

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ  
ім. Л.М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

АНИЩЕНКО ВІКТОР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 547.83:541.128

ІНВЕРСІЙНИЙ ТРАНСФАЗНИЙ КАТАЛІЗ РЕАКЦІЇ ФОСФОРІЛХЛОРИДІВ  
З ФЕНОЛАМИ ТА СТРУКТУРА РЕАГЕНТІВ

02.00.04 – Фізична хімія

Дисертація  
на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник  
Рибаченко Володимир Іванович,  
доктор хімічних наук,  
головний науковий співробітник

Київ – 2016

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	7
(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ) .....	12
1.1 Інверсійний трансфазний каталіз в органічній хімії .....	12
1.1.1 Комплекси перехідних металів.....	13
1.1.2 Поверхнево-активні речовини.....	14
1.1.3 Четвертинні солі амонію .....	15
1.1.4 Циклодекстрини.....	15
1.1.5 Калікс[n]арени.....	17
1.1.6 Каталітична активність похідних піридину та їх N-оксидів .....	19
1.1.7 ІТК реакції синтезу поліфосфатів і поліфосфонатів .....	25
1.2 Шляхи отримання органічних фосфатів.....	26
1.2.1 Синтез фосфатів в сухих апротонних розчинниках і без розчинників	26
1.2.2 Синтез фосфатів газо-рідинним методом.....	28
1.2.3 Синтез фосфатів з використанням мікрохвиль.....	29
1.2.4 Міжфазний каталіз синтезу фосфатів .....	30
1.2.5 Синтез фосфатів з білого фосфору.....	31
1.3 Дослідження структури органічних фосфатів спектральними методами та за допомогою квантово-хімічних розрахунків.....	34
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	37
2.1 Методи експерименту.....	37
2.1.1 ІЧ спектроскопія .....	37
2.1.2 ЯМР спектроскопія.....	37
2.1.3 Квантовохімічні розрахунки.....	37
2.2 Приготування розчинів.....	39
2.3 Математична обробка результатів експерименту.....	39
2.4 Синтез речовин, очистка реактантів і розчинників .....	40
2.4.1 Синтез піридин N-оксидів.....	40
2.4.2 Синтез хлордифенілфосфату .....	40

2.4.3 Синтез солей N-фосфориллоксипіридинія.....	41
2.4.4 ІТК синтез арилдифенілфосфатів в двофазній системі вода/дихлорметан.....	42
2.4.5 Очистка ацетонітрилу.....	43
2.4.6 Очистка дихлорметану .....	43
2.4.7 Перекристалізація 4-нітрофенолу .....	43
2.5 Визначення молярного коефіцієнта екстинкції смуги поглинання валентних симетричних коливань нітрогрупи 4-нітрофенілдифеніл фосфату в дихлорметані.....	43
2.6 Кінетичні вимірювання реакції фосфорилювання в двофазній системі вода/дихлорметан.....	45
2.7 Гідроліз хлордифенілфосфату в двофазній системі вода/дихлорметан.....	51
<b>ВИВЧЕННЯ ІТК РЕАКЦІЇ ФОСФОРИЛЮВАННЯ ТА СТРУКТУРИ ОРГАНІЧНИХ ФОСФАТІВ.....</b>	<b>54</b>
3.1 Вивчення інверсійного трансфазного каталізу реакції хлордифенілфосфату з 4-нітрофенолятом в двофазній системі вода/дихлорметан.....	54
3.1.1 Фосфорилювання 4-нітрофеноляту натрію хлордифенілфосфатом в двофазній системі вода/дихлорметан .....	54
3.1.2 Схема інверсійного трансфазного каталізу реакції фосфорилювання 4- нітрофенолят іона в присутності піридин N-оксидів .....	59
3.1.3 Вплив структури піридин N-оксидів на швидкість реакції фосфорилювання.....	70
3.2 Квантово-хімічне моделювання реакції утворення іонного інтермедіата .	73
3.2.1 Вивчення впливу функціоналу та базисного набору на точність розрахунку ІЧ спектрів хлорфосфатів .....	74
3.2.1.1 Віднесення експериментальних частот ІЧ спектрів хлорфосфатів ...	76
3.2.1.2 Вивчення впливу функціоналу та базисного набору на точність розрахованих ІЧ спектрів хлорфосфатів .....	88
3.2.2 Квантово-хімічне моделювання реакції утворення іонного інтермедіата .....	100
3.3 Дослідження структур арилдифенілфосфатів.....	104
3.2.1 Аналіз ІЧ спектрів арилдифенілфосфатів .....	105

3.2.2 Аналіз ЯМР спектрів арилдифенілфосфатів.....	116
ВИСНОВКИ.....	122
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	124
СПИСОК АВТОРСЬКИХ ПУБЛІКАЦІЙ.....	143

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

Alk –	алкіл;
Ar –	арил;
BA –	бісфенол А;
Bu –	бутил;
DMAP –	4-диметиламінопіридин;
DMAPNO –	4-диметиламінопіридин N-оксид;
Et –	етил;
MePNO –	4-метилпіридин N-оксид;
MeOPNO –	4-метоксипіридин N-оксид;
MorphPNO –	4-морфолінопіридин N-оксид;
PEĐ –	розподіл потенційної енергії;
PNO –	піридин N-оксид;
Nu –	нуклеофіл;
Ph –	феніл;
Pу –	піридин;
AOC –	ацилонієва соль;
ITK –	інверсійний трансфазний каталіз;
MФФ –	4-метилфенілдифенілфосфат;
MOФФ –	4-метоксифенілдифенілфосфат;
HФ –	4-нітрофенолят іон;
HФФ –	4-нітрофенілдифенілфосфат;
OФ –	органічні фосфати;
ПАР –	поверхнево-активна речовина;
ПФФ –	4-пропіонілфенілдифенілфосфат;
ТФПФ –	тетрафенілпірофосфат;
ТФФ –	трифенілфосфат;
T <sub>1</sub> –	дихлорметилфосфат;
T <sub>2</sub> –	дихлорфенілфосфат;

Т <sub>3</sub> –	хлордифенілфосфат;
ФА –	дифенілфосфат аніон;
ФФФ –	4-формілфенілдифенілфосфат;
ХФ –	хлордифенілфосфат;
ХФФ –	4-хлорфенілдифенілфосфат;
ЦФФ –	4-ціанофенілдифенілфосфат.

## ВСТУП

### Актуальність теми

Органічні фосфати (ОФ) представляють собою чисельну групу органічних речовин, що знаходять широке застосування у якості активних фармацевтичних інгредієнтів, пестицидів, антипіренів, пластифікаторів, продуктів для органічного синтезу та ін. Разом з цим, традиційні методи їх отримання, як правило, не відповідають вимогам «зеленої» хімії, бо потребують використання токсичних розчинників, є енергозатратними та складними у технологічному оформленні. Тому розробка нових екологічно прийнятних та удосконалених методів синтезу ОФ є актуальною та важливою задачею сучасної органічної хімії та споріднених з нею галузей науки і техніки.

Неординарним рішенням цієї проблеми є застосування інверсійного трансфазного каталізу (ІТК, англ. назва: *inverse phase-transfer catalysis*), який насамперед робить можливим взаємодію між гідрофільним нуклеофілом та гідрофобним субстратом у середовищі, де у якості одного з розчинників виступає вода. Такий варіант синтезу дозволяє здійснювати процес при кімнатній температурі, не потребує спеціального обладнання та значно знижує екологічні та пожежонебезпечні ризики у промислових масштабах.

Слід відзначити, що незважаючи на широке розповсюдження методу трансфазного каталізу у практиці органічного синтезу, ІТК, як його різновид, є практично не дослідженим, як у питанні асортименту та механізму можливих в умовах ІТК хімічних реакцій, так і у питанні пошуку оптимальних та ефективних каталізаторів фазового переносу. Так, що стосується ІТК реакцій фосфорилхлоридів з фенолами, то літературний матеріал обмежений кількома прикладами отримання поліфосфатів та поліфосфонатів, без будь-якої деталізації кінетики та механізму реакції. Похідні піридину в такій системі відіграють функцію трансфазного каталізатора за рахунок утворення відповідної піридинієвої солі. При цьому обмеженість даних стосовно фізико-хімічних властивостей цих солей та реакцій їх утворення перешкоджає розвитку цього напрямку ІТК для реалізації синтетичних задач.

Тому дослідження реакції утворення фосфориллоксипіридинієвої солі з встановленням механізму дії у процесі фосфорилювання в двофазній системі є актуальним, має практичну спрямованість і відкриває нові перспективи «зеленої хімії» стосовно підвищення екологічних умов синтезу ОФ.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами**

Робота виконана у відділі спектроскопічних досліджень Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України відповідно до планів тем: «Інверсійний трансфазний каталіз нуклеофільних реакцій галоїдангідридів органічних кислот» (№ державної реєстрації 0109U008218), «Інверсійний трансфазний каталіз реакції конденсації біфункціональних хлорангідридів і фенолів» (№ державної реєстрації 0114U003224).

### **Мета та завдання дослідження**

Метою роботи було вивчення і встановлення кількісних закономірностей, що пов'язують структуру каталізаторів, умови проведення синтезу та кінетичні характеристики реакцій фосфорилювання, а також вивчення структури органічних фосфатів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- синтезувати N-фосфориллоксипіридинієві солі та підтвердити їх будову;
- встановити шлях реакції фосфорилювання фенолят іонів в процесі інверсійного трансфазного каталізу за участю піридин N-оксидів як каталізаторів;
- отримати кінетичні характеристики реакції фосфорилювання фенолят іонів при каталізі піридин N-оксидами;
- вивчити вплив температури, співвідношення об'ємів фаз, початкової концентрації каталізатора в водній фазі та основності каталізатора на перебіг інверсійного трансфазного каталізу реакції фосфорилювання в двофазній системі  $H_2O/CH_2Cl_2$ ;
- вивчити вплив замісника в арилдифенілфосфаті на спектральні характеристики;

– вивчити вплив конформації арилдифенілфосфату на спектральні характеристики.

*Об'єкт дослідження* – інверсійний трансфазний каталіз реакції фосфорилювання фенолів і структура триарилфосфатів.

*Предмет дослідження* – кінетика фосфорилювання 4-нітрофенолу хлордифенілфосфатом в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутності паразаміщених піридин N-оксидів, ІТК реакції хлордифенілфосфату з паразаміщеними фенолами в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , взаємозв'язок спектральних характеристик і структури арилдифенілфосфатів.

### **Методи дослідження**

ІЧ спектроскопія – для ідентифікації сполук і кінетичних досліджень в реакціях між хлордифенілфосфатом і 4-нітрофенолят іоном в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутності піридин N-оксидів.

ЯМР спектроскопія – для ідентифікації сполук і встановлення впливу структури арилдифенілфосфату на спектральні характеристики.

Квантово-хімічні розрахунки – для моделювання реакцій утворення іонних інтермедіатів, віднесення смуг поглинання в ІЧ і сигналів в ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) ЯМР спектрах отриманих арилдифенілфосфатів, вивчення впливу просторового розташування фенільних кілець на спектральні характеристики.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

Вперше синтезовано низку солей N-(дифеноксифосфорил)окси-4-диметиламінпіридинію та підтверджено їх будову.

Вперше проведено детальний аналіз ІТК реакції фосфорилювання за участю піридин N-оксидів як каталізаторів. Запропоновано схему ІТК процесу реакції фосфорилювання фенолят іонів в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Отримано систематичні дані про кінетичні характеристики реакції фосфорилювання 4-нітрофенолят іона хлордифенілфосфатом в системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  з використанням низки піридин N-оксидів як каталізаторів.

Методом ІТК синтезовано низку органічних фосфатів і віднесено їх частоти в ІЧ і сигнали в ЯМР спектрах.

## **Практичне значення отриманих результатів**

Розроблено метод отримання органічних фосфатів, що мають широкий спектр використання в промисловості (антипірени, пластифікатори, змащувачі, екстрагенти, гербіциди), в м'яких умовах з високими виходами шляхом реакції між хлордифенілфосфатами і фенолами в двофазному середовищі вода/дихлорметан з використанням як каталізаторів похідних піридин N-оксиду. Оптимізовано умови проведення реакції та знайдено оптимальний каталізатор (4-диметиламінопіридин N-оксид). Отримано кореляційні рівняння, що дозволяють прогнозувати хімічні зсуви сигналів ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^{31}\text{P}$  в органічних фосфатах.

## **Особистий внесок здобувача**

Вивчення кінетики ІТК реакції, синтез арилдифенілфосфатів, синтез піридин N-оксидів, проведення квантово-хімічних розрахунків, обробка та інтерпретація отриманих результатів, огляд та аналіз літературних даних.

Співавтори опублікованих робіт за темою дисертації: В.І. Рибаченко – науковий керівник, планування експерименту, обговорення результатів; К.Ю. Чотій – планування експерименту, обговорення результатів; А.М. Редько – обговорення результатів кінетичних вимірювань.

## **Апробація результатів дисертації**

Результати досліджень були докладені на наступних конференціях: X Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (Ростов-на-Дону, 2010 р.); VI Международная научно-техническая конференция «Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии» (Севастополь, 2010 р.); Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Донецьк, 2011 р.); VI Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды (Ростов-на-Дону, 2011р.); Третья Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2013 р.); Пятая

Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2015 р.).

### **Публікації**

За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей у фахових наукових журналах і 6 тез доповідей на наукових конференціях.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1 Інверсійний трансфазний каталіз в органічній хімії

У 1986 році було запропоновано новий різновид міжфазного каталізу (МФК) [1], що згодом отримав назву інверсійний трансфазний каталіз (ІТК). Основи теорії МФК (хоча більш точно суть процесу передає назва «трансфазний каталіз», яка ближче до оригінального phase-transfer catalysis) були закладені в роботах [2–4].

Загальна схема для МФК полягає в утворенні іонної пари з гідрофільного реагенту і каталізатора, яка здатна переходити в органічну фазу, з подальшою взаємодією між нею і ліпофільним субстратом. У результаті регенерується каталізатор і утворюється кінцевий продукт.

В наш час МФК являє собою потужний метод синтезу органічної хімії, та широко використовується в лабораторній практиці і промисловості. Його перевагами в порівнянні з традиційними шляхами синтезу є: висока швидкість реакцій, малі енергетичні витрати, мінімізація використання органічних розчинників, відсутність необхідності використання дорогих безводних розчинників, високий вихід і чистота продукту [5–7].

Прискорення процесу в МФК обумовлено усуненням щільної гідратної оболонки навколо гідрофільного реагенту шляхом його транспортування в органічну фазу в складі комплексу.

