькогениды существуют в виде нескольких находящихся в конформационном равновесии форм с *пропеллерным* расположением заместителей и *цис*- или *гош*-ориентацией связей  $C_{sp2}-C_{sp2}$  и  $P=X$  ( $X = NЭП, O, S, Se$ ).

**Ключевые слова:** три(1-нафтил)фосфин, три(2-нафтил)фосфин, фосфинхалькогениды, дипольные моменты, конформационный анализ, ИК спектроскопия, DFT расчеты

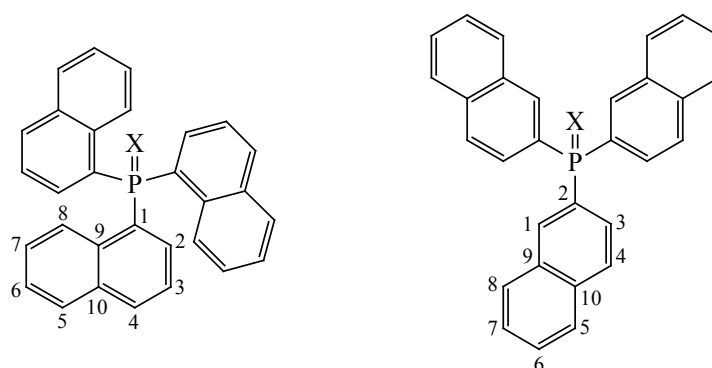
DOI: 10.31857/S0514749221080036

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрастает интерес к третичным фосфинам с объемными ароматическими заместителями, используемым для дизайна металлокомплексов. Комплексы, содержащие три(1-нафтил)фосфин в качестве лиганда, выступают в роли катализаторов [1–9] и проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с комплексами, содержащими трифенилфосфин [1, 2]. Координационные соединения  $Cu(I)$  с три(1-нафтил)фосфиновыми лигандами проявляют люминесцентные свойства [2]. Комплексы  $Au(I)$  с три(1-нафтил)фосфином обладают люминесцентными свойствами [10, 11] и противоопухолевой активностью [12]. В литературных источниках описано строение тринафтилзамещенных фосфи-

нов в кристаллическом состоянии [13–15] или в составе комплексов, в которых эти фосфины выступают как лиганды [2, 11–13, 16, 17]. Несмотря на значительное число триарилфосфинов, используемых для создания металлокомплексов, описаны лишь единичные соединения, включающие тринафтилзамещенные фосфинхалькогениды, например, сэндвичевый биядерный комплекс рения(I) с 2 молекулами три(1-нафтил)фосфинооксида [13].

Напротив, сведения о строении в растворе соединений трех- и четырехкоординированного фосфора, содержащих объемные полициклические, в том числе 1-нафтильные и 2-нафтильные, заместители и связи  $P=X$  ( $X = O, S, Se$ ), крайне ограничены. В то же время данные о конформационных свойствах таких соединений совершенно необхо-



X = НЭП (1), О (2), S (3), Se (4).

X = НЭП (5), О (6), S (7), Se (8).

Рис. 1. Структуры соединений 1–8

димы для изучения их физико-химических характеристик и реакционной способности.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

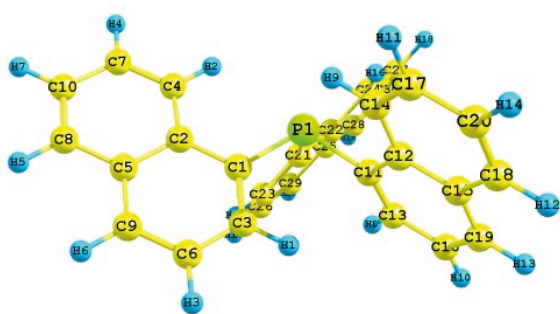
В настоящей работе с целью выявления особенностей строения, в том числе влияния расположения объемных нафтильных заместителей, мы впервые определили полярность три(1-нафтил)- и три(2-нафтил)фосфинов и их халькогенидов и исследовали их пространственное строение в растворе методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/

6-311++G(df,p). Полученные результаты представляют эффективную основу для изучения реакционной способности арилзамещенных фосфинов и их халькогенидов.

Экспериментальные дипольные моменты три(1-нафтил)фосфина (1), три(1-нафтил)фосфиноксида (2), три(1-нафтил)фосфинсульфида (3), три(1-нафтил)фосфинселенида (4), три(2-нафтил)фосфина (5), три(2-нафтил)фосфиноксида (6), три(2-нафтил)фосфинсульфида (7), три(2-нафтил)фосфинселенида (8) в растворах бензола, 1,4-ди-

Таблица 1. Коэффициенты расчетных уравнений, ориентационные поляризации и экспериментальные дипольные моменты соединений 1–8

Соединение	Растворитель	$\alpha$	$\gamma$	$P_{ор}$ , см <sup>3</sup>	$\mu$ , Д
1	Тетрахлорметан	2.527	1.321	50.104	1.56
2	Диоксан	6.639	0.738	413.420	4.47
3	Бензол	6.883	0.490	534.000	5.08
	Диоксан	7.515	0.774	411.690	4.46
4	Бензол	5.074	0.386	433.119	4.58
	Диоксан	6.871	0.547	510.105	4.97
5	Бензол	1.027	0.616	31.326	1.23
	Бензол	6.549	0.490	487.830	4.86
6	Диоксан	8.433	0.730	538.335	5.10
	Бензол	4.738	0.671	339.324	4.05
7	Диоксан	6.063	1.033	360.610	4.18
	Бензол	7.308	0.593	620.295	5.48
8	Диоксан	10.485	0.709	789.581	6.18



1a

Рис. 2. Предпочтительный конформер соединения **1** по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p)

оксана или тетрахлорметана определены с помощью второго метода Дебая (табл. 1).

Полярность фосфинов **1** и **5** невелика, что характерно для соединений трёхкоординированного фосфора, тогда как полярность фосфинхалькогенидов **2–4** и **6–8** достаточно высока и соответствует диапазону значений для соединений четырёхкоординированного фосфора с двойными связями фосфор–халькоген (P=O, P=S, P=Se) [18].

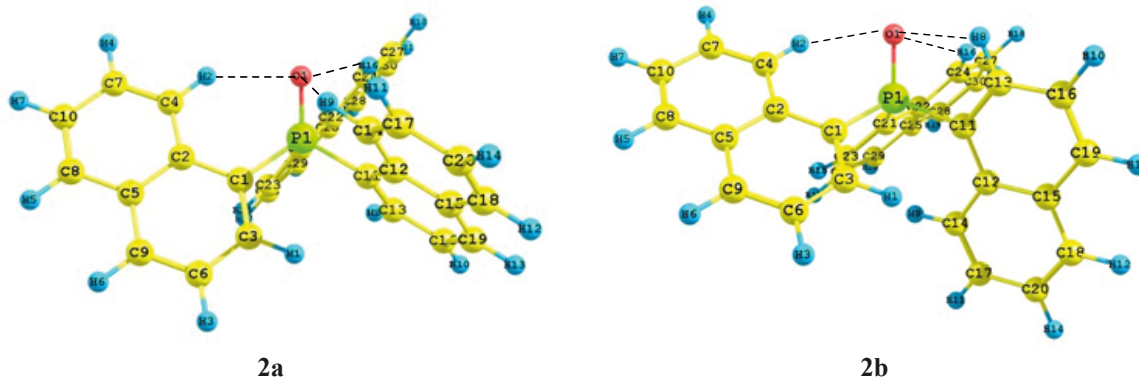
Теоретический конформационный анализ фосфинов и их халькогенидов **1–8** осуществлен с помощью квантово-химических расчетов методом теории дифференциала плотности ВЗРW91/6-311++G(df,p), который хорошо себя зарекомендовал в исследовании строения подобных фосфорорганических соединений [19]. Для каждого из соединений **1–8** были найдены предпочтительные конформеры (приведены для соединений **1**, **2**, **5** и **7** на рис. 2–5, для соединений **3**, **4**, **6** и **8** – на рис. 1П–4П, доп. материалы), рассчитаны их относительные энергии и теоретические дипольные