Головна відмінність ІТК від МФК полягає в ролі каталізатора, завдяки якому здійснюється перенос ліпофільного субстрату у водну фазу, де і відбувається утворення цільового продукту і регенерація каталізатора (рис. 1.1). Таким чином, ІТК дозволяє замінювати токсичні органічні розчинники (бензол, толуол та ін.) на екологічно безпечні (вода). Ця особливість є суттєвою перевагою, оскільки багато методів синтетичної хімії як і раніше розраховані на використання значних кількостей органічних розчинників, що призводить до

суттєвих економічних витрат і до завдання шкоди довкіллю. Ще однією перевагою ІТК є простота виділення кінцевого продукту реакції. У літературі присутні відомості щодо використання різних сполук як ІТК каталізаторів для здійснення різноманітних реакцій.

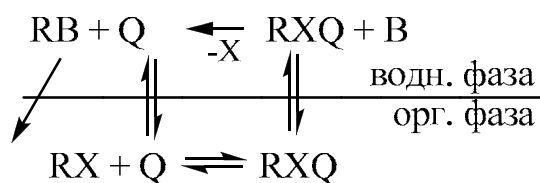


Рис. 1.1 Схеми ІТК процесу (В – гідрофільний реагент; RX – ліпофільний субстрат; RB – кінцевий продукт; Q – каталізатор; X – відхідна група; RXQ – каталітичний комплекс)

Сутність ІТК полягає в утворенні в результаті взаємодії каталізатора та ліпофільного субстрату в органічній фазі нової гідрофільної сполуки, у складі якої вихідна речовина і переноситься у водну фазу. Там відбувається реакція утворення продукту і регенерація каталізатора. Таким чином, управління процесом ІТК можливо, тільки при глибокому розумінні хімічної природи каталітичного комплексу, який здійснює транспорт органічного субстрату у водну фазу, та його властивостей.

Далі буде розглянуто використання низки класів органічних сполук для каталізу різноманітних процесів за механізмом ІТК.

### 1.1.1 Комплекси перехідних металів

У роботі [4] описано застосування розчинних у воді комплексів перехідних металів (міді, платини і родію) для здійснення ІТК реакцій.

Водорозчинні каталізатори на основі родію демонстрували активність в реакціях одержання альдегідів шляхом гідроформілювання олефінів [8]. Комплекси паладію з органічними лігандами проявляли каталітичну дію при

дегалогенуванні аліл- і бензилгалогенідів, а також дозволяли здійснювати регіо- і стереоселективне алкілювання алілових субстратів і нуклеофілів подібних етилацетоацетату з кількісним виходом [9, 10]. В [11] описано використання каталітичних систем на основі хелатних комплексів паладію для ІТК окислення стирулу.

### 1.1.2 Поверхнево-активні речовини

У роботах [12–15] розглянуто застосування ПАР для здійснення ІТК деяких реакцій. Дію ПАР як каталізатора обумовлено утворенням гідрофільних міцел, здатних розчиняти всередині себе частину органічної фази і таким чином переносити субстрат у водну фазу (рис. 1.2). Відповідно до механізму ІТК реакція перебігає на поверхні міцели у воді.

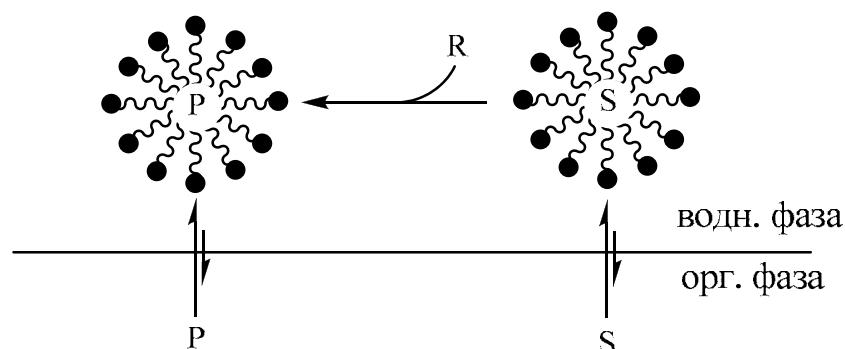


Рис. 1.2 Схема ІТК реакції за участі ПАР

Так, бромід додецилтриметиламонію використовували для ІТК: епоксидування  $\alpha,\beta$ -ненасичених кетонів пероксидом водню в системі гептан/вода (NaOH 0,5M) [12] і відновлення кетонів тетрагідроборатом натрію [13]. Однак, в присутності міцел реалізується два каталітичних процеси: ІТК і міцелярний каталіз. У роботі [14] вивчено вплив швидкості перемішування на реакцію епоксидування халкону. Встановлено, що при повільному перемішуванні (100 об./хв.) процес перебігав переважно за механізмом ІТК.

### 1.1.3 Четвертинні солі амонію

Солі тетраметил- і тетраетил- амонію являють собою слабкі міжфазні катализатори внаслідок низької орґанофільності і молекулярної ваги. Тим не менше, ці солі можуть виступати в ролі ІТК катализаторів, наприклад, триметиламоній приєднаний до іонообмінної смоли проявляє каталітичні властивості в реакціях окислення бензилового спирту гіпохлоритом натрію до бензальдегіду [16], фторування хлорбензальдегіду [17], бензоїлювання сорбітолу до дибензилсорбітолу [18], синтезування 2-(дифторметокси)-1,1,1,2-тетрафторметану [19], деполімерізація поліетилентерефталату [20].

Авторами роботи [21] було проаналізовано вплив ряду факторів на реакцію синтезу 2,4-дихлорфеноксоцтової кислоти в присутності бромиду тетраетиламонію. Так, залежність ступеня перетворення від швидкості перемішування мала точку максимуму. Було визначено оптимальне співвідношення об'ємів водної та орґанічної фаз ( $V_{\text{водн}}:V_{\text{орг}} = 2:1$ ).

### 1.1.4 Циклодекстрини

У роботі [22] показано, що додавання  $\beta$ -циклодекстрину призводило до підвищення швидкості нуклеофільного заміщення в 1-бромоктані ціанід, йодид і тіоціонат аніонами (водні розчини). Таким чином, ще до створення концепції ІТК немодифіковані  $\alpha$ - і  $\beta$ -циклодекстрини розглядалися як переносники орґанічних молекул у водну фазу.

Циклодекстрини – це циклічні олігомери глюкози.  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -циклодекстрини складаються відповідно з 6, 7 та 8 елементарних ланок. Всі ці сполуки мають спільну для них форму бочки, внутрішня порожнина якої дуже гідрофобна, що дозволяє їй виступати в ролі «господаря» при утворенні супрамолекулярного ансамблю за участі ліпофільного орґанічного «гостя» (рис. 1.3). Гідрофільні ОН групи, що розташовано на ребрах молекул, сприяють розчинності циклодекстринів у воді. Тонке налаштування розчинності

циклодекстрину і селективності його внутрішньої порожнини можливе шляхом функціоналізації гідроксильних груп. Циклодекстрини знайшли застосування в ролі ІТК каталізаторів в декількох важливих органічних реакціях, наприклад, аеробного окислення олефінів до кетонів у воді [23, 24], ізомеризації 4-алліланізола [25], гідрогенізації кон'югованих дієнів до моноолефінів [26], окиснення метилкетонів гіпохлоритом [27] та інших [28–32]

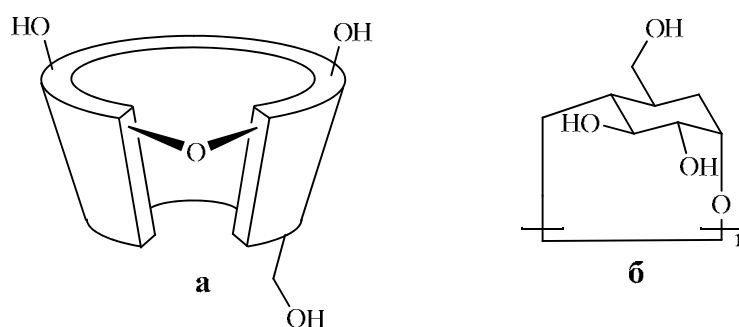


Рис. 1.3 Циклодекстрини (а – просторова форма молекули; б – елементарна ланка)

У 1994 році було вивчено застосування ІТК в процесах Вакера, з використанням циклодекстринів як каталізаторів. Використання  $\beta$ -циклодекстрину з 60% метильованих гідроксильних груп дозволило провести реакцію з кількісним виходом [33]. Крім того, метильований  $\beta$ -циклодекстрин успішно використовували для гідроформілювання нерозчинних у воді олефінів у відсутності органічних розчинників [34, 35].

Результати досліджень показали, що каталітична активність циклодекстринів визначається двома факторами:

1. оптимальним співвідношенням ліпофільності та гідрофільності;
2. молекулярним розпізнаванням, заснованим на оборотній взаємодії порожнини циклодекстрину та субстрату.

На підставі цього було запропоновано наступне: амфифільний циклодекстрин, виступаючи в ролі «господаря», обгортає гідрофобний субстрат і транспортує у

водну фазу, де відбувається реакція. Константа стійкості нового комплексу значно нижча і він розпадається, вивільняючи продукт.

Цю гіпотезу було перевірено на інших реакціях: двофазній гідрогенізації нерозчинних у воді альдегідів до спиртів [36], розщепленні алілійних субстратів [37, 38] і гідроксикарбонілюванні олефінів до карбонових кислот [39].

Показано, що хімічно модифіковані циклодекстрини впливають на перебіг двофазних реакцій, не тільки виступаючи в ролі ІТК каталізаторів, але й зміщуючи рівновагу між компонентами каталітичної системи [40]. В роботі [41] припущено, що в міжфазному просторі формується супрамолекулярний органометалевий комплекс, який включає дві молекули циклодекстрину.

В роботі [42] було вивчено можливість створення складної каталітичної системи, що об'єднує металоорганічний та ІТК каталізатори в одній молекулі. Так, частину гідроксильних груп верхньої грані  $\beta$ -циклодекстрину було заміщено на фрагменти, які здатні утворювати координаційний зв'язок з іоном родію. Така супрамолекула проявляла більш високу селективність по відношенню до субстрату та каталітичну активність, порівняно із звичайним етильованим  $\beta$ -циклодекстрином. Це пояснювалося формуванням комплексу включення на межі розділу фаз, в якому субстрат було зафіксовано всередині циклодекстрину поблизу активного металевого центру.

### 1.1.5 Калікс[n]арени

Калікс[n]арени – це макроциклічні сполуки, що є продуктами циклічної полімеризації фенолу з формальдегідом. В роботі [43] було показано, що водорозчинні калікс[n]арени з триметиламонійметильними групами можуть каталізувати за механізмом ІТК реакції нуклеофільного заміщення в алкіл- і арилалкілгалогенідах у воді (рис. 1.4). Каталітична активність цих сполук істотно залежить від кількості ланок у калікс[n]арені, розмірів і форми субстрату. Імовірно, калікс[n]арени, подібно до циклодекстринів, утворюють

супрамолекулярні ансамблі з ліпофільними молекулами «гостя» [44]. У складі такого комплексу субстрат переноситься у водну фазу.

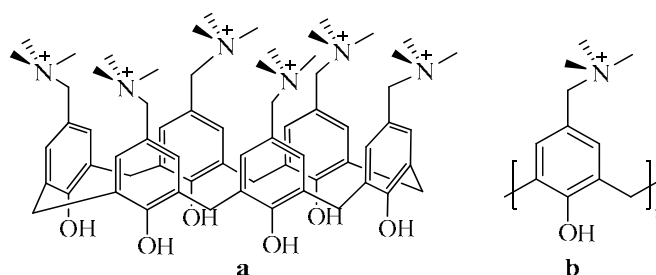


Рис. 1.4 Калікс[ $n$ ]арени (a – структурна формула; b – елементарна ланка)

Калікс[ $n$ ]арени використовували як ІТК каталізатори в реакціях алкілювання метиленових сполук алкіл галогенідами у водному розчині NaOH [45], в альдольній конденсації і реакціях Міхаеля [46]. У порівнянні з типовими МФК каталізаторами (бромід тетрабутиламонію або бромід гексадецилтрибутиламонію), калікс[ $n$ ]арени дозволили збільшити швидкість основної реакції в порівнянні зі швидкістю побічних процесів. Крім того, в роботі [46] вивчено можливість об'єднання водорозчинних калікс[ $n$ ]аренів з органометалічними каталізаторами. Наприклад, фосфакалікс[4]арен використовували як полідентатний ліганд для металевих каталізаторів [47, 48].

В роботі [49] було досліджено використання калікс[ $n$ ]аренів (рис. 1.5) для прискорення реакції Сузукі. Їх активність розглянуто на прикладі взаємодії фенілборонової кислоти з йодбензолом у водному середовищі. Результати показали, що більш ефективними є амінозаміщені калікс[ $n$ ]арени. Крім того, було оцінено константи комплексоутворення різних ароматичних сполук з цими калікс[ $n$ ]аренами та показано, що вони близькі до значень для аналогічних комплексів з  $\beta$ -циклодекстрином.

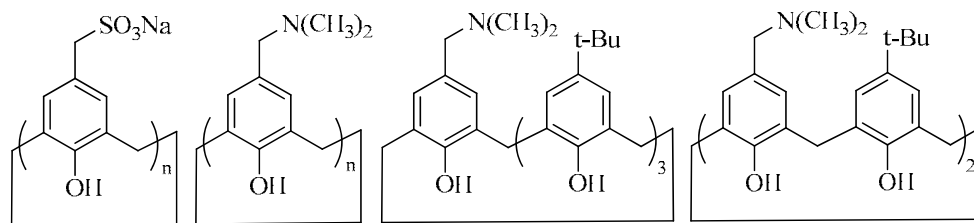


Рис. 1.5 Калікс[*n*]арени, що каталізують реакцію Сузукі

### 1.1.6 Каталітична активність похідних піридину та їх N-оксидів

Доступність і дешевизна похідних піридину в порівнянні з циклодекстринами і калікс[*n*]аренами робить їх привабливими ІТК каталізаторами. Піридини і їх N-оксиди здатні, взаємодіючи з реагентами в органічній фазі, утворювати іонні інтермедіати [50]. Вперше цей різновид ІТК використали для ацилювання аланіну деканоїл- і 4-хлорбензоїлхлоридом (рис. 1.6) в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , із застосуванням як каталізаторів 4-диметиламінопіридину (DMAP), 4-піролідінопіридину і його полімерного аналогу [1]. Застосування піридинів і їх N-оксидів дозволило проводити синтези складних ангідридів [51].

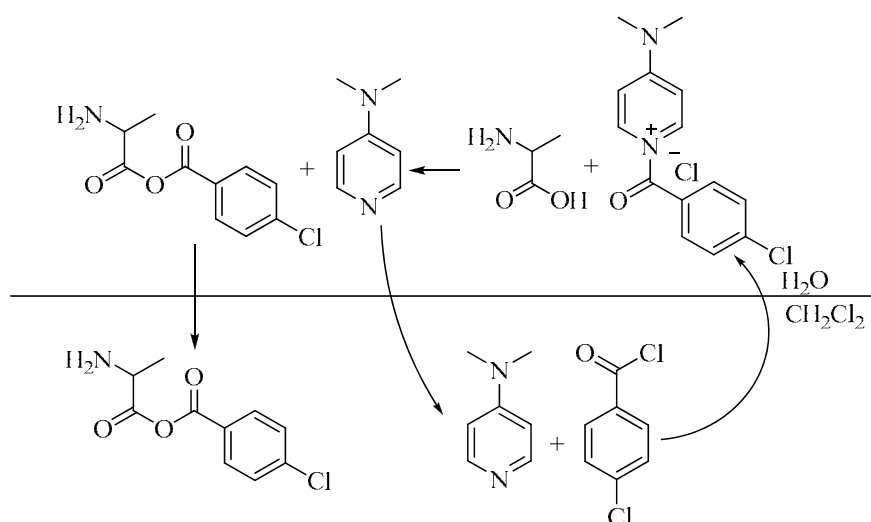
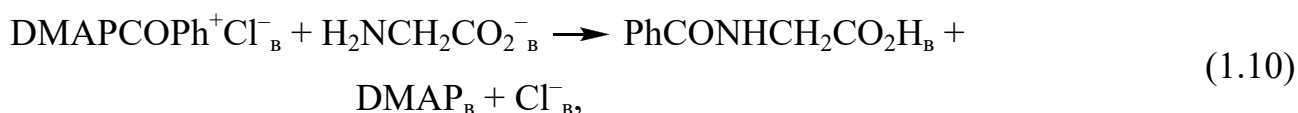
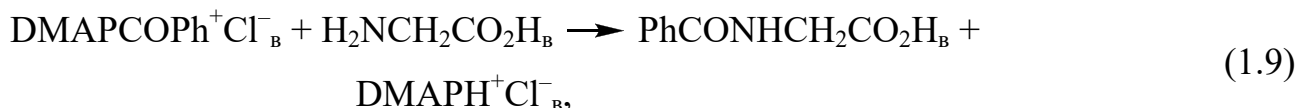
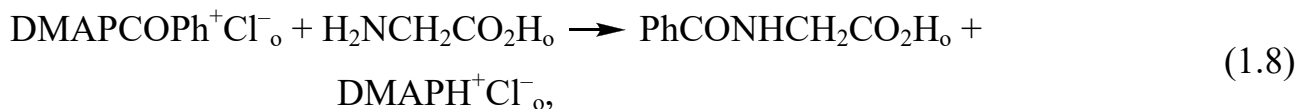


Рис. 1.6 Схема реакції між 4-хлорбензоїлхлоридом і аланіном в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  за участі DMAP

Для вивчення впливу рН водної фази на хід ІТК процесу ацилювання амінокислот було проведено два незалежних дослідження реакції гліцину ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) з бензоїлхлоридом ( $\text{PhCOCl}$ ) в двофазній системі. Як ІТК каталізатор в обох випадках застосовували DMAP. Так, при рН = 7–10 реакція перебігала швидко і з кількісним виходом (до 100%), як з додаванням DMAP, так і без нього [52]. Грунтуючись на даних експерименту, було запропоновано наступний механізм реакції за участі DMAP:



де  $\text{DMAPCOPh}^+\text{Cl}^-$  – активний іонний інтермедіат, що є продуктом взаємодії бензоїлхлориду з DMAP (1.6);

$\text{DMAPH}^+\text{Cl}^-$  – гідрохлорид диметиламінопіридину;

в – водна фаза;

о – органічна фаза;

мф – міжфазна область.

Реакції (1.1)–(1.4) відповідають некаталітичним процесам в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . З них випливає, що гіпурова кислота може утворюватися в

результаті взаємодії бензоїлхлориду з гліцином в органічній фазі (1.3) або на межі розділу фаз (1.4). При додаванні каталізатора DMAP стають можливими процеси (1.5)–(1.10). У залежності від значення рН водної фази продукт, головним чином, генерується за рівнянням (1.9) або (1.10).

Усі кількісні вимірювання проводили в умовах перебігу реакцій в кінетичній області. Цей факт було підтверджено паралельними експериментами, в яких каталізатор спочатку був присутній тільки у водній або органічній фазі, відповідно. У всіх випадках швидкості реакцій були однакові, що підтверджувало швидкий масоперенос DMAP. Крім того виявилось, що перехід в дифузійну область відбувається при перемішуванні повільніше 1200 об./хв., при цьому швидкість реакції починає залежати від форми реактора [52].

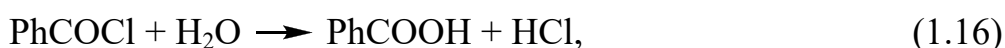
У всіх експериментах кінетика реакції відповідала псевдо-першому порядку за умови початкового надлишку гліцината натрію. Ефективні константи псевдо-першого порядку зростали для некаталітичної і ІТК реакції зі збільшенням початкової концентрації солі гліцину і DMAP, відповідно. Це підтверджує той факт, що за відсутності каталізатору стадії (1.3) і (1.4) лімітують процес, а при використанні каталізатора швидкість визначальною стає стадія (1.6).

Вивчення побічних реакцій показало, що утворенням змішаного ангідриду  $\text{PhCOOCOCH}_2\text{NH}_2$  в результаті реакції бензоїлхлориду з аніоном гліцину можна знехтувати [53]. Причиною є низька нулеофільність даного карбоксилат аніону в порівнянні з аміногрупою. Так само в продуктах реакції не було виявлено бензойної кислоти, що дозволило не враховувати гідроліз бензоїлхлориду.

Реакцію гліцину з бензоїлхлоридом в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  також досліджували за відсутності луку [54]. Гіпурова кислота і в цьому випадку була основним продуктом (94%). Загальна швидкість реакції була пропорційна концентрації каталізатора у водній фазі. У відсутності DMAP швидкість реакції сповільнювалася на три-чотири порядки. Вихід продукту

зменшувався зі збільшенням кількості NaOH, що свідчить про прискорення гідролізу бензоїлхлориду.

Паралельно з дослідженнями ІТК реакцій ацилювання амінокислот, проводили вивчення ІТК реакцій ацилювання карбонових кислот [55–66]. При цьому піридин N-оксид (PNO) застосовували як каталізатор. Так, в роботі [54] було запропоновано наступні основні елементарні стадії:



де  $\text{PhCOONP}^+\text{Cl}^-$  – активний іонний інтермедіат, що є продуктом взаємодії бензоїлхлориду з PNO (1.12);

$\text{PNOHCl}$  – гідрохлорид піридин N-оксиду.

У ході досліджень встановлено, що при проведенні процесу в кінетичній області (швидкість перемішування вище 1100 об./хв.) лімітуючою стадією є реакція утворення іонного інтермедіату (1.12). Подальші експерименти проводилися при інтенсивному перемішуванні і в умовах псевдо-першого порядку, що дозволило обчислити ефективну константу швидкості реакції:

$$-\frac{d[\text{PhCOCl}]_O}{dt} = k_{\text{еф}}[\text{PhCOCl}]_O \quad (1.17)$$

де:  $k_{\text{еф}}$  – ефективна константа швидкості реакції,  $\text{с}^{-1}$ ;

$[\text{PhCOCl}]_O$  – концентрація бензоїлхлориду в органічній фазі,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

У свою чергу, ефективна константа швидкості лінійно залежить від початкової концентрації каталізатора у водній фазі:

$$k_{\text{еф}} = k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}} \cdot [\text{PNO}]_{\text{в,0}} \quad (1.18)$$

де:  $k_{\text{некат}}$  – константа швидкості некаталітичних реакцій (стадія гідролізу вихідного хлорангідриду 1.16),  $\text{с}^{-1}$ ;

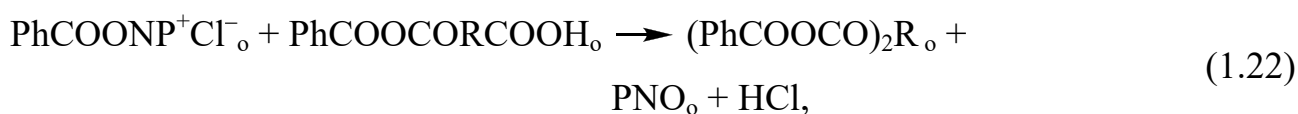
$k_{\text{кат}}$  – константа швидкості каталітичної реакції,  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;

$[\text{PNO}]_{\text{в,0}}$  – початкова концентрація PNO в водній фазі,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Константи швидкості каталітичної реакції [61, 63–65] отримані для низки заміщених бензоїлхлоридів і бензоат іонів було прокорельовано з відповідними  $\sigma$ -константи замісників. У разі мета- і пара- заміщених сполук були отримані хороші кореляції. Значення константи  $\rho$  для цієї реакційної серії склало +1,5. Таким чином, дослідники підтвердили, що дана реакція перебігає за механізмом нуклеофільного заміщення і, як наслідок, прискорюється введенням електроноакцепторних замісників в бензоїлхлорид [65].

Для підтвердження запропонованого механізму ІТК процесу було проведено серію експериментів з варіюванням полярності органічної фази. Так, у разі реакції бензоїлхлориду з бензоат іоном з додаванням PNO, швидкість реакції зменшувалася в наступному ряду двофазних систем:  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 > n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{H}_2\text{O} > \text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$ , а вихід бензойного ангідриду при використанні дихлорметана був значно вище, ніж для інших розчинників. Схожі результати було отримано і для інших бензоїлхлоридів і карбоксилат іонів [61, 63–65]. Збільшення швидкості реакції з ростом полярності органічної фази має кілька причин. По-перше, переходу каталізатора в органічну фазу сприяє полярність органічного розчинника. По-друге, іонний інтермедіат, утворений хлорангідридом і PNO, є більш полярним в порівнянні з вихідними реагентами.

Значний обсяг роботи було виконано у дослідженні закономірностей перебігу ІТК реакції бензоїлювання дикарбонових кислот [60]. Наявність декількох реакційних центрів було враховано в додаткових елементарних стадіях:



Швидкість реакції, будова і співвідношення продуктів залежали від будови дикарбоксилатного іона [60]. Можна виділити наступні випадки:

- іони дикарбонових кислот, що мають стеричні перешкоди, створювані близько розташованими реакційними центрами. Це призводить до уповільнення реакцій (1.19) і (1.20), збільшення внеску гідролізу та утворення бензойної кислоти;

- іони кон'югованих кислот подібні до фталевої. Головний продукт – моноангідрид, тому що стеричні перешкоди для бензоїлювання другої карбоксильної групи виключали перебіг реакцій (1.20), (1.22) і (1.24);

- іони дикарбонових кислот в яких заміщення в одній карбоксильній групі не створює стеричних перешкод для другої карбоксильної групи. Це сприяє утворенню діангідриду як основного продукту реакції. В випадку ізофталевої та терефталевої кислот діангідриди отримували в результаті реакцій (1.19)–(1.24). В системах з фумарат іоном утворення транс- продукту відбувалося згідно реакцій (1.19), (1.20), (1.23) та (1.24). Нонандіат має властивості ПАРа, що призводило до підвищення внеску реакцій (1.23) та (1.24);

- іони дікарбонових кислот, з проміжними властивостями для яких був характерним широкий спектр продуктів.

### 1.1.7 ІТК реакції синтезу поліфосфатів і поліфосфонатів

У роботах [67–70] вивчали процес ІТК реакцій поліконденсації між дихлорангідрідами фосфорних кислот і рядом бісфенолів в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  з використанням як каталізаторів похідних піридину.

Так, в роботі [67] досліджували ІТК реакції синтезу поліфосфату з дихлорметилфосфату та бісфенолу А (ВА). В результаті було запропоновано загальну схему каталітичної поліконденсації (рис. 1.7). Як каталізатори було випробувано піридин (Py), PNO і DMAP.

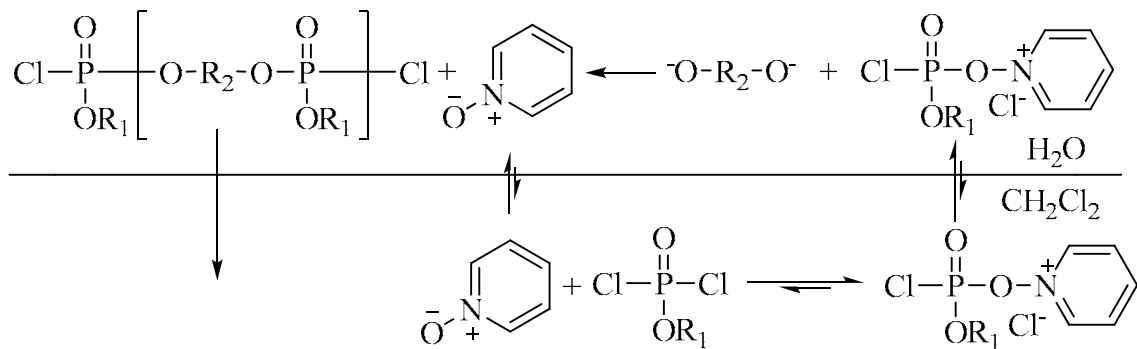


Рис. 1.7 Схема ІТК реакції отримання поліфосфату в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{R}_1, \text{R}_2$  - органічні замісники)

На підставі проведених експериментів було зроблено наступні висновки:

1. для перебігу ІТК реакції поліконденсації достатні значно менші швидкості перемішування (100–500 об./хв.) в порівнянні з МФК (> 10000 об./хв.);
2. оптимальні умови для отримання полімерів з найбільшою довжиною ланцюга включають наступне: еквімолярне співвідношення мономерів, концентрація основи 1,1 М і температура реакції  $-12^\circ\text{C}$ ;
3. ефективність каталізатора збільшується в ряду  $\text{Py} < \text{PNO} < \text{DMAP}$ ;
4. початкова концентрація каталізатора у водній фазі впливає на швидкість реакції, вихід і характеристичну в'язкість продукту.

Подальші дослідження показали [70], що для уповільнення реакції гідролізу кінцевих хлорангідридних груп, крім зниження температури так само доцільно замінити луг (NaOH) погано розчинною основою (наприклад, Ba(OH)<sub>2</sub>). Це дозволило підтримувати оптимальний рівень рН протягом всієї реакції.