моменты (табл. 2, 3). Возникновение конформеров обусловлено внутренним вращением молекул относительно связей P–C<sub>sp2</sub> (арил), приводящем к различному расположению нафтильных радикалов относительно группы P=X (X = НЭП, O, S, Se). Процентное содержание конформеров в равновесной смеси было оценено на основе энергий Гиббса, полученных квантово-химическими расчётами.

Согласно теоретическим расчётам, для три(1-нафтил)фосфина (**1**) найден единственный предпочтительный конформер **1a** (табл. 2), в котором атом фосфора пирамидален, нафтильные заместители расположены подобно *пропеллеру* и *гош,гош,гош*-ориентированы относительно группы P–НЭП (рис. 2). Двугранные углы между осью P–НЭП и связями C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp2</sub> одинаковы и составляют 42°. Полученные данные согласуются с литературными сведениями о строении молекулы фосфина **1** в кристалле [14, 15].

Для соединения **1** зарегистрированы ИК спектры в кристаллическом состоянии и в растворе хлороформа. При переходе от жидкого образца к твёрдому не происходит «вымораживания» полос поглощения, что свидетельствует о реализации в растворе только одного конформера.

Введение фосфорильной группы в фосфиноксид **2** приводит к увеличению количества предпочтительных конформеров до 2 (табл. 2), в которых атом фосфора пирамидален, нафтильные заместители имеют *пропеллерное* расположение (рис. 3). Конформеры **2a** и **2b** отличаются пространственной ориентацией заместителей: в симметричной



2a

2b

Рис. 3. Предпочтительные конформеры соединения **2** по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p)

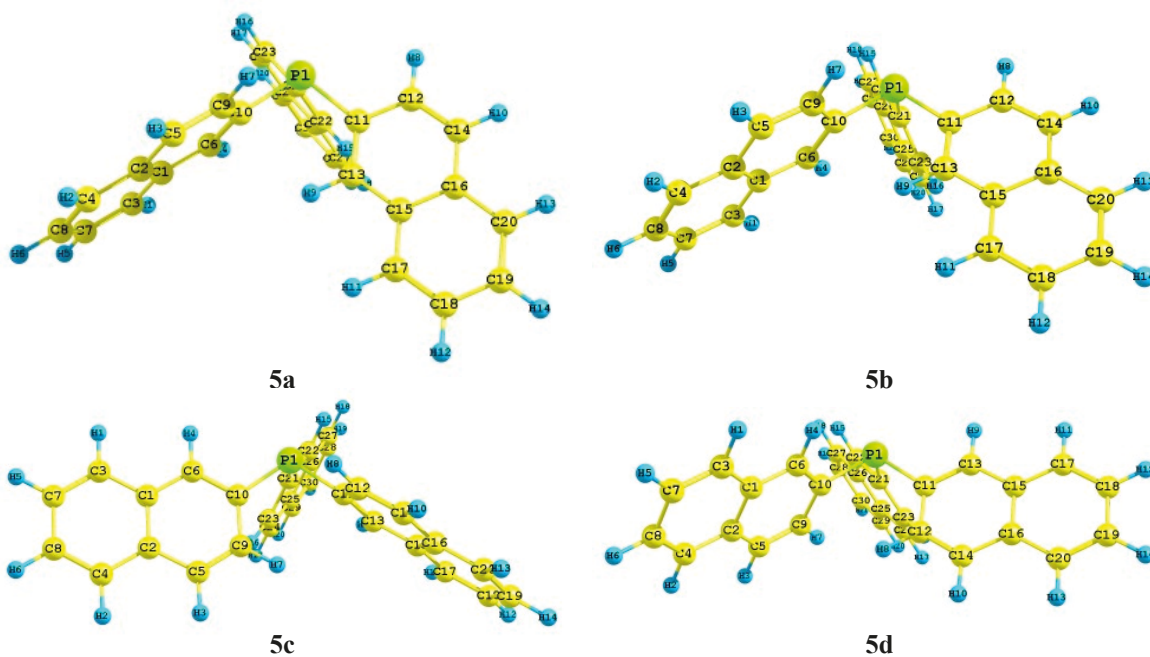


Рис. 4. Предпочтительные конформеры соединения **5** по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p)

форме **2a**, обладающей нулевой относительной энергией, нафтильные заместители *гош*-ориентированы относительно связи P=O (двугранные углы  $O^1=P^1-C^1-C^2$ ,  $O^1=P^1-C^{11}-C^{12}$  и  $O^1=P^1-C^{21}-C^{22}$  имеют одинаковые значения  $44^\circ$ ). В менее выгод-

ном конформере **2b** наблюдается разворот одного из нафтильных радикалов в противоположную сторону от группы P=O, и заместители у атома фосфора (а именно связи  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  нафтильных радикалов) имеют *гош,цис,гош*-ориентацию отно-

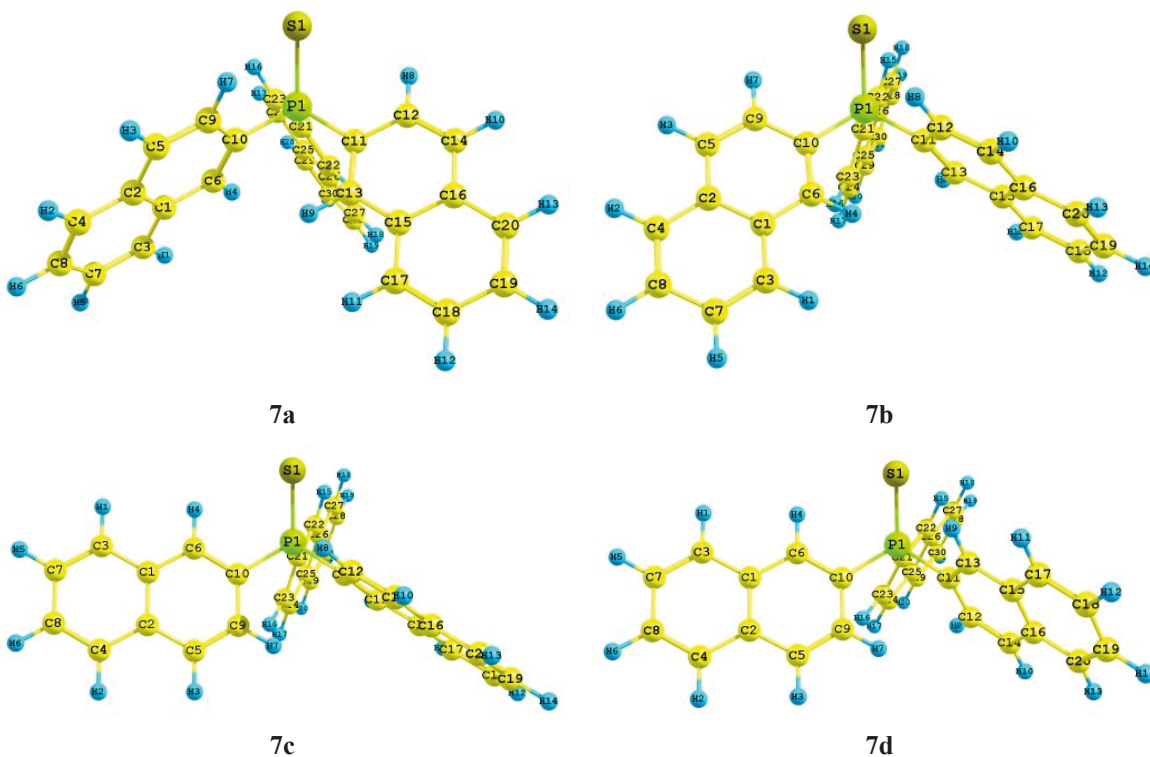


Рис. 5. Предпочтительные конформеры соединения **7** по данным DFT ВЗРW91/6-311++G(df,p)

**Таблица 2.** Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные дипольные моменты, процентное содержание и некоторые геометрические параметры предпочтительных конформеров соединений **1–4**

Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$n$ , %	$X \cdots H^2$ , Å	$X \cdots H^9$ ( $H^{8*}$ ), Å	$X \cdots H16$ , Å
<b>1a</b>	0.0	0.0	1.06	1.34	100.0			
<b>2a</b>	0.0	0.0	3.56	4.28	97.2	2.322	2.323	2.322
<b>2b</b>	7.3	8.8	3.86	4.06	2.8	2.368	2.325*	2.489
<b>3a</b>	0.0	0.0	4.23	4.63	74.6	2.708	2.707	2.707
<b>3b</b>	1.5	2.7	4.61	4.46	25.4	2.773	2.567*	2.862
<b>4a</b>	0.0	0.0	4.40	4.66	60.7	2.798	2.799	2.800
<b>4b</b>	0.4	1.1	4.81	4.51	39.3	2.867	2.641*	2.951

сительно связи P=O (двугранные углы  $O^1=P^1-C^1-C^2$  47°,  $O^1=P^1-C^{11}-C^{13}$  14.5° и  $O^1=P^1-C^{21}-C^{22}$  55°).

Расстояние между одним из атомов водорода каждого нафтильного заместителя и атомом кислорода фосфорильной группы в ротамерах **2a**, **b** свидетельствует о возможном возникновении слабых внутримолекулярных взаимодействий  $C_{sp^2}-H \cdots O=P$  (табл. 2). Конформер **2a** соответствует структуре три(1-нафтил)фосфиноксида в кристалле [13], по данным РСА значения двугранных углов  $O=P-C_{sp^2}-C_{sp^2}$  составляют 42°, 43° и 47°, расстояния  $C_{sp^2}-H \cdots O=P$  равны 2.45–2.46 Å.

В ИК спектрах образцов три(1-нафтил)фосфиноксида (**2**) в кристалле и растворе в хлористом метиле количество полос поглощения ( $\nu_{P=O}$  1160  $cm^{-1}$ ) не меняется, что может свидетельствовать о его конформационной однородности. По данным квантово-химических расчётов частоты валентных колебаний связи P=O в конформерах **2a** и **2b** близки между собой – 1184 и 1187  $cm^{-1}$ , что делает эти формы практически неразличимыми в ИК спектрах. Вероятно, именно поэтому в экспериментальных ИК спектрах соединения **2** признаков конформационной неоднородности не наблюдается. Анализ экспериментальных и теоретических данных для фосфиноксида **2** свидетельствует о практическом ананкомерном равновесии с преобладанием конформера **2a**.

Замена фосфорильной группы на тиофосфорильную в соединении **3** не приводит к изменению количества предпочтительных конформеров. Согласно квантово-химическим расчётам, для

фосфинсульфида **3** существуют 2 предпочтительных конформера (табл. 2), характеризующихся пирамидальным строением атома фосфора и *пропеллерным* расположением заместителей относительно связи P=S (рис. 1П, доп. материалы). В симметричном конформере **3a** с нулевой относительной энергией нафтильные заместители *гош, гош, гош*-ориентированы относительно связи P=S (двугранные углы  $S^1=P^1-C^1-C^2$ ,  $S^1=P^1-C^{11}-C^{12}$  и  $S^1=P^1-C^{21}-C^{22}$  имеют одинаковые значения 50°). Так же, как и в случае фосфиноксида **2**, формы **3a** и **3b** отличаются расположением одного нафтильного радикала, конденсированное кольцо которого развёрнуто в противоположную сторону от связи P=S. В конформере **3b** связи  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  *гош, цис, гош*-ориентированы относительно группы P=S (двугранные углы  $S^1=P^1-C^1-C^2$  54°,  $S^1=P^1-C^{11}-C^{12}$  12° и  $S^1=P^1-C^{21}-C^{22}$  61°). Теоретические расстояния между одним из атомов водорода каждого нафтильного фрагмента и атомом серы тиофосфорильной группы (табл. 2) свидетельствуют о возможном возникновении внутримолекулярных водородных контактов.

Согласно теоретическим расчётам, для три(1-нафтил)фосфинселенида (**4**) также найдены 2 предпочтительных конформера, отличающихся ориентацией нафтильных заместителей (табл. 2, рис. 2П, доп. материалы). Как и в случае фосфиноксида **2** и фосфинсульфида **3**, в конформере **4a**, обладающем нулевой относительной энергией, реализуется *гош, гош, гош*-ориентация нафтильных групп относительно связи P=Se (двугранные углы  $Se^1=P^1-C^1-C^2$ ,  $Se^1=P^1-C^{11}-C^{12}$  и

$\text{Se}^1=\text{P}^1-\text{C}^{21}-\text{C}^{22}$  имеют одинаковые значения  $50^\circ$ ) (табл. 2). Изменение ориентации одного из заместителей, проявляющееся в повороте второго кольца нафтильного фрагмента в противоположную сторону от селенофосфорильной группы, приводит к увеличению энергии конформера **4b** (табл. 2), связи  $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$  *гош,цис,гош*-ориентированы относительно группы  $\text{P}=\text{Se}$  (двугранные углы  $\text{Se}^1=\text{P}^1-\text{C}^1-\text{C}^2$   $55^\circ$ ,  $\text{Se}^1=\text{P}^1-\text{C}^{11}-\text{C}^{13}$   $11^\circ$  и  $\text{Se}^1=\text{P}^1-\text{C}^{21}-\text{C}^{22}$   $62^\circ$ ). Следует отметить, что в конформерах **4a** и **4b** возможно возникновение контактов между одним из атомов водорода каждого из нафтильных заместителей и атомом селена группы  $\text{P}=\text{Se}$  (табл. 2). Подобные внутримолекулярные взаимодействия  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Se}$  наблюдались, например, в кристаллах трис(4-метилфенил)фосфинселенида [20], а также в молекулах *S*-этилдифенэтилфосфиноселениоата [19].