## **1.2 Шляхи отримання органічних фосфатів<sup>2</sup>**

Методи синтезу органічних фосфатів можна класифікувати за типом вихідних фосфорних сполук. Так, класичні методи отримання ОФ ґрунтуються на використанні як фосфорилюючих агентів хлорангідридів фосфорних кислот [5]. Конкретні умови та способи проведення реакцій можуть істотно відрізнятися, однак дана група методів має один спільний недолік, а саме, необхідність використання агресивних реагентів (хлор, оксихлорид фосфору) і виділення хлористого водню в процесі реакції фосфорилювання. Це є однією з причин значної уваги, яку останнім часом приділяють способам отримання фосфатів безпосередньо з елементарного фосфору [71]. До безперечних переваг такого підходу слід віднести зменшення шкоди, що завдається навколишньому середовищу.

### **1.2.1 Синтез фосфатів в сухих апротонних розчинниках і без розчинників**

У практиці синтезу органічних фосфатів з хлорангідридів широко використовуються методи, засновані на реакціях без розчинника і в сухих апротонних розчинниках (ТГФ, ксилол, толуол та ін.) [6, 72–95]. Застосування цих підходів дозволило успішно здійснити реакції фосфорилювання багатьох фенолів і амінів з метою отримання, як низькомолекулярних сполук [73–76, 78, 80, 81, 83–90], так і полімерів [6, 71, 77, 79–83].

Умови проведення реакцій сильно відрізняються в залежності від вихідних сполук [72, 73, 76]. Загальною є необхідність попереднього ретельного осушення реагентів і розчинників [1], щоб уникнути перебігу побічних реакцій гідролізу хлорангідридів і (як наслідок) зниження виходів. Високі вимоги до чистоти компонентів реакційної суміші і відсутності води є істотним недоліком даних технік синтезу, оскільки вимагають попередніх маніпуляцій. Крім того, більшість використаних органічних розчинників дуже дороги та токсичні, що негативно позначається на економічності та безпеці.

Залежно від сполуки і застосованого розчинника температура реакції може сильно варіюватися (від -15 до 120 °C). Так, реакції у відсутності розчинника проводять при високих температурах (100–120 °C), що пов'язано з необхідністю прискорення цільової реакції і переведення одного з вихідних реагентів (зазвичай, гідроксисполуки) в рідкий стан [6, 71, 72, 74]. Навпаки, при проведенні реакції в середовищі низькокиплячого розчинника (діетилового етеру), реакційну суміш витримують при кімнатній температурі [77, 80, 88] або охолоджують [72, 73, 78], що призводить до істотного збільшення часу перетворення. Необхідність проведення реакцій при низькій температурі, зазвичай, викликана можливістю термічної активації радикальної полімеризації одного з мономерів (2-гідроксиетилакрилат) [78]. Так само, в окремих випадках, потрібне створення інертної атмосфери (азот, аргон) для запобігання побічним реакціям [77, 86].

Виділення хлористого водню під час перебігу реакцій є загальним недоліком для методів, в яких фосфорилуючим агентом є хлорангідрид. Для запобігання викиду газу в атмосферу застосовують феноляти і алкоголяти [74, 90] або додають в реакційну суміш акцептор хлориду водню (аміни) [78, 83]. Часто це є вторинною функцією таких сполук, основна ж мета їх використання полягає у прискоренні цільової реакції (рис. 1.8) [85, 89].

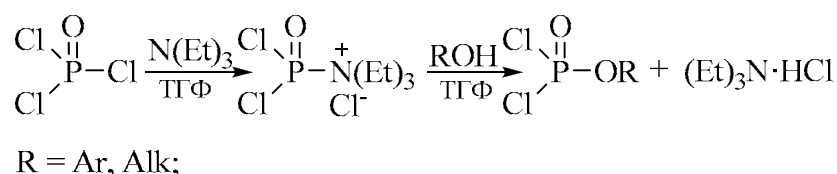


Рис. 1.8 Схема реакції фосфорилювання спиртів і фенолів при каталізі триетиламіном

У літературі наведено дані щодо проведення алкілювання гідро- і дигідрофосфат оксидів (рис. 1.9). Фосфорилюючим агентом виступає хлорангідрид, однак у цьому випадку його отримують *in situ* [96–98].

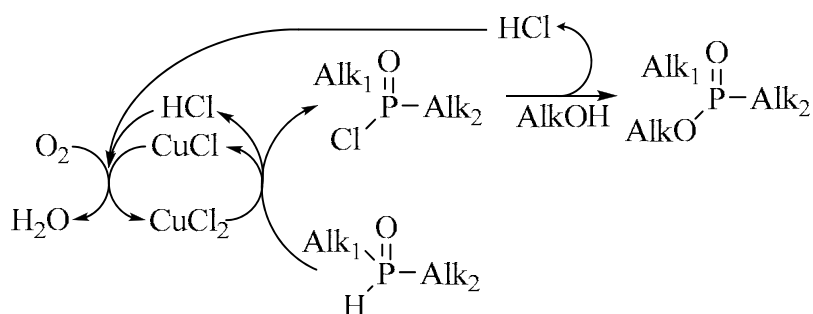


Рис. 1.9 Схема алкілювання спиртами гідродіалкілфосфін оксиду

### 1.2.2 Синтез фосфатів газо-рідинним методом

Метод газо-рідинної поліконденсації було вперше запропоновано в роботі Соколова [99]. Цей метод було успішно використано для синтезу низки ОФ [100–106]. Суть методу полягає в перенесенні парів летючої вихідної сполуки потоком інертного газу-носія з подальшим барботуванням через водний розчин іншого реагенту. Азот використовували як носій, який окрім перенесення парів хлорангідриду фосфорної кислоти також забезпечував перемішування реакційної суміші та запобігав окисненню киснем повітря. Крім того, шляхом варіювання тиску азоту можна контролювати швидкість реакції.

Ілієску зі співавторами успішно застосовували дану методику для отримання різноманітних поліфосфонатів з молекулярною масою  $\approx 10^4$  [100, 101]. Наступні роботи підтвердили застосовність газо-рідинної поліконденсації

для отримання, як низькомолекулярних фосфатів [102], так і поліфосфатів [103–106]. Вплив температури, часу проведення реакції, співвідношення реагентів і концентрації лугу в водному розчині вивчався на прикладі поліконденсації дихлорциклогексилфосфату з гідрохіноном [103] і бісфенолом А [104]. Отримані експериментальні дані дозволили знайти оптимальні умови: 55–60 °С, 50–60 хв., 2,5-кратний надлишок дихлорфосфату до біфенолу і концентрація лугу 1 М при концентрації біфенолу 0,1 М. Використання оптимальних умов в ході синтезу ряду поліфосфатів [105, 106], дозволило отримати полімери з високою молекулярною масою ( $M_n \approx 10\text{--}50 \times 10^3$ ) та добрим виходом (> 80%).

Оптимальні реакційні умови при синтезі триарилфосфатів істотно відрізняються: 15–20 °С, 40 хв. 4-кратний надлишок оксихлорида фосфору до фенолу. При цьому фосфати (трифеніл, три(п-крезил), три(п-хлорфеніл) і три(п-нітрофеніл)) було отримано з майже кількісним виходом за фенолом (> 90%).

### 1.2.3 Синтез фосфатів з використанням мікрохвиль

В роботі [107] було розглянуто можливість отримання триарилфосфатів із суміші феноляту натрію з оксихлоридом фосфору при опроміненні реакційної суміші мікрохвилями. Мікрохвильове випромінювання дозволяє не тільки швидко і рівномірно нагрівати реакційну суміш, але і знижувати активаційні параметри в результаті дипольної поляризації полярних молекул реагентів під дією зовнішнього поля [108]. В ході проведених експериментів було показано [107], що у разі опромінювання реакція перебігає за перші 2–2,5 хвилини. Без вопримінювання при кімнатній температурі для перебігу реакції потрібно більше 6 годин.

### 1.2.4 Міжфазний каталіз синтезу фосфатів

МФК успішно застосовували для синтезу фосфорорганічних сполук [109–114], у тому числі органічних фосфатів [109–111] і високомолекулярних сполук, що містять фосфатні групи в головному ланцюгу [112–114].

У роботі [109] досліджували застосування тетрабутиламоній броміду та триетилбензиламоній хлориду для здійснення двофазного варіанту реакції Тодда-Атертона для фосфорилування спиртів і фенолів з отриманням змішаних триалкіл- і діалкіларил- фосфатів (рис. 1.10). Загальна методика полягає в поступовому додаванні розчину діалкілфосфонату в  $\text{CCl}_4$  до двофазної системи  $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$ , що містить луг і спирт, при постійному перемішуванні та зовнішньому охолодженні, після якого реакційну суміш витримують при 20–25 °С і постійному перемішуванні ще 3 години.

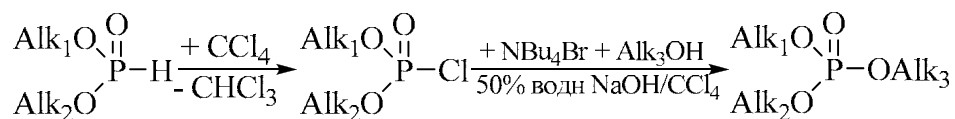


Рис. 1.10 Схема реакції отримання змішаних триалкілфосфатів з діалкілфосфонатів

Подальший розвиток цього напрямку було представлено в роботах Іліа [115–117], в яких розширили набір діалкілфосфонатів, спиртів і четвертинних онієвих солей, а також проаналізували вплив умов проведення реакції на вихід кінцевого продукту. У результаті обробки отриманих експериментальних даних було показано наступне [118]:

- збільшення довжини алкільних замісників в діалкілфосфонаті призводило до істотного зростання виходу продукту;
- залежність виходу продукту від часу проведення реакції мала екстремальний характер;

- при досягненні кінетичної області, подальше збільшення інтенсивності перемішування не впливало на швидкість перебігу процесу;
- подовження алкільного радикалу спирту призводило до зниження виходу триалкілфосфату.

У літературі є дані щодо синтезів триарилфосфатів з оксихлориду фосфору в умовах МФК, методики яких розрізняються застосованими розчинниками, каталізаторами і реакційними умовами. Так, у роботі [119] досліджували вплив полярності органічного розчинника на швидкість реакції і показали, що в ряду бензол < толуол < хлороформ < 1,2-дихлоретан ефективна константа швидкості зростає, оскільки четвертинна сіль амонію більш полярна, ніж вихідна іонна пара з фенолят іоном.

У роботах [111, 112] було розглянуто ефективність застосування МФК для синтезу триарилфосфатів в присутності хлориду трикаприлметиламонію і поліетиленгліколю. При цьому, для обох каталізаторів було досягнуто кількісні виходи продукту у разі проведення синтезів за такою методикою: водний розчин феноляту натрію змішували з хлороформом, що містить каталізатор, потім при температурі близько 20 °С по краплях додавали невеликий надлишок розчину оксихлориду фосфору в хлороформі. Далі реакційну суміш витримували 3 години при постійному перемішуванні та температурі 40 °С. Високі виходи отримували в системах, де безперервною фазою була органічна [112].

### **1.2.5 Синтез фосфатів з білого фосфору**

Використання оксихлориду фосфору в якості вихідної речовини для отримання ОФ тягне за собою необхідність попереднього хлорування фосфору, що є істотним недоліком, оскільки в цьому процесі задіяний хлор і виділяється хлороводень, це завдає шкоди не тільки обладнанню, але і навколишньому середовищу. У зв'язку з цим, велику важливість має пошук і розвиток шляхів синтезу ОФ безпосередньо з елементного фосфору.

Автори роботи [120] вивчили метод аеробного отримання триарилфосфатів безпосередньо з білого фосфору і фенолів з використанням як каталізатора ацетилацетонат заліза (III). Синтез проводили в середовищі сухого толуолу впродовж 3 годин і нагріванні до 80 °С. Відзначено, що для перебігу реакції була необхідна присутність каталітичної кількості йоду, який реагуючи з тетраедричними молекулами білого фосфору, переводить його в більш реакційноздатну форму трийодиду (рис. 1.11).

В результаті проведених експериментів було встановлено, що концентрація каталізатора та швидкість додавання фосфору є ключовими факторами, що впливають на вихід триарилфосфату [120]. Так, зменшення вмісту комплексів заліза в реакційній суміші призводило до збільшення виходу таких побічних продуктів як тетраарилпірофосфат і діарилфосфорна кислота, а занадто швидке додавання фосфору сприяло перебігу ланцюгового окислення фосфору киснем.

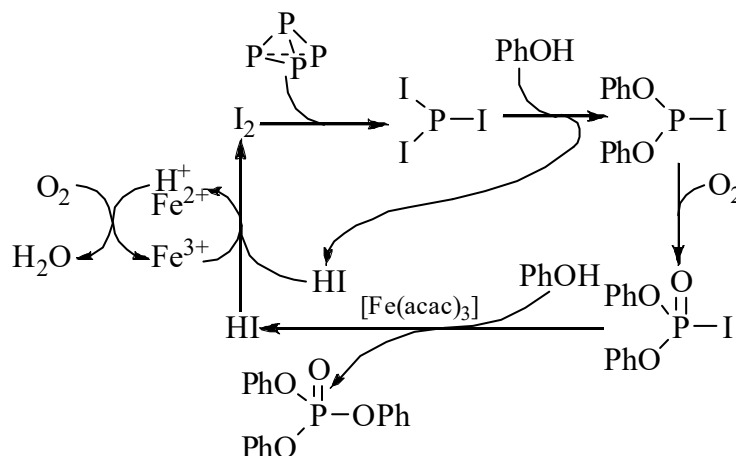


Рис. 1.11 Загальна схема аеробного процесу отримання трифенілфосфату з білого фосфору і фенолу ( $[Fe(acac)_3]$  – ацетилацетонат заліза(III))

У роботі [121] було досліджено проведення реакцій отримання органічних фосфатів безпосередньо з білого фосфору в системі спирт/арен при барботуванні повітря, в присутності співокисника ( $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $NaNO_2$ ,  $NaBrO_3$ , 1,4-бензохинону) і нагріванні. На основі експериментальних даних

було запропоновано загальну схему каталітичного перетворення білого фосфору (рис. 1.12).

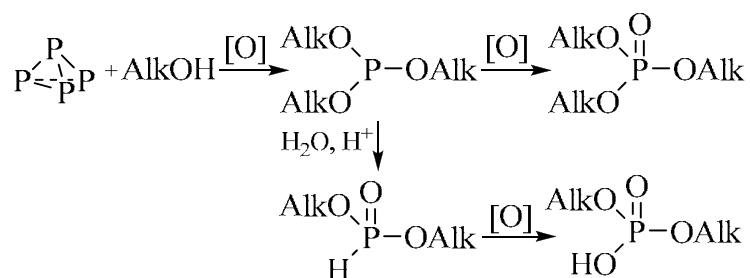


Рис. 1.12 Схема каталітичного отримання триалкілфосфатів в системі кисень, співокисник і каталізатор

Результати дослідження можливості використання цього підходу для синтезу ароматичних естерів фосфорних кислот викладено в роботі [121]. При цьому, як співокисники використовували солі  $\text{CuX}_2$  і  $\text{FeX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2$ ). За аналогією з отриманням триалкілфосфатів, більшу ефективність проявили сполуки  $\text{Cu}^{2+}$ , крім того, їх використання дозволило знизити температуру реакції з 70–90 °С до 50–65 °С.

Отримання фосфорорганічних сполук з білого фосфору в умовах електролізу докладно розглянуто в роботах [122–126]. Встановили, що даний метод ефективний для синтезу органічних речовин, що містять P–C, P–O і P–N зв'язки, а вихід і склад продуктів визначається умовами проведення електролізу. Так збільшення температури призводило до зниження виходу триалкілфосфату і утворення діалкілалкілфосфонату.

Використання галогенідів тетраалкіламонію як супутнього електроліту сприяло утворенню на катоді алкокси іонів з меншим перенапруженням, а на аноді - галогену. Спільна їх дія призводила до розкриття тетраедричних молекул фосфору (рис. 1.13) з подальшим утворенням різних органічних сполук [126].

Показано [124], що зниження вмісту води та спирту щодо фосфору призводило до утворення тетраалкілпірофосфату як основного продукту

реакції. Його вихід залежав від структури алкільного радикала і досягав 80% для н-спиртів.

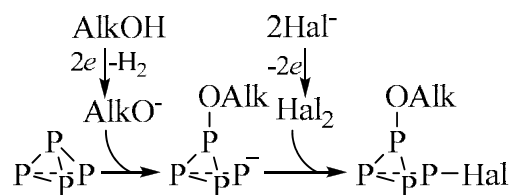


Рис. 1.13 Схема розкриття тетраедричних молекул білого фосфору в процесі електросинтезу під дією алкоксианіону та галогену

Проведені дослідження [125] розкриття молекули білого фосфору при електролізі фенольних розчинів підтвердили загальні закономірності, виведені для спиртових середовищ (рис. 1.14).

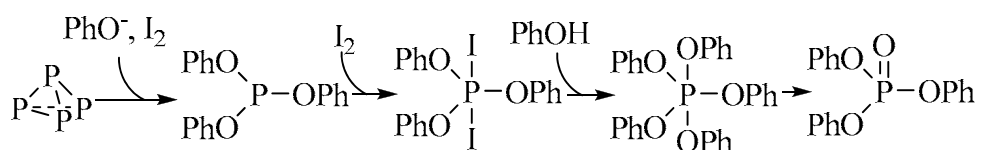


Рис. 1.14 Схема отримання трифенілфосфату в умовах електросинтезу

### 1.3 Дослідження структури органічних фосфатів спектральними методами та за допомогою квантово-хімічних розрахунків

Еспериментальні дані, що отримано за допомогою спектральних методів є основою на якій базується дослідження структури хімічних сполук. При цьому слід відзначити, що найчастіше для зібрання необхідних даних використовують такі класичні методи структурного аналізу як рентгендіфракційний аналіз та мікрохвильова спектроскопія. Однак, інші методи, такі як ІЧ та ЯМР спектроскопії також є джерелом опосередкованої інформації щодо окремих структурних параметрів: довжина валентного зв'язку, величина валентного чи двогранного куту, а інколи навіть відстань між окремими атомами. Так ще в 1957 році базуючись на ІЧ спектрах було

експериментально підтверджено існування що найменше двох конформерів для триметил-, триетил- та трифеніл- фосфату [127]. Свідомством цього була наявність в ІЧ спектрах декількох смуг поглинання, що відповідали валентним коливанням P=O та P–O. Існування третього конформеру для триметилфосфату було доведено шляхом фіксації зразку речовини в інертній криогенній матриці та проведенням теоретичних розрахунків [128]. Крім того, одночасне використання цих методів дозволило оцінити енергетичні бар'єри обертання метильних груп відносно P–O зв'язку.

В роботі [129] було продемонстровано залежність ІЧ спектральних параметрів дихлорметилфосфату від полярності середовища. Так, було встановлено, що інтенсивність деяких смуг поглинання зростає в ряду: газова фаза < н-гексан < CCl<sub>4</sub> < тетрахлоретилен < хлороформ < ацетонітрил. Враховуючи те, що збільшення полярності середовища повинно стабілізувати структуру з більшим дипольним моментом, ці смуги було віднесено до конформеру з антиперипланарним розташуванням метильної групи. Схожі висновки, щодо віднесення деяких смуг поглинання в ІЧ спектрах окремим конформерам було зроблено і для інших подібних ОФ [130, 131].

В наш час застосування квантово-хімічних розрахунків дає змогу значно глибше розуміти сутність взаємозв'язку структури сполуки та її спектральних характеристик. Однак, різноманітність підходів квантової хімії викликає необхідність аргументувати вибір методу проведення розрахунків. Так, в роботах [132 – 134] було порівняно різні методи (молекулярної механіки, DFT, QM/MM) розрахунку ЯМР та ІЧ спектрів ОФ. Результати отримані з використанням DFT показали, що бажаним є використання середніх та великих базисних наборів [132], а функціонал B3LYP програє в точності прогнозування ЯМР спектрів функціоналу MPW1k [133]. Перспективним є застосування для розрахунків молекулярної динаміки в комбінації з QM/MM [134].

\* \* \*

Одним з методів, що дозволяють проводити органічні реакції в двохфазних середовищах є метод ІТК. З огляду літератури можна бачити, що цей метод успішно застосовується для багатьох реакцій, а спектр каталізаторів і умов їх проведення дуже різноманітний. Одним з класів сполук, що здатні прискорювати реакції по механізму ІТК є піридини та їх N-оксиди, які було успішно використано для проведення реакцій карбоксилювання. Саме тому, виходячи з подібності процесів фосфорилювання та карбоксилювання нами було обрано як каталізатори похідні піридин N-оксиду.

Ароматичні ОФ широко використовуються в сучасній промисловості, в той же час методи їх отримання мають суттєві недоліки. Все це робить актуальним пошук нових, перспективних, екологічно чистих та енергетично вигідних способів синтезу ОФ. Використання ІТК є одним з можливих шляхів досягнення цієї мети. Тому детальне вивчення закономірностей перебігу ІТК процесу фосфорилювання, дослідження впливу різних факторів на його кінетику та вихід продукту є надзвичайно важливою задачею. Її вирішення потребує, в тому числі, й дослідження залежностей між структурою та властивостями ОФ з урахуванням всіх можливих конформерів.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1 Методи експерименту

#### 2.1.1 ІЧ спектроскопія

ІЧ спектри реєстрували на спектрометрі SPECORD 75 IR (роздільна здатність 1 або 5  $\text{см}^{-1}$ ). Частотне калібрування приладу проводили по спектру поглинання газоподібного аміаку. Абсолютна похибка вимірювання частот не перевищувала  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ , а похибка інтенсивності  $\pm 10 \%$ . Для кінетичних вимірювань використовували розбірні кювети з вікнами  $\text{CaF}_2$  з довжиною оптичного шляху 0,013 см. Спектри синтезованих та очищених арилдифенілфосфатів реєстрували в таблетках KBr і методом рідкої плівки. Товщину кювет визначали за стандартною методикою [135].

#### 2.1.2 ЯМР спектроскопія

ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  і  $^{31}\text{P}$ -спектри отримували на спектрометрі Bruker Avance II 400 MHz. Як внутрішні стандарти використовували TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) і трифенілфосфіноксид ( $^{31}\text{P}$ ). Як розчинники використовували  $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$  і  $\text{CH}_3\text{CN-d}_3$ . Точність вимірювання хімічних зсувів становила  $\pm 0,005$  м.д. для спектрів  $^1\text{H}$  і  $\pm 0,05$  м.д. для спектрів на ядрах  $^{13}\text{C}$  і  $^{31}\text{P}$ .

#### 2.1.3 Квантовохімічні розрахунки

Конформаційний аналіз сполук проводили в три етапи:

- генерували початкові набори конформерів з використанням програмного пакету ChemAxon Marvin 5.9;
- геометрії конформерів оптимізували методом RM1 [136] за допомогою програмного пакету MORAC2009;

- далі конформери з унікальними геометричними параметрами оптимізували із застосуванням методу PBE0/3-21G(d) за допомогою програмного забезпечення NWChem-6.6 [137].

Після кожної стадії, дублі (тобто, конформери з тотожними або схожими геометричними параметрами) видаляли. Геометрію найбільш стабільних конформерів оптимізували на рівні теорії DFT із застосуванням функціоналів PBE0 і B3LYP в поєднанні з різними базисними наборами (6-31G (d), 6-31G (d, p), 6-31+G (d, p), 6-31G (2d, 2p), 6-31G (2df, p), 6-31G (2df, 2pd), 6-31G (3df, 3pd), 6-311G (d), 6-311G (d, p), 6-311G (2d, 2p), 6-311G (2df, p), 6-311+G (2df, p), 6-311G (2df, 2pd), 6-311G (3df, 3pd)).

Отримані оптимізовані геометричні параметри використовували для розрахунку ІЧ спектрів. Критерієм вибору співвідношення конформерів була ступінь відповідності розрахованого ІЧ спектру суміші ротамерів експериментально спостережуваному спектру. Процедура оптимізації геометрії проводили в газовій фазі з використанням модуля DRIVER і критерію збіжності TIGHT [137]. Досягнення локального мінімуму на поверхні потенційної енергії підтверджували відсутністю уявних частот. Всі розраховані частоти піддавали масштабуванню за допомогою відповідних множників [138].

Розрахунок ЯМР спектрів проводили методом GIAO-PBE0/TZV2P/PCM//PBE0/6-311G(2df,2p)/SMD. Оптимізацію геометрії та розрахунок значень ізотропних ядерних екранувань виконували за допомогою GAMESS-US 12R1 [139] і DALTON-2013 [140], відповідно. Для врахування впливу розчинника використовували метод PCM (Polarizable Continuum Model) [141] і SMD (Solvation Model Density) [142] в рамках континуальної моделі середовища. Для побудови сольватованої поверхні в рамках PCM застосовували атомні радіуси з топологічної моделі UAHF. Крім того, була явно задана одна молекула розчинника для врахування можливості утворення водневого зв'язку між фосфорильним атомом кисню і водню хлороформу.

Окремо були проведені розрахунки активаційних енергетичних характеристик реакцій різних конформерів хлордифенілфосфату з пара-

заміщеними піридин N-оксидами. Оптимізацію геометрії проводили методом RI-DFT RI-PBE/def2-TZVPD у вакуумі. По завершенню оптимізації проводили розрахунок коливальних частот. Відсутність уявних частот використовували як свідчення досягнення локального мінімуму на поверхні потенційної енергії для реагентів і продуктів реакції. При розрахунку коливальних частот для перехідних станів було отримано по одній уявній частоті. Вільні енергії Гібсу для розчину в дихлорметані для всіх сполук було розраховано методом PBE0/def2-TZVPD/SMD. При моделюванні реакцій враховувалося існування хлордифенілфосфату у вигляді чотирьох конформерів. Розрахунки проводили за допомогою програмного пакета ORCA-3.0.3 [143] та NWChem-6.6.

## 2.2 Приготування розчинів

Усі розчини речовин готували ваговим методом при температурі 20 °С. Концентрації розчинів розраховували за формулою (2.1):

$$C = \frac{m_1 \cdot d_4^{20}}{m_2 \cdot M_r} \cdot 1000, \quad (2.1)$$

де  $m_1$  – вага речовини, г;

$m_2$  – вага розчинника, г;

$d_4^{20}$  – відносна густина розчинника, г/см<sup>3</sup>;

$M_r$  – молярна маса речовини, г/моль.

## 2.3 Математична обробка результатів експерименту

Для оцінки статистичної значущості залежності між двома змінними використовували коефіцієнт кореляції (2.2) та середньоквадратичну похибку оцінки (2.3).

$$r = \frac{\sum_i (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_i (X_i - \bar{X})^2 (Y_i - \bar{Y})^2}}, \quad (2.2)$$

де  $r$  – коефіцієнт кореляції;

$X_i$  –  $i$ -е значення змінної  $X$ ;

$\bar{X}$  – середнє значення змінної  $X$ ;

$Y_i$  – експериментальне значення змінної  $Y$  при заданому значенні  $X_i$ ;

$\bar{Y}$  – середнє значення змінної  $Y$ .

$$S_0 = \sqrt{\frac{(Y_i - \hat{Y}_i)^2}{(n - 2)}}, \quad (2.3)$$

де  $S_0$  – середньоквадратична похибка оцінки;

$\hat{Y}_i$  – передбачене значення змінної  $Y$  при заданому значенні  $X_i$ ;

$n$  – число вимірювань.

## 2.4 Синтез речовин, очистка реактантів і розчинників

### 2.4.1 Синтез піридин N-оксидів

Піридин N-оксиди отримували і очищали за стандартними методиками [144–146]. Температури плавлення речовин та їх ІЧ спектроскопічні характеристики відповідали літературним даним [144–146]. Були синтезовані 4-хлор-, 4-метил- (MePNO), 4-метокси- (MeOPNO), 4-мофоліно- (MorphPNO) та 4-диметиламіно- (DMAPNO) піридин N-оксиди.

### 2.4.2 Синтез хлордифенілфосфату

Хлордифенілфосфат (ХФ) отримували за стандартною методикою [147]. У тригорлу колбу об'ємом 1 л обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником і термометром, поміщали 235 г (2,5 моль) сухого

свіжоперегнаного фенолу. Фенол розплавляли і при 60-70 °С через боковий тубус при перемішуванні додавали 3,25 г (0,025 моль) сухого хлориду алюмінію і 192,3 г (1,25 моль) оксихлориду фосфору. Реакційну суміш нагрівали на гліцериновій бані і витримували 2 години при перемішуванні і температурі усередині колби  $125 \pm 5$  °С. Отриману суміш переганяли з колби з ялинковим дефлегматором у вакуумі при залишковому тиску 5 мм рт. ст. Перша фракція з  $T_{\text{кип}} = 70\text{--}75$  °С складалася з дихлофенілфосфату і відкидалася. Друга фракція з  $T_{\text{кип}} = 165\text{--}170$  °С являла собою хлордифенілфосфат. Вихід хлордифенілфосфату 80%.