Изменение положения замещения нафтильных радикалов у атома фосфора могло повлиять на конформационные характеристики три(2-наф-

тил)фосфинов **5–8** по сравнению с три(1-нафтил)фосфинами **1–4**, и мы провели сопоставительный анализ данных для этих соединений.

Для три(2-нафтил)фосфина (**5**) с помощью квантово-химических расчётов найдены 4 энергетически предпочтительных конформера **5a–d** (табл. 3, рис. 4), в которых атом фосфора пирамидален, а нафтильные заместители расположены в виде *пропеллера*. В отличие от три(1-нафтил)фосфина (**1**), в симметричном конформере **5a** *гош,гош,гош*-ориентированные нафтильные заместители развёрнуты в противоположную от НЭП сторону (двугранные углы между осью  $\text{P}-\text{НЭП}$  и связями  $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$  одинаковы и равны  $-42^\circ$ ). В конформере **5b** два заместителя сохраняют *гош*-расположение, а третий – *цис*-ориентирован относительно НЭП (двугранные углы  $\text{НЭП}-\text{P}-\text{C}^{10}-\text{C}^6$   $-45^\circ$ ,  $\text{НЭП}-\text{P}-\text{C}^{11}-\text{C}^{13}$   $-48^\circ$  и  $\text{НЭП}-\text{P}-\text{C}^{21}-\text{C}^{22}$   $-28^\circ$ ). В конформере **5c** нафтильные заместители *гош,гош,гош*-ориентированы (двугранные углы между осью  $\text{P}-\text{НЭП}$  и связями  $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$  равны  $34^\circ$ ,  $30^\circ$  и

**Таблица 3.** Относительные энергии, энергии Гиббса, теоретические и вычисленные дипольные моменты и процентное содержание предпочтительных конформеров соединений **5–8**

Конформер	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\mu_{\text{теор}}$ , Д	$\mu_{\text{выч}}$ , Д	$n$ , %
<b>5a</b>	0.0	0.0	1.65	1.28	39.4
<b>5b</b>	1.1	0.8	1.52	1.32	28.1
<b>5c</b>	2.5	2.1	1.42	1.35	17.0
<b>5d</b>	5.0	2.3	1.35	1.31	15.5
<b>6a</b>	0.0	0.0	4.87	4.05	43.7
<b>6b</b>	0.2	1.2	4.48	4.09	26.5
<b>6c</b>	0.6	1.9	4.07	4.12	20.1
<b>6d</b>	2.1	3.7	3.67	4.14	9.8
<b>7a</b>	0.0	0.0	5.54	4.56	41.3
<b>7b</b>	0.6	0.7	5.12	4.55	31.4
<b>7c</b>	1.8	2.2	4.76	4.54	16.9
<b>7d</b>	4.4	3.4	4.51	4.55	10.4
<b>8a</b>	0.0	0.0	5.71	4.61	38.5
<b>8b</b>	0.7	0.2	5.29	4.62	36.2
<b>8c</b>	2.0	2.2	4.93	4.60	15.9
<b>8d</b>	5.0	3.5	4.70	4.61	9.4

54°). В симметричном конформере **5d** заместители *гош,гош,гош*-ориентированы относительно НЭП (двугранные углы между осью Р–НЭП и связями  $C_{sp2}-C_{sp2}$  одинаковы и составляют 39°).

При введении фосфорильной группы в соединение **6** количество предпочтительных конформеров не меняется: согласно теоретическим расчётам найдены 4 конформера **6a–d** (табл. 3, рис. 3П, доп. материалы), в которых атом фосфора пирамидален, 2-нафтильные заместители расположены в виде *пропеллера*. В конформере **6a** нафтильные заместители (а именно связи  $C_{sp2}-C_{sp2}$ ) *гош,гош,гош*-ориентированы относительно связи Р=О (двугранные углы  $O=P-C_{sp2}-C_{sp2}$  составляют –35°). Для формы **6b** наблюдается *гош,гош,цис*-расположение заместителей относительно фосфорильной связи (двугранные углы  $O^1=P^1-C^{10}-C^6$  33°,  $O^1=P^1-C^{11}-C^{13}$  50° и  $O^1=P^1-C^{21}-C^{22}$  18°). В конформере **6c** реализуется *цис,цис,гош*-ориентация заместителей относительно связи Р=О (двугранные углы  $O^1=P^1-C^{10}-C^6$  –20°,  $O^1=P^1-C^{11}-C^{13}$  –13° и  $O^1=P^1-C^{21}-C^{22}$  –62°), а в конформере **6d** все 3 заместителя *цис*-ориентированы относительно связи Р=О (двугранные углы между связями Р=О и  $C_{sp2}-C_{sp2}$  имеют одинаковые значения 26°). Значения теоретического дипольного момента конформера **6a**, имеющего нулевую относительную энергию, и экспериментального момента фосфиноксида **6**, определенного в бензоле, практически равны (табл. 1, 3).

Согласно квантово-химическим расчётам, для фосфинсульфида **7** найдено 4 энергетически предпочтительных конформера **7a–d** (табл. 3), по строению аналогичных конформерам фосфиноксида **6**. Для всех форм наблюдается пирамидальное строение и *пропеллерная* ориентация нафтильных групп относительно связи Р=S (рис. 3П, доп. материалы). Симметричный конформер **7a** с нулевой относительной энергией характеризуется *гош,гош,гош*-ориентацией заместителей по отношению к связи Р=S (двугранные углы  $S=P-C_{sp2}-C_{sp2}$  равны –40°), при этом конденсированные кольца направлены в противоположную сторону от тиофосфорильной группы. В форме **7b** нафтильные радикалы *гош,гош,цис*-расположены относительно связи Р=S (двугранные углы  $S^1=P^1-C^{10}-C^9$  40°,  $S^1=P^1-C^{11}-C^{12}$  51° и  $S^1=P^1-C^{21}-C^{22}$  22°), а в

конформере **7c** – *цис,гош,цис* (двугранные углы  $S^1=P^1-C^{10}-C^6$  28°,  $S^1=P^1-C^{11}-C^{12}$  57° и  $S^1=P^1-C^{21}-C^{22}$  21°). Конформер **7d** с наибольшей энергией характеризуется *гош,гош,гош*-расположением нафтильных заместителей относительно связи Р=S (двугранные углы  $S=P-C_{sp2}-C_{sp2}$  одинаковы и равны 33°).

В конформерах **7b, c, d** возможны слабые внутримолекулярные взаимодействия между одним из атомов водорода одной или двух нафтильных групп и атомом серы (**7b**:  $S\cdots H^{15}$  2.820 Å; **7c**:  $S\cdots H^4$  2.875 Å,  $S\cdots H^{15}$  2.800 Å; **7d**:  $S\cdots H^4$  2.918 Å,  $S\cdots H^9$  2.920 Å и  $S\cdots H^{15}$  2.918 Å).

При сравнении ИК спектров три(2-нафтил)фосфинсульфида (**7**) в кристалле и растворе в хлористом метиле обнаружены признаки конформационного равновесия: количество полос поглощения увеличивается при переходе от твёрдого состояния к раствору (рис. 6). В спектре раствора соединения **7** проявляются 3 полосы 803, 821 и 833  $cm^{-1}$  (неплоские деформационные колебания связей С–Н в 1,3,4-замещённых ароматических системах), тогда как в спектре кристалла – только одна полоса при 817  $cm^{-1}$ . В теоретических спектрах конформеров **7a–d** наблюдаются соответствующие колебания в интервале 834–839  $cm^{-1}$ . Экспериментальные и смоделированные частоты валентных колебаний группы Р=S близки и составляют 682 (в кристалле), 702 (**7a**), 694 (**7b**), 701 (**7c**) и 698 (**7d**)  $cm^{-1}$ .

Для фосфинселенида **8**, как и для фосфиноксида **6** и фосфинсульфида **7**, предпочтительны 4 конформера **8a–d** (табл. 3), в которых атом фосфора пирамидален, нафтильные заместители расположены подобно *пропеллеру* относительно связи Р=Se. В конформере **8a** с нулевой относительной энергией реализуется *гош,гош,гош*-ориентация заместителей (двугранные углы между связями Р=Se и  $C_{sp2}-C_{sp2}$  совпадают и равны –40°). В конформере **8b** заместители *гош,гош,цис*-ориентированы (двугранные углы:  $Se^1=P^1-C^{10}-C^9$  42°,  $Se^1=P^1-C^{11}-C^{12}$  51° и  $Se^1=P^1-C^{21}-C^{22}$  22°), в форме **8c** – *цис,цис,гош*-конфигурация относительно связи Р=Se (двугранные углы:  $Se^1=P^1-C^{10}-C^6$  –29°,  $Se^1=P^1-C^{11}-C^{13}$  –20° и  $Se^1=P^1-C^{21}-C^{23}$  –58°). В симметричном конформере **8d** все 3 заместителя ориентированы *гош* относительно связи Р=Se (двугранные углы  $Se=P-C_{sp2}-C_{sp2}$  равны 34°).

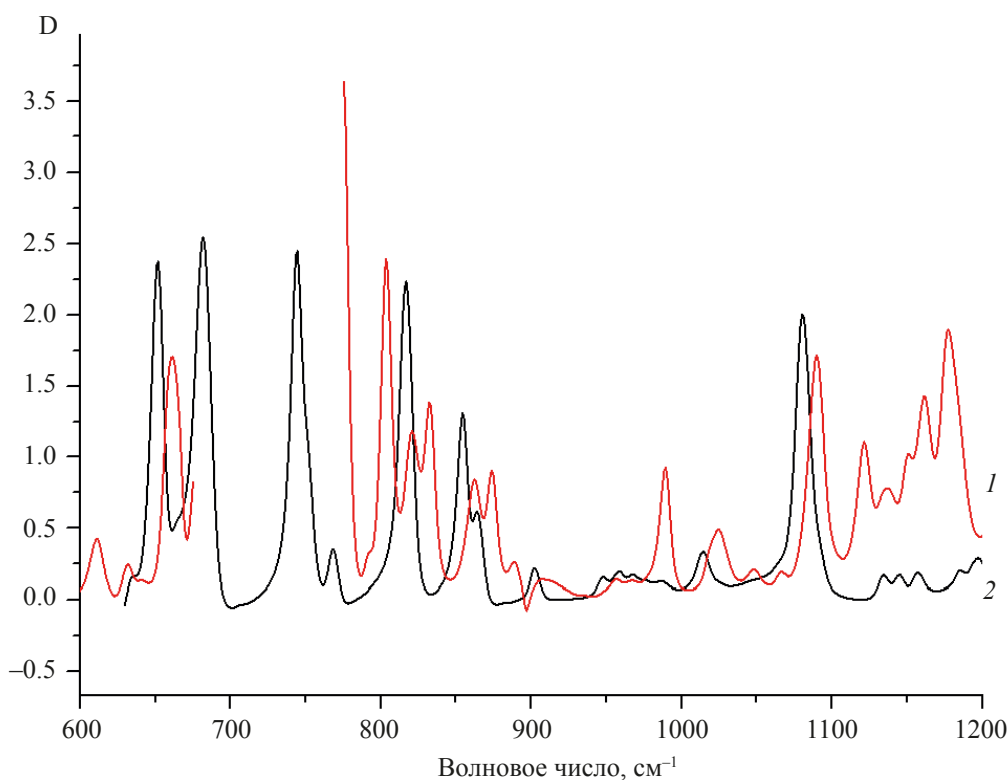


Рис. 6. ИК спектры три(2-нафтил)фосфинсульфида (7) в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1) и в кристалле (2)

Во всех конформерах фосфинселенида **8** возможно образование слабых внутримолекулярных контактов между ближайшим атомом водорода нафтильной группы и атомом селена (**8a**:  $\text{Se}\cdots\text{H}^7$  3.085 Å,  $\text{Se}\cdots\text{H}^8$  3.084 Å,  $\text{Se}\cdots\text{H}^{16}$  3.082 Å; **8b**:  $\text{Se}\cdots\text{H}^{15}$  2.894 Å,  $\text{Se}\cdots\text{H}^7$  3.101 Å; **8c**:  $\text{Se}\cdots\text{H}^4$  2.952 Å,  $\text{Se}\cdots\text{H}^9$  2.867 Å; **8d**:  $\text{Se}\cdots\text{H}^4$  2.996 Å,  $\text{Se}\cdots\text{H}^9$  2.997 Å,  $\text{Se}\cdots\text{H}^{15}$  2.992 Å).

Сопоставление величин экспериментальных и вычисленных согласно векторно-аддитивной схеме дипольных моментов и результатов теоретических расчётов позволило нам сделать ряд выводов. Экспериментальные и теоретические дипольные моменты соединений **1–8** находятся в хорошем согласии. В растворе три(1-нафтил)фосфин (**1**) существует в виде одного конформера с *гош*, *гош*, *гош*-ориентированными заместителями относительно НЭП атома фосфора, а три(1-нафтил)замещённые фосфинхалькогениды **2–4** – в виде равновесия 2 конформеров, имеющих *гош*- или *цис*-ориентацию заместителей у атома фосфора относительно связи  $\text{P}=\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ). В молекулах соединений **2–4** возможны слабые внутримолекулярные

взаимодействия между атомом водорода каждого нафтильного заместителя и атомом кислорода, серы или селена соответствующих групп. В растворе для три(2-нафтил)замещённых фосфина **5** и его халькогенидов **6–8** реализуется равновесие 4 конформеров, заместители в которых *гош*- или *транс*-ориентированы по отношению к связи  $\text{P}=\text{X}$  ( $\text{X} = \text{НЭП}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ). В молекулах соединений **7** и **8** возможно возникновение внутримолекулярных контактов между атомом водорода одного из заместителей и атомом серы или селена.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  получены на спектрометрах Bruker DPX 400 и Bruker AV-400 (400.13, 101.61, 376.50 и 161.98 МГц соответственно), внутренний стандарт – ГМДС ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), внешний стандарт – 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ).