### 2.4.3 Синтез солей N-фосфорилоксіпіридинія

Посуд для приготування розчинів солей N-фосфорилоксіпіридинію (АОС) витримували протягом 2 годин при температурі 250 °С і охолоджували в вакуум-ексикаторі при тиску 5 мм рт. ст. Повітря в вакуум-ексикатор вводили через хлоркальцієву трубку. Всі операції з розчинами АОС, у тому числі їх отримання, проводили в ретельно осушеному з використанням  $P_2O_5$  боксі. Додаткове осушення проводили шляхом заморожування залишкової вологи на металеву поверхню, що охолоджували рідким азотом.

До розчину 69 мг ( $5 \times 10^{-4}$  моль) DMAPNO і 171 мг ( $5 \times 10^{-4}$  моль) тетрафенілборату натрію в 0,5 мл  $CH_3CN$  додавали розчин 0,5 мл  $CH_3CN$  з 134 мг ( $5 \times 10^{-4}$  моль) хлордифенілфосфату. Через 15 хв. осад (NaCl) відфільтровували. При додаванні до фільтрату безводного діетилового етеру, випадав білий кристалічний осад АОС, який відфільтровували і промивали безводним етером.

#### 2.4.4 ІТК синтез арилдифенілфосфатів в двофазній системі вода/дихлорметан

Готували розчин 0,63 мл ( $3 \times 10^{-3}$  моль) ХФ в 30 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (органічна фаза) і 30 мл розчину ( $3 \times 10^{-3}$  моль) фенолу у воді (водна фаза). Потім до водної фази додавали 120 мг ( $3 \times 10^{-3}$  моль) гідроксиду натрію і 41 мг ( $3 \times 10^{-4}$  моль) DMAPNO. Органічну і водну фази змішували в реакторі типу «каталітична качка» (рис. 2.1) [148], посудині циліндричної форми з термостатованою оболонкою і повним об'ємом 100 мл. Реактор струшували за допомогою електромеханічного горизонтального струшувача з частотою  $2 \text{ с}^{-1}$  і амплітудою 10 см протягом 1 години. Після закінчення реакції фази розділяли і дихлорметан відганяли при залишковому тиску 40 мм рт. ст.. У випадку твердих продуктів, їх промивали 1% водним розчином гідроксиду натрію і дистильованою водою до нейтрального середовища. Якщо ж продукт був рідким, його розчиняли в суміші діхлорметану та 1% водного розчину гідроксиду натрію з наступним розділенням фаз та відгонкою діхлорметану. Отриманий арилдифенілфосфат сушили в вакуум-ексикаторі над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Вихід продукту складав від 50 до 95%. Будову підтверджували методами ІЧ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  і  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопій.

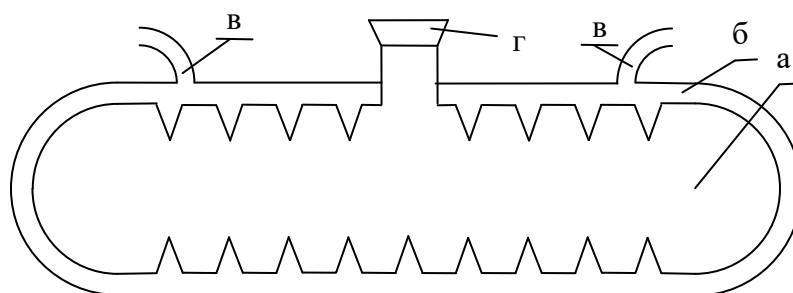


Рис. 2.1 Реактор «каталітична качка», де а – робочий об'єм реактора із зубцями для поліпшення дроблення фаз; б – водяна оболонка; в – трубки для підключення термостата; г – отвір для відбору проб

### 2.4.5 Очистка ацетонітрилу

Розчинник попередньо висушений безводним  $\text{CaCl}_2$  переганяли над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в скляній апаратурі з дефлегматором з високим флегмовим числом. Потім дистилят кип'ятили зі зворотним холодильником над  $\text{CaH}_2$  не менше години і повільно переганяли відкидаючи перші 5% і останні 10% дистиляту, збираючи фракцію з  $T_{\text{кип}} = 355 \text{ K}$ . Перед використанням ацетонітрил витримували не менше доби над молекулярними ситами 3А [149].

### 2.4.6 Очистка дихлорметану

Дихлорметан промивали концентрованою сірчаною кислотою, потім водним розчином карбонату натрію і водою до нейтральної реакції середовища. Після цього розчинник сушили над безводним  $\text{CaCl}_2$  і переганяли над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .  $T_{\text{кип}} = 314 \text{ K}$  [149].

### 2.4.7 Перекристалізація 4-нітрофенолу

4-нітрофенол очищали перекристалізацією з 1-2% розчину соляної кислоти. При охолодженні розчину він виділявся у вигляді довгих безбарвних голок, після чого водний шар зливали, а 4-нітрофенол повторно перекристалізовували.  $T_{\text{пл}} = 387 \text{ K}$  [150].

## 2.5 Визначення молярного коефіцієнта екстинкції смуги поглинання валентних симетричних коливань нітрогрупи 4-нітрофенілдифеніл фосфату в дихлорметані

Для визначення величини молярного коефіцієнта екстинкції ( $\epsilon$ ) смуги поглинання валентних симетричних коливань нітрогрупи ( $\nu_s(\text{NO}_2)$ ) готували ряд розчинів 4-нітрофенілдифенілфосфату (НФФ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  відомої концентрації.

Оптичну густину отриманих розчинів вимірювали в кюветі  $\text{CaF}_2$  з довжиною оптичного шляху 0,013 см.

Залежність оптичної густини розчину від концентрації НФФ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (рис. 2.2) виражається рівнянням (2.4):

$$D(\text{НФФ}) = (10,34 \pm 0,25) \cdot [\text{НФФ}]_0, \quad (2.4)$$

$$r = 0,998; n = 11$$

де  $D(\text{НФФ})$  – оптична густина розчину НФФ;

$[\text{НФФ}]_0$  – концентрація розчину НФФ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

З рівняння (2.4) отримуємо молярний коефіцієнт екстинкції смуги поглинання валентних симетричних коливань нітрогрупи НФФ в розчині  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $\varepsilon = 800 \pm 20 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

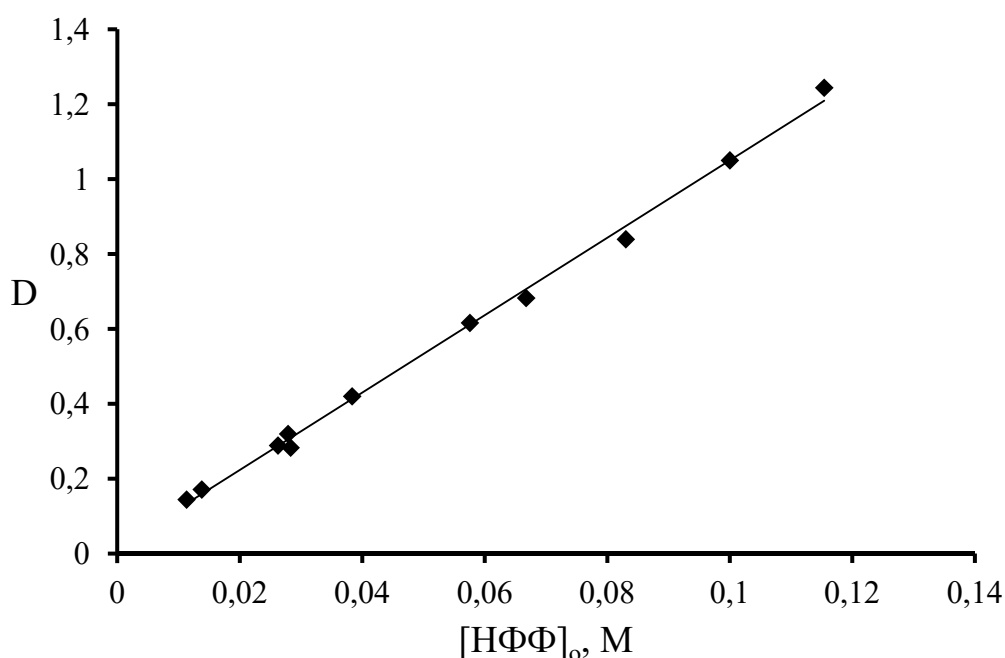


Рис. 2.2 Залежність оптичної густини ( $D$ ) розчину в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  від концентрації НФФ ( $[\text{НФФ}]_0$ ) ( $\nu_s(\text{NO}_2) = 1346 \text{ см}^{-1}$ )

## 2.6 Кінетичні вимірювання реакції фосфорилювання в двофазній системі вода/дихлорметан

Готували розчин ХФ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (органічна фаза) і розчин 4-нітрофенолу у воді (водна фаза). Потім до водної фази додавали гідроксид натрію, карбонат калію та каталізатор (піридин N-оксид). Рівні об'єми органічної та водної фаз (по 30 мл) термостатували при вибраній температурі протягом 20 хвилин і змішували в реакторі типу «каталітична качка». Реактор струшували за допомогою електромеханічного горизонтального струшувача з частотою 2 Гц і амплітудою 10 см. Кінетичні вимірювання проводили з варіюванням температури процесу від 5 °С до 20 °С з кроком в 5 °С.

Періодично відбирали проби органічної фази по 0,2 мл і реєстрували ІЧ спектри в кюветі з  $\text{CaF}_2$  з довжиною оптичного шляху 0,013 см в діапазоні 1600–1000  $\text{cm}^{-1}$ . За ходом процесу стежили по накопиченню продукту – 4-нітрофенілдифенілфосфату в органічній фазі. Спостерігали зростання інтенсивності смуг поглинання антисиметричних і симетричних коливань нітрогрупи продукту при  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1532 \text{ cm}^{-1}$  і  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1346 \text{ cm}^{-1}$ .

Як аналітичну використовували смугу поглинання при  $1346 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 800 \pm 20 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). На рис. 2.3 представлено ряд типових ІЧ спектрів.

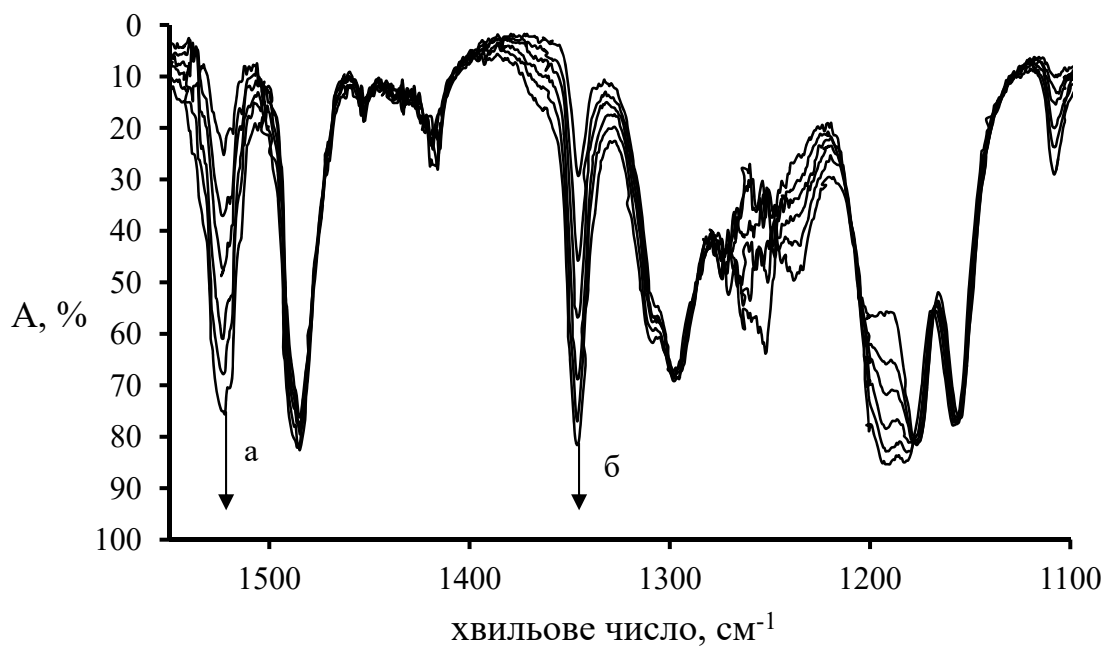


Рис. 2.3 ІЧ спектри проб органічної фази відібрані через певні інтервали часу для реакцій між ХФ і нітрофенолят іоном (НФ) в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутності DMAPNO ( $[\text{ХФ}]_0 = 0,100$  моль·л $^{-1}$ ;  $[\text{НФ}]_в = 0,100$  моль·л $^{-1}$ ;  $[\text{DMAPNO}]_{в,0} = 1,23 \cdot 10^{-3}$  моль·л $^{-1}$ ; а – смуга поглинання  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  в НФФ; б – смуга поглинання  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  в НФФ)

Збільшення оптичної густини смуги поглинання продукту представлено на рис. 2.4.

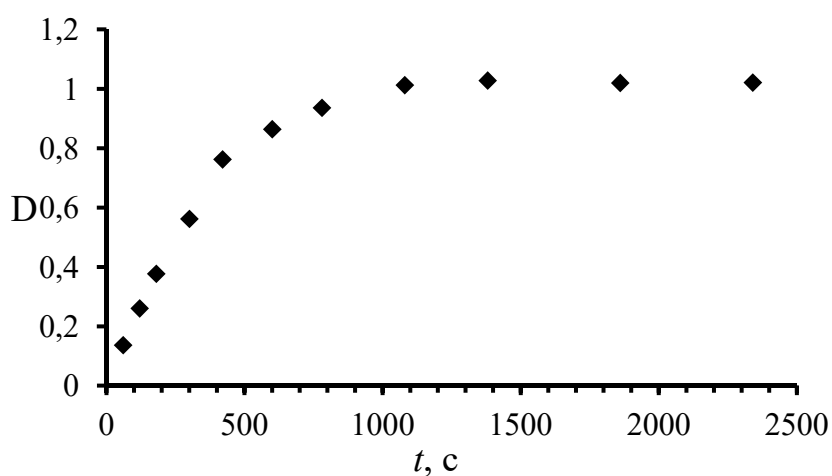


Рис. 2.4 Збільшення оптичної густини (D) з часом (t) смуги поглинання  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  в НФФ в процесі ІТК реакції ( $[\text{ХФ}]_0 = 0,100$  моль·л $^{-1}$ ,  $[\text{НФ}]_в = 0,100$  моль·л $^{-1}$ ,  $[\text{DMAPNO}]_{в,0} = 1,23 \cdot 10^{-3}$  моль·л $^{-1}$ )

В зв'язку зі складністю механізму реакції, для опису кінетики процесу використовували метод початкових швидкостей [151]. Визначення початкових швидкостей реакції утворення продукту проводили графічним методом як тангенс кута нахилу дотичної до кінетичної кривої накопичення НФФ в точці  $t = 0$  с.

$$v_0 = \left[ \frac{d[\text{НФФ}]_0}{dt} \right]_{t \rightarrow 0}, \quad (2.5)$$

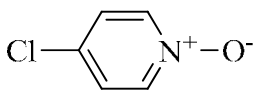
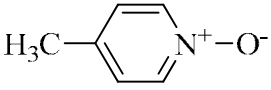
де  $v_0$  – початкова швидкість реакції утворення НФФ, моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;

$t$  – час, с.