ИК спектры получены на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70.

Экспериментальные дипольные моменты определены с помощью второго метода Дебая. Диэлектрическая проницаемость растворов со-



единений **1–4** в бензоле и 1,4-диоксане определены на приборе BI-870 (Brookhaven Instruments Corporation) при 25°C, точность измерения  $\pm 0.01$ . Показатели преломления растворов определяли с помощью рефрактометра RA-500 (Kyoto Electronics), точность измерения  $\pm 0.0001$ .

Три(1-нафтил)- и три(2-нафтил)фосфины **1** и **5** синтезировали из красного фосфора и 1-нафтил- и 2-нафтилфторидов в сверхосновной системе КОН–NMP (*N*-метилпирролидон) по модернизированной методике [21].

Три(1-нафтил)- и три(2-нафтил)фосфиноксиды **2** и **6** получали окислением фосфинов **1** и **5** перекисью водорода в диоксане (50°C, 1 ч).

**Три(1-нафтил)фосфиноксид (2).** Порошок белого цвета, т.пл. 335–336°C (толуол). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7.12 д.д (3H, H<sup>2</sup>,  $^3J_{\text{PH}}$  15.8,  $^3J_{2-3}$  6.8 Гц), 7.44 д.д (3H, H<sup>3</sup>,  $^3J_{3-2}$  6.8,  $^3J_{3-4}$  8.0 Гц), 7.52 д.д (3H, H<sup>6</sup>,  $^3J_{6-5}$  8.3,  $^3J_{6-7}$  7.1 Гц), 7.61 д.д (3H, H<sup>7</sup>,  $^3J_{7-6}$  7.1,  $^3J_{7-8}$  7.9 Гц), 8.09 д (3H, H<sup>8</sup>,  $^3J_{8-7}$  7.9 Гц), 8.20 д (3H, H<sup>4</sup>,  $^3J_{4-5}$  8.0 Гц), 8.78 д (3H, H<sup>5</sup>,  $^3J_{5-4}$  8.0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 124.30 д (C<sup>3</sup>,  $^3J_{\text{PC}}$  14.0 Гц), 126.18 (C<sup>7</sup>), 126.67 (C<sup>6</sup>), 127.03 д (C<sup>5</sup>,  $^4J_{\text{PC}}$  4.7 Гц), 128.67 (C<sup>8</sup>), 128.53 д (C<sup>1</sup>,  $^1J_{\text{PC}}$  101.9 Гц), 132.76 д (C<sup>2</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  11.9 Гц), 132.89 д (C<sup>4</sup>,  $^4J_{\text{PC}}$  2.6 Гц), 133.46 д (C<sup>10</sup>,  $^3J_{\text{PC}}$  14.4 Гц), 133.47 д (C<sup>9</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  2.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 40.94. Вычислено, %: C 84.10; H 4.94; P 7.23. C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>PO. Найдено, %: C 84.25; H 4.89; P 6.99.

**Три(2-нафтил)фосфиноксид (6).** Порошок бежевого цвета, т.пл. 237–239°C (гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7.52 д.д (3H, H<sup>7</sup>,  $^3J_{7-8}$  7.7,  $^3J_{7-6}$  7.5 Гц), 7.58 д.д (3H, H<sup>6</sup>,  $^3J_{6-7}$  7.5,  $^3J_{6-5}$  7.2 Гц), 7.75 д.д.д (3H, H<sup>3</sup>,  $^3J_{3-4}$  8.6,  $^3J_{\text{PH}}$  10.2,  $^4J_{3-1}$  1.5 Гц), 7.86 д (3H, H<sup>5</sup>,  $^3J_{5-6}$  7.2 Гц), 7.88 д (3H, H<sup>8</sup>,  $^3J_{8-7}$  7.7 Гц), 7.92 д.д (3H, H<sup>4</sup>,  $^3J_{4-3}$  8.6,  $^4J_{\text{PH}}$  2.7 Гц), 8.38 д (3H, H<sup>1</sup>,  $^3J_{\text{PH}}$  13.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 126.87 д (C<sup>3</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  10.6 Гц), 126.89 (C<sup>7</sup>), 127.77 (C<sup>5</sup>), 128.22 (C<sup>6</sup>), 128.34 д (C<sup>4</sup>,  $^3J_{\text{PC}}$  11.9 Гц), 128.90 (C<sup>8</sup>), 129.61 д (C<sup>2</sup>,  $^1J_{\text{PC}}$  104.8 Гц), 132.39 д (C<sup>9</sup>,  $^3J_{\text{PC}}$  13.4 Гц), 134.07 д (C<sup>1</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  9.4 Гц), 134.68 д (C<sup>10</sup>,  $^4J_{\text{PC}}$  2.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 28.71. Вычислено, %: C 84.10; H 4.94; P 7.23. C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>PO. Найдено, %: C 84.02; H 4.92; P 7.05.

Ряд три(1-нафтил)- и три(2-нафтил)фосфинсульфидов **3** и **7** и -фосфинселенидов **4** и **8**

синтезировали из фосфинов **1** и **5** и элементной серы или селена в хлористом метиле при комнатной температуре.

**Три(1-нафтил)фосфинсульфид (3).** Порошок желтого цвета, т.пл. 232–234°C (бензол). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7.32 д.д (3H, H<sup>3</sup>,  $^3J_{\text{PH}}$  8.0,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 7.36 т (3H, H<sup>6</sup>,  $^3J_{6-5} = ^3J_{6-7} = 7.1$  Гц), 7.46 д.д (3H, H<sup>7</sup>,  $^3J_{7-6}$  7.1,  $^3J_{7-8}$  7.1 Гц), 7.87 уш.с (3H, H<sup>2</sup>), 7.89 д (3H, H<sup>8</sup>,  $^3J_{8-7}$  8.0 Гц), 8.02 д (3H, H<sup>4</sup>,  $^3J_{4-5}$  8.4 Гц), 8.73 уш.с (3H, H<sup>5</sup>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 124.14 д (C<sup>3</sup>,  $^3J_{\text{PC}}$  14.7 Гц), 125.90 (C<sup>7</sup>), 126.07 (C<sup>6</sup>), 127.43 д (C<sup>5</sup>,  $^4J_{\text{PC}}$  4.3 Гц), 127.34 д (C<sup>1</sup>,  $^1J_{\text{PC}}$  82.3 Гц), 128.70 (C<sup>8</sup>), 132.55 д (C<sup>10</sup>,  $^3J_{\text{PC}}$  8.6 Гц), 133.02 д (C<sup>4</sup>,  $^4J_{\text{PC}}$  1.7 Гц), 133.66 д (C<sup>2</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  9.9 Гц), 133.89 д (C<sup>9</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  9.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 42.50. Вычислено, %: C 81.06; H 4.76; P 6.97; S 7.21. C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>PS. Найдено, %: C 81.25; H 4.59; P 6.79; S 7.12.

**Три(2-нафтил)фосфинсульфид (7).** Порошок светло-бежевого цвета, т.пл. 250–251°C (гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7.53 д.д (3H, H<sup>7</sup>,  $^3J_{7-8}$  7.6,  $^3J_{7-6}$  7.2 Гц), 7.60 д.д (3H, H<sup>6</sup>,  $^3J_{6-7}$  7.2,  $^3J_{6-5}$  7.6 Гц), 7.82–7.93 м (12H, H<sup>3,4,5,8</sup>), 8.39 д (3H, H<sup>1</sup>,  $^3J_{\text{PH}}$  15.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 126.96 (C<sup>7</sup>), 127.21 д (C<sup>3</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  11.2 Гц), 127.74 (C<sup>5</sup>), 128.29 (C<sup>6</sup>), 128.44 д (C<sup>4</sup>,  $^3J_{\text{PC}}$  12.3 Гц), 129.00 (C<sup>8</sup>), 129.89 д (C<sup>2</sup>,  $^1J_{\text{PC}}$  85.9 Гц), 132.41 д (C<sup>9</sup>,  $^3J_{\text{PC}}$  14.0 Гц), 134.13 д (C<sup>1</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  10.7 Гц), 134.47 д (C<sup>10</sup>,  $^4J_{\text{PC}}$  2.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 44.34. Вычислено, %: C 81.06; H 4.76; P 6.97; S 7.21. C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>PS. Найдено, %: C 81.17; H 4.67; P 6.86; S 7.63.

**Три(1-нафтил)фосфинселенид (4).** Порошок светло-желтого цвета, т.пл. 274–275°C (гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7.35 и 7.39 м (3H, H<sup>3,6</sup>), 7.45 д.д (3H, H<sup>7</sup>,  $^3J_{7-8}$  7.7,  $^3J_{7-6}$  6.8 Гц), 7.88 д (3H, H<sup>8</sup>,  $^3J_{8-7}$  7.7 Гц), 7.94 уш.с (3H, H<sup>2</sup>), 8.01 д (3H, H<sup>4</sup>,  $^3J_{4-5}$  7.8 Гц), 8.78 уш.с (3H, H<sup>5</sup>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 124.59 д (C<sup>3</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  14.8 Гц), 126.31 (C<sup>6</sup>), 126.42 (C<sup>7</sup>), 126.53 д (C<sup>1</sup>,  $^1J_{\text{PC}}$  73.7 Гц), 128.09 (C<sup>5</sup>), 128.38 (C<sup>6</sup>), 128.99 д (C<sup>8</sup>,  $^3J_{\text{PC}}$  1.4 Гц), 133.12 д (C<sup>9</sup>,  $^3J_{\text{PC}}$  8.2 Гц), 133.43 д (C<sup>4</sup>,  $^4J_{\text{PC}}$  3.0 Гц), 134.42 д (C<sup>10</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  9.0 Гц), 134.52 д (C<sup>2</sup>,  $^2J_{\text{PC}}$  9.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 25.65. Вычислено, %: C 73.32; H 4.31; P 6.30; Se 16.07. C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>PSe. Найдено, %: C 73.29; H 4.25; P 6.16; Se 15.87.

**Три(2-нафтил)фосфинселенид (8).** Порошок светло-бежевого цвета, т.пл. 256–257°C (гексан). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.53 д.д (3H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{7-8}$  8.1,  $^3J_{7-6}$  6.8 Гц), 7.60 д.д (3H,  $\text{H}^6$ ,  $^3J_{6-7} = ^3J_{6-5}$  6.8 Гц), 7.84 д (3H,  $\text{H}^8$ ,  $^3J_{8-7}$  8.1 Гц), 7.87 д.д.д (3H,  $\text{H}^3$ ,  $^3J_{3-4}$  8.6,  $^3J_{\text{PH}}$  9.2,  $^4J_{3-1}$  1.7 Гц), 7.89 д (3H,  $\text{H}^5$ ,  $^3J_{5-6}$  6.8 Гц), 7.92 д.д (3H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{4-3}$  8.6,  $^4J_{\text{PH}}$  3.3 Гц), 8.38 д (3H,  $\text{H}^1$ ,  $^3J_{\text{PH}}$  15.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 127.03 ( $\text{C}^7$ ), 127.49 д ( $\text{C}^3$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  11.3 Гц), 127.74 ( $\text{C}^5$ ), 128.39 ( $\text{C}^6$ ), 128.48 д ( $\text{C}^4$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  12.3 Гц), 128.70 д ( $\text{C}^2$ ,  $^1J_{\text{PC}}$  77.4 Гц), 129.00 ( $\text{C}^8$ ), 132.38 д ( $\text{C}^9$ ,  $^3J_{\text{PC}}$  14.1 Гц), 134.47 д ( $\text{C}^{10}$ ,  $^4J_{\text{PC}}$  2.7 Гц), 134.58 д ( $\text{C}^1$ ,  $^2J_{\text{PC}}$  10.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 36.47 (s + d satellites,  $^1J_{\text{PSe}}$  728.9 Гц). Вычислено, %: C 73.32; H 4.31; P 6.30; Se 16.07.  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{PSe}$ . Найдено, %: C 73.19; H 4.35; P 6.22; Se 15.93.

Экспериментальные дипольные моменты были вычислены по формуле, выведенной из уравнения Дебая [22]:

$$\mu = 0.01283\sqrt{P_{\text{op}}T}. \quad [1]$$

Ориентационные поляризации были рассчитаны на основе экспериментальных значений диэлектрической проницаемости и показателя преломления по формуле Гуггенгейма–Смита [22]:

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

где  $M$  – молекулярная масса вещества,  $d$  – плотность растворителя,  $\epsilon_0$  и  $n_0$  – диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя соответственно,  $\alpha$  и  $\gamma$  – тангенсы углов наклона прямых на графиках  $\epsilon_i - \omega_i$  и  $n_i^2 - \omega_i$  соответственно,  $\epsilon_i$ ,  $n_i$  и  $\omega_i$  – диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и массовая доля растворенного вещества  $i$ -раствора.

Для вычисления дипольных моментов конформеров фосфинов и их халькогенидов **1–8** по векторно-аддитивной схеме были использованы геометрические параметры из результатов квантово-химических расчётов и следующие моменты связей и групп:  $m(\text{C}_{\text{sp}2} \rightarrow \text{P})$  0.39 Д {вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  [18]},  $m(\text{H} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}2})$  0.70 Д [23],  $m(\text{P} \Rightarrow \text{O})$  2.94 Д {вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$

[18]},  $m(\text{P} \Rightarrow \text{S})$  3.29 Д {вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$  [18]},  $m(\text{P} \Rightarrow \text{Se})$  3.34 Д {вычислен из  $\mu_{\text{эксп}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$  [24]}.