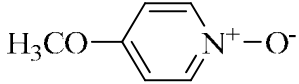
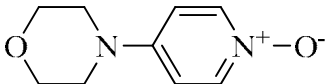
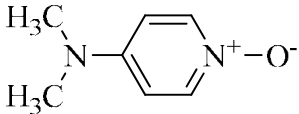
Отримані значення початкових швидкостей наведені в табл. 2.1-2.4.

Таблиця 2.1

**Початкові концентрації каталізаторів в водній фазі ( $[C]_{в,0}$ , моль·л<sup>-1</sup>) та відповідні початкові швидкості реакції ( $v_0$ , моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) утворення НФФ в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутності піридин N-оксидів ( $T = 20$  °C)**

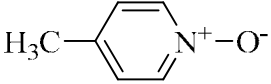
№	Каталізатор	$[C]_{в,0} \times 10^2$ , моль·л <sup>-1</sup>	$v_0 \times 10^5$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
1	2	3	4
1		3,10	2,52
2		3,51	3,10
3		4,02	3,50
4		5,01	4,21
5		0,72	2,13
6		0,81	2,52
7		0,98	2,85
8		1,22	3,72

Продовж. табл. 2.1

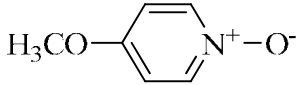
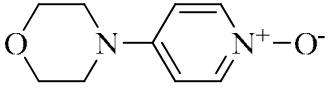
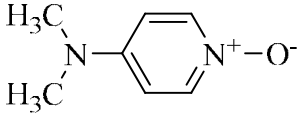
1	2	3	4
9		0,15	2,75
10		0,26	4,05
11		0,39	5,45
12		0,59	8,23
13		0,12	12,1
14		0,17	18,3
15		0,22	24,5
16		0,28	31,0
17		0,36	38,5
18		0,06	18,1
19		0,08	25,0
20		0,10	34,1
21		0,12	38,9
22		0,17	55,9

Таблиця 2.2

**Початкові концентрації каталізаторів в водній фазі ( $[C]_{в,0}$ , моль·л<sup>-1</sup>) та відповідні початкові швидкості реакції ( $v_0$ , моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) утворення НФФ в двофазній системі H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутності піридин N-оксидів (T = 15 °C)**

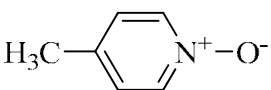
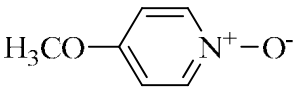
№	Каталізатор	$[C]_{в,0} \times 10^2$ , моль·л <sup>-1</sup>	$v_0 \times 10^5$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
1	2	3	4
1		0,32	0,74
2		0,45	1,11
3		0,68	1,43
4		0,81	1,99

Продовж. табл. 2.2

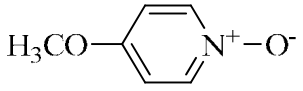
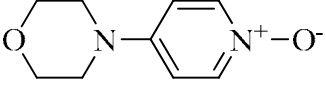
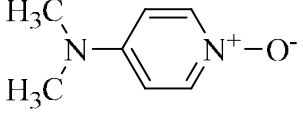
1	2	3	4
5		0,27	1,85
6		0,45	3,34
7		0,57	4,59
8		0,72	5,56
9		0,14	10,3
10		0,21	14,9
11		0,35	24,1
12		0,49	37,7
13		0,05	13,0
14		0,07	17,3
15		0,12	27,6
16		0,19	47,2

Таблиця 2.3

**Початкові концентрації каталізаторів в водній фазі ( $[C]_{в,0}$ , моль·л<sup>-1</sup>) та відповідні початкові швидкості реакції ( $\nu_0$ , моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) утворення НФФ в двофазній системі Н<sub>2</sub>О/СН<sub>2</sub>Сl<sub>2</sub> в присутності піридин N-оксидів (Т = 10 °С)**

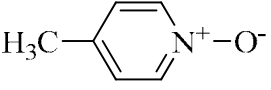
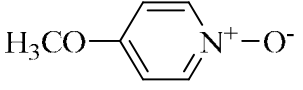
№	Каталізатор	$[C]_{в,0} \times 10^2$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\nu_0 \times 10^5$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
1	2	3	4
1		0,47	0,63
2		0,53	0,78
3		0,76	1,20
4		0,99	1,39
5		0,35	1,35
6		0,62	2,95

Продовж. табл. 2.3

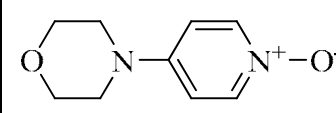
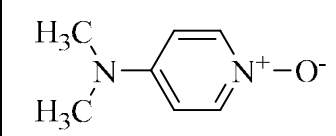
1	2	3	4
7		0,87	4,65
8		1,51	8,05
9		0,15	6,32
10		0,45	23,8
11		0,60	32,8
12		0,71	36,5
13		0,08	14,5
14		0,11	18,6
15		0,15	26,3
16		0,25	43,7

Таблиця 2.4

**Початкові концентрації каталізаторів в водній фазі ( $[C]_{в,0}$ , моль·л<sup>-1</sup>) та відповідні початкові швидкості реакції ( $\nu_0$ , моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) утворення НФФ в двофазній системі H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутності піридин N-оксидів (T = 5 °C)**

№ досліду	Каталізатор	$[C]_{в,0} \times 10^2$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\nu_0 \times 10^5$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
1	2	3	4
1		0,52	0,62
2		0,77	0,97
3		1,01	1,16
4		1,31	1,62
5		0,40	2,72
6		0,81	5,16
7		1,24	7,38
8		2,32	12,72

Продовж. табл. 2.4

1	2	3	4
9		0,23	11,6
10		0,51	25,7
11		0,73	37,0
12		0,95	44,1
13		0,16	22,3
14		0,21	30,7
15		0,26	38,1
16		0,35	49,8

## 2.7 Гідроліз хлоридфенілфосфату в двофазній системі вода/дихлорметан

Готували розчин ХФ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (органічна фаза) і розчин карбонату калію у воді (водна фаза). Потім до водної фази додавали каталізатор (піридин N-оксид). Рівні об'єми органічної та водної фаз (по 30 мл) термостатували при температурі  $20\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 20 хвилин і змішували в реакторі типу «каталітична качка». Реактор струшували за допомогою електромеханічного горизонтального струшувача з частотою 2 Гц і амплітудою 10 см.

Періодично відбирали проби органічної фази по 0,2 мл і реєстрували ІЧ спектри в кюветі з  $\text{CaF}_2$  з довжиною оптичного шляху 0,013 см в діапазоні  $1400\text{--}900\text{ см}^{-1}$ .

При використанні каталізаторів ClPNO, MePNO і MeOPNO спостерігали спадання інтенсивності смуги поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  ХФ при  $1298\text{ см}^{-1}$  і зростання інтенсивності смуги поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  тетрафенілпірофосфату (ТФПФ) при  $1318\text{ см}^{-1}$ . На рис. 2.5 представлено ряд типових ІЧ спектрів.

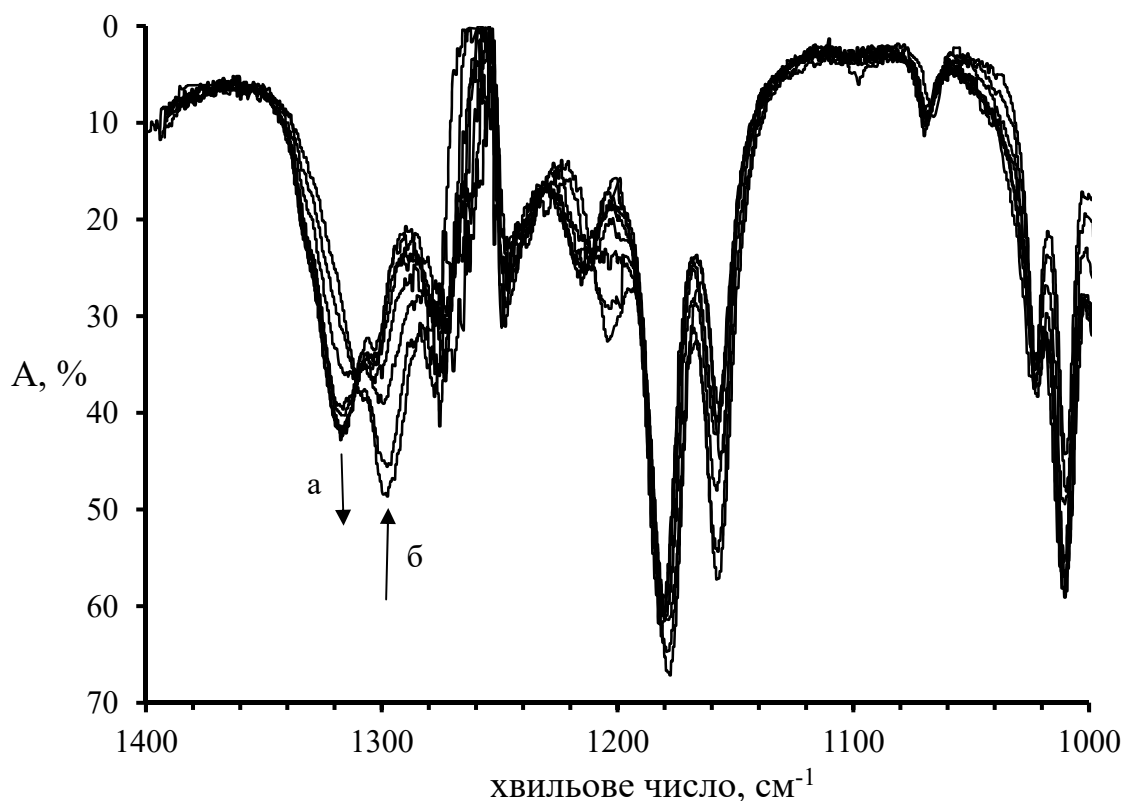


Рис. 2.5 ІЧ спектри проб органічної фази відібраних через певні інтервали часу для реакції гідролізу ХФ в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутності MePNO ( $[\text{XФ}]_0 = 0,100$  моль·л $^{-1}$ ;  $[\text{MePNO}]_{\text{в},0} = 1,10 \cdot 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$ ; а – смуга поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в ТФПФ; б – смуга поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в ХФ)

При використанні каталізаторів MorphPNO і DMAPNO спостерігали спадання інтенсивності смуги поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  ХФ при  $1298$  см $^{-1}$ , зростання і потім спадання інтенсивності смуги поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  ТФПФ при  $1318$  см $^{-1}$ . На рис. 2.6 представлено ряд типових ІЧ спектрів.

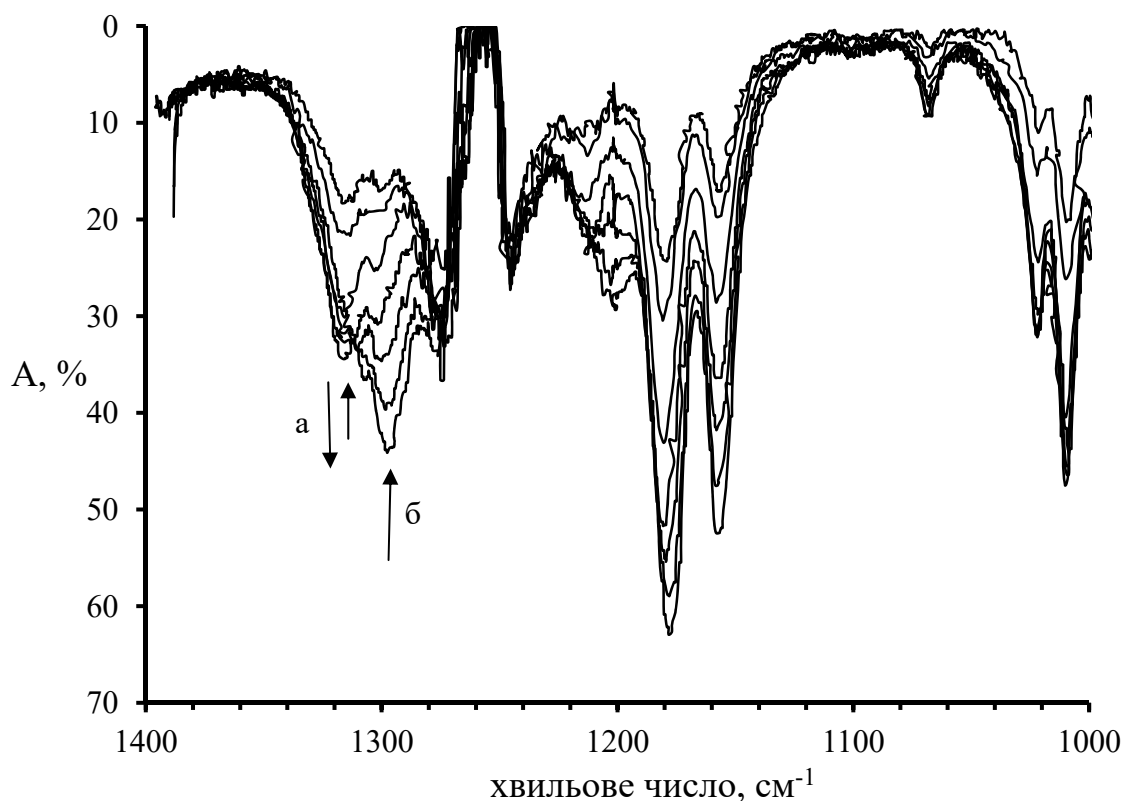
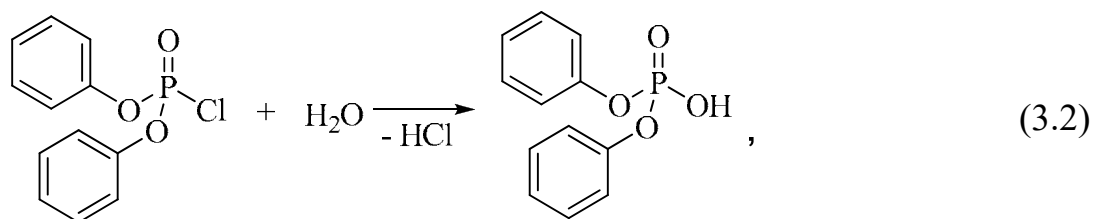


Рис. 2.6 ІЧ спектри проб органічної фази відібраних через певні інтервали часу для реакції гідролізу ХФ в двофазній системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутності ДМАРНО ( $[\text{ХФ}]_0 = 0,100 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $[\text{ДМАРНО}]_{0,\text{водн}} = 1,23\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ; а – смуга поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в ТФПФ; б – смуга поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в ХФ)

\* \* \*

Таким чином, перебіг ІТК реакції фосфорилування досліджували на модельній реакції хлордифенілфосфату з 4-нітрофенолом  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутності піридин N-оксидів. За складом органічних фази слідкували за допомогою ІЧ та ЯМР спектроскопії. З урахуванням зібраних даних методом ІТК було здійснено фосфорилування низки пара- заміщених фенолів. Об'єктивність зроблених висновків ґрунтується взаємодовнюючому одночасному використанні декількох спектральних методів та квантово-хімічних розрахунках.