Квантово-химические расчеты выполнены при помощи программы Gaussian 09 [25]. Соответствие найденных стационарных точек энергетическим минимумам доказывали методом расчета вторых производных по координатам атомов. Все равновесные структуры, соответствующие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имеют только положительные значения частот.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, впервые определена полярность три(1-нафтил)фосфина, три(2-нафтил)фосфина и их халькогенидов, величины экспериментальных дипольных моментов согласуются с известными данными для соединений трех- и четырехкоординированного фосфора с ароматическими заместителями и двойными связями фосфор–халькоген (халькоген = кислород, сера, селен) [18]. Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических результатов для фосфинов и фосфинхалькогенидов **1–8** показал, что положение замещения нафтильных радикалов у атома фосфора влияет на их конформационные свойства: в растворе для соединений с 1-нафтильными заместителями реализуется меньшее количество предпочтительных конформеров, чем в случае 2-нафтилзамещённых, что можно объяснить относительно меньшей свободой вращения 1-нафтильных заместителей. В наиболее предпочтительных конформерах ( $\Delta E = 0$  кДж/моль) соединений **5–8** конденсированные кольца 2-нафтильных заместителей развернуты в противоположную сторону от группы  $\text{P}=\text{X}$  ( $\text{X} = \text{NЭП}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) в отличие от три(1-нафтил)замещённых фосфина и его халькогенидов **1–4**. Три(1-нафтил)фосфин (**1**) существует в растворе в виде единственного симметричного конформера с *гош*-ориентированными заместителями, тогда как три(2-нафтил)фосфин (**5**) и их халькогениды **2–4** и **6–8** – в виде нескольких находящихся в конформационном равновесии форм с *пропеллерным* расположением заместителей, имеющих незаслоненную *гош*- или заслоненную *цис*-ориентацию относительно связи  $\text{P}=\text{X}$  ( $\text{X} = \text{NЭП}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Расчеты проведены на суперкомпьютере МВС-10П Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

Регистрация ИК спектров проведена Климовицким А.Е. (Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет).

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны на <https://www.elibrary.ru>.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Белогорлова Наталия Алексеевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4883-8289>

Куимов Владимир Анатольевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8230-0266>

Мальшева Светалан Филипповна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7210-9406>

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dabbawala A.A., Bajaj H.C., Rao G.V.S., Abdi S.H.R. *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, *419*, 185–193. doi 10.1016/j.apcata.2012.01.027
- Artem'ev A.V., Kuimov V.A., Matveeva E.A., Bagryanskaya I.Yu., Govdi A.I., Vasilevsky S.F., Rakhmanova M.I., Samultsev D.O., Gusarova N.K., Trofimov B.A. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *86*, 94–97. doi 10.1016/j.inoche.2017.09.008
- Qin C., Wu H., Cheng J., Chen X., Liu M., Zhang W., Su W., Ding J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4102–4107. doi 10.1021/jo070267h
- Zhao H., Cheng M., Zhang T., Cai M. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *777*, 50–56. doi 10.1016/j.jorganchem.2014.11.020
- Desroches J., Tremblay A., Paquin J.-F. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8764–8780. doi 10.1039/c6ob01663d
- Hoen R., Tiemersma-Wegman T., Procuranti B., Lefort L., de Vries J.G., Minnaard A.J., Feringa B.L. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 267–275. doi 10.1039/b615131k
- Dabbawala A.A., Jasra R.V., Bajaj H.C. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 403–407. doi 10.1016/j.catcom.2010.10.026
- Onodera G., Hachisuka R., Noguchi T., Miura H., Hashimoto T., Takeuchi R. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 310–313. doi 10.1016/j.tetlet.2013.10.085
- Elard M., Denis J., Ferreira M., Bricout H., Landy D., Tilloy S., Monflier E. *Catal. Today.* **2015**, *247*, 47–54. doi 10.1016/j.cattod.2014.06.002
- de Aquino A., Caparros F.J., Aullon G., Ward J.S., Rissanen K., Jung Y., Choi H., Lima J.C., Rodriguez L. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1810–1820. doi 10.1002/chem.202004051
- Hobbollahi E., List M., Redhammer G., Zabel M., Monkowius U. *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *65*, 24–27. doi 10.1016/j.inoche.2016.01.009
- Svahn N., Moro A.J., Roma-Rodrigues C., Puttredy R., Rissanen K., Baptista P.V., Fernandes A.R., Lima J.C., Rodriguez L. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14654–14667. doi 10.1002/chem.201802547
- Arumugam R., Shankar B., Arumuganathan T., Sathiyendiran M. *J. Organomet. Chem.* **2021**, *933*, 121657. doi 10.1016/j.jorganchem.2020.121657
- Davis W.L., Muller A. *Acta Cryst.* **2012**, *68*, o3484. doi 10.1107/S1600536812048234
- Govdi A.I., Vasilevsky S.F., Malysheva S.F., Kazheva O.N., Dyachenko O.A., Kuimov V.A. *Heteroatom Chem.* **2018**, *29*, e21443. doi 10.1002/hc.21443
- Meijboom R. *Acta Crystallogr., Sect. E.* **2011**, *67*, m1438. doi 10.1107/S1600536811038505
- Ogutu H., Meijboom R. *Acta Crystallogr., Sect. E.* **2012**, *68*, m394. doi 10.1107/S1600536812008148
- Ишмаева Э.А., Тимошева А.П., Тимошева Н.В., Верещагина Я.А. *Справочник по дипольным моментам фосфорорганических соединений*. Казань: Изд-во Казанского университета, **1998**.
- Vereshchagina Y.A., Khanafieva R.R., Chachkov D.V., Ishmaeva E.A., Malysheva S.F., Gusarova N.K.,

- Trofimov B.A. *Pure Appl. Chem.* **2017**, *89*, 393–401. doi 10.1515/pac-2016-0802
20. Muller A. *Acta Crystallogr., Sect. E.* **2011**, *67*, o45. doi 10.1107/S1600536810050567
21. 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
22. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. *Дипольные моменты в органической химии*. Л.: Химия, **1968**.
23. Грибов Л.А., Попов Е.М. *Докл. АН СССР.* **1962**, *145*, 761–763.
24. Lux F., Paetzold R., Danel J., Sobczyk L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* **1975**, *71*, 1610–1617. doi 10.1039/F29757101610
25. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuse-ria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgome-ry J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Mi-llam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennuc-ci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fuku-da R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Hon-da 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., Dannen-berg 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., Stefa-nov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaro-mi 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 Inc. **2009**.

## Polarity and Conformational Analysis of Tri(1-naphthyl)phosphine, Tri(2-naphthyl)phosphine, and Their Chalcogenides

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

<sup>a</sup> Kazan Federal University, ul. Kremlevskaya, 18, Kazan, 420008 Russia  
\*e-mail: yavereshchagina@yahoo.com

<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 RAS”,  
ul. Lobachevskogo, 2/31, Kazan, 420111 Russia

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

Received March 16, 2021; revised March 27, 2021; accepted March 30, 2021

The polarities and the structures of tri(1-naphthyl)- and tri(2-naphthyl)phosphines and their chalcogenides were determined by the methods of dipole moments, IR spectroscopy and quantum chemistry DFT B3P-W91/6-311++G(df, p). In solution, a single conformer with *gauche, gauche, gauche*-orientation of substituents at the phosphorus atom is preferred for tri(1-naphthyl)phosphine; tri(2-naphthyl)phosphine and their chalcogenides exist as a conformational equilibrium of several forms with a *propeller* arrangement of substituents and *cis*- or *gauche*-orientation of the C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp2</sub> bonds and the P=X group (X = LP, O, S, Se).

**Keywords:** tri(1-naphthyl)phosphine, tri(2-naphthyl)phosphine, phosphine chalcogenides, dipole moments, conformational analysis, IR spectroscopy, DFT calculations