Як каталізатори використовували такі N-оксиди піридинів: 4-хлорпіридин N-оксид (CIPNO), 4-метилпіридин N-оксид (MePNO), 4-метоксипіридин N-оксид (MeOPNO), 4-морфолінопіридин N-оксид (MorphPNO), 4-диметіламінопіридин N-оксид (DMAPNO). В усіх випадках початкова концентрація ХФ в органічній фазі ( $[\text{ХФ}]_{\text{o},0}$ ) та початкова концентрація НФ в водній фазі ( $[\text{НФ}]_{\text{в},0}$ ) дорівнювали 0,100 М. Вихід НФФ складав від 30% до 95%. Швидкість утворення та вихід продукту залежав від основності каталізатора (рис. 3.1).

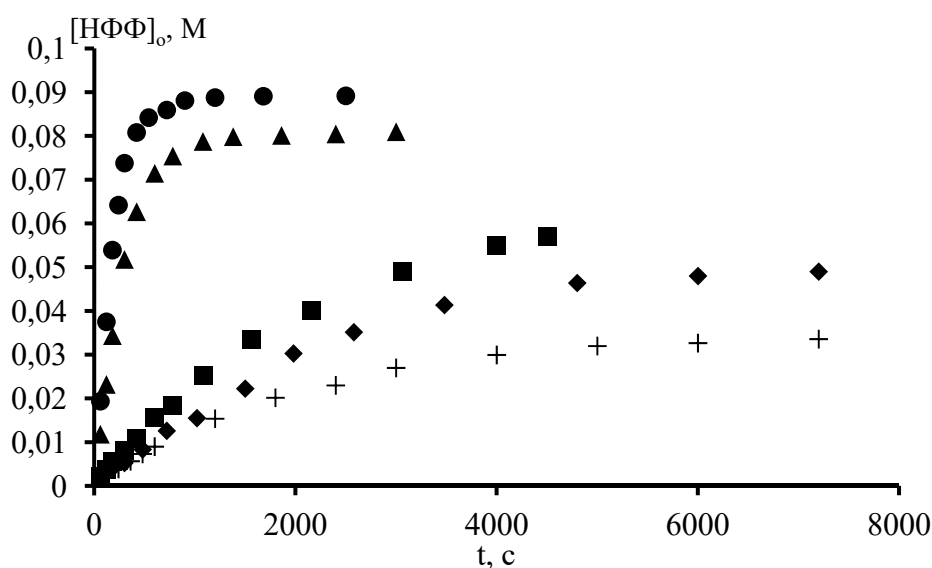


Рис. 3.1 Зростання концентрації 4-нітрофенілдифенілфосфату в органічній фазі ( $[\text{НФФ}]_{\text{o}}$ , М) від часу ( $t$ , с) в реакції (3.1) при  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  в експериментах з варіюванням каталізатора ( $[\text{ХФ}]_{\text{o},0} = 0,100\text{ М}$ ;  $[\text{НФ}]_{\text{в},0} = 0,100\text{ М}$ ; + –  $[\text{CIPNO}]_{\text{в},0} = 0,0501\text{ М}$ ; ♦ –  $[\text{MePNO}]_{\text{в},0} = 0,0098\text{ М}$ ; ■ –  $[\text{MeOPNO}]_{\text{в},0} = 0,0026\text{ М}$ ; ▲ –  $[\text{MorphPNO}]_{\text{в},0} = 0,0026\text{ М}$ ; ● –  $[\text{DMAPNO}]_{\text{в},0} = 0,0017\text{ М}$ )

На рис. 3.2 наведено кінетичні криві, які відображають зростання концентрації продукту реакції (3.1) з часом при різних початкових концентраціях каталізатора в водній фазі. Як видно, концентрація каталізатора впливає тільки на швидкість процесу та не впливає на вихід продукту.

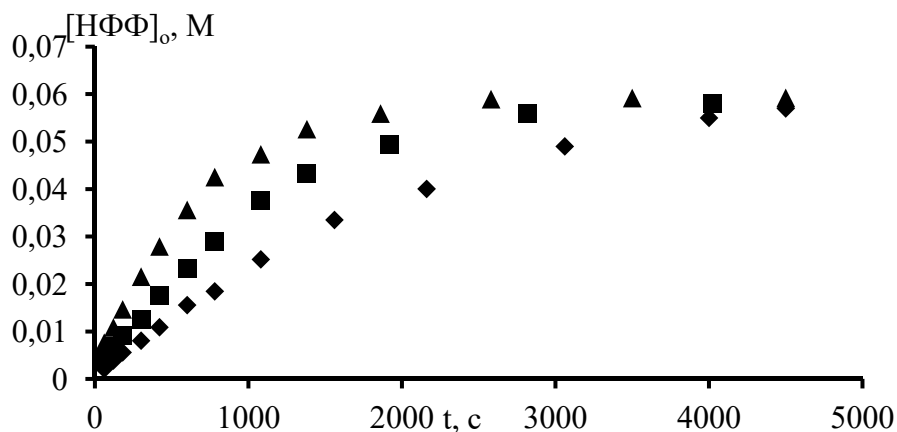


Рис. 3.2 Зростання концентрації 4-нітрофенілдіфенілфосфату в органічній фазі ( $[\text{НФФ}]_o$ , М) від часу ( $t$ , с) в реакції (3.1) при  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  в експериментах з варіюванням початкової концентрації каталізатору в водній фазі ( $[\text{ХФ}]_{o,0} = 0,100\text{ М}$ ;  $[\text{НФ}]_{в,0} = 0,100\text{ М}$ ; ◆ –  $[\text{MeOPNO}]_{в,0} = 0,0026\text{ М}$ ; ■ –  $[\text{MeOPNO}]_{в,0} = 0,0059\text{ М}$ ; ▲ –  $[\text{MeOPNO}]_{в,0} = 0,0103\text{ М}$ )

Вивчення впливу температури на перебіг процесу показало, що зниження температури призводить до зростання виходу кінцевого продукту (рис. 3.3).

Крім того, було встановлено, що на швидкість процесу суттєво впливає інтенсивність перемішування реакційної суміші й існує гранична інтенсивність перемішування, вище якої швидкість реакції (3.1) залишається постійною (рис. 3.4). Також, для підтвердження перебігу реакції в кінетичній області було проведено спеціальні експерименти з варіюванням співвідношення об'ємів фаз, при цьому, загальний об'єм і склад реакційної суміші зберігали постійним. Зворотні величини ефективних констант швидкостей каталітичної реакції (3.1) (табл. 3.1) лінійно залежали від співвідношень об'ємів водної та органічної фаз ( $r = 0,998$ ;  $S_0 = 27,043$ ;  $n = 5$ ), у відповідності з рівнянням (3.3), що запропоновано в роботі [148] (рис. 3.5).

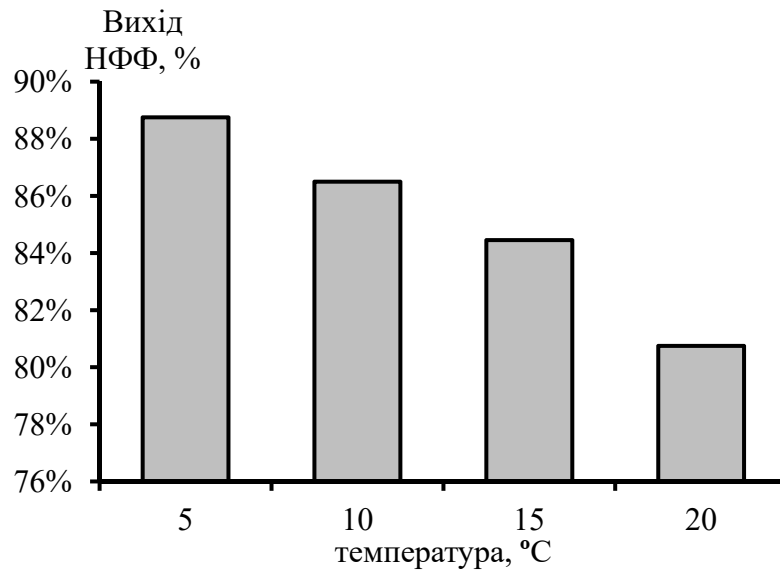


Рис. 3.3 Залежність виходу 4-нітрофенілдіфенілфосфату (НФФ) в реакції (3.1) від температури проведення реакції ( $T$ , °C) ( $[XФ]_{0,0} = 0,100$  М;  $[НФ]_{в,0} = 0,100$  М;  $[MorphPNO]_{водн,0} = 0,0023$  моль/л)

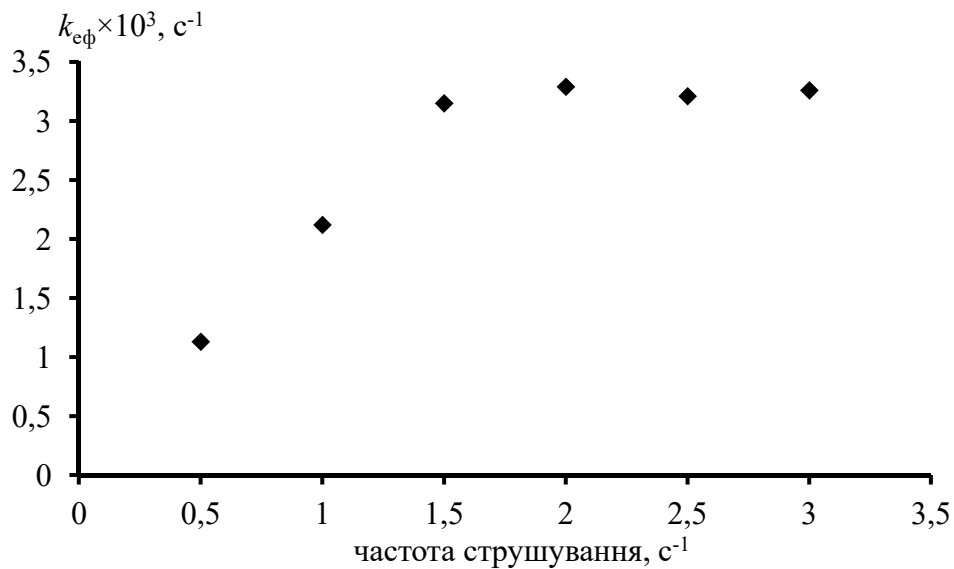


Рис. 3.4 Залежність  $k_{эф}$  (с<sup>-1</sup>) реакції (3.1) від частоти струшування реактору (с<sup>-1</sup>)

Таблиця 3.1

**Ефективні константи швидкості реакції (3.1) ( $k_{\text{еф}}$ ,  $\text{с}^{-1}$ ), отримані для різних співвідношень об'ємів водної ( $V_{\text{в}}$ , мл) та органічної фаз ( $V_{\text{о}}$ , мл) (каталізатор 4-диметиламінопіридин N-оксид)**

№ досліду	$V_{\text{в}}$ , мл	$V_{\text{о}}$ , мл	$V_{\text{в}}/V_{\text{о}}$	$k_{\text{еф}} \times 10^3$ , $\text{с}^{-1}$
1	10	50	0,2	17,0±0,9
2	20	40	0,5	7,21±0,42
3	30	30	1,0	3,21±0,24
4	40	20	2,0	1,90±0,12
5	50	10	5,0	0,71±0,05

$$\frac{1}{k_{\text{еф}}} = \frac{1}{k} + \frac{D_c}{k} \cdot \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{о}}}, \quad (3.3)$$

де  $k_{\text{еф}}$  – ефективна константа швидкості каталітичної реакції,  $\text{с}^{-1}$ ;

$k$  – константа швидкості реакції в відсутності водної фази,  $\text{с}^{-1}$ ;

$D_c$  – коефіцієнт розподілу піридин N-оксиду в системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;

$V_{\text{в}}$  – об'єм водної фази, мл;

$V_{\text{о}}$  – об'єм органічної фази, мл.

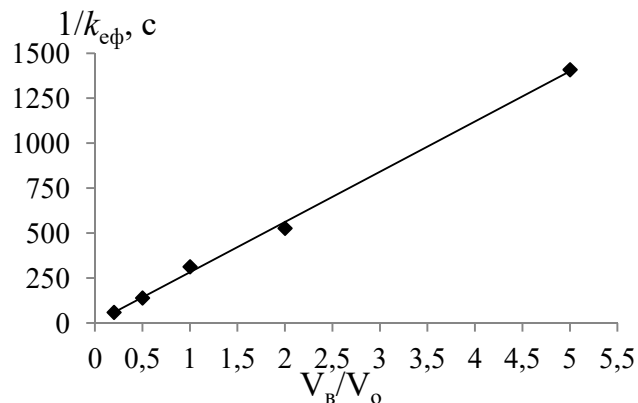


Рис. 3.5 Залежність  $1/k_{\text{еф}}$  (с) від співвідношення об'ємів водної та органічної фаз ( $V_{\text{в}}/V_{\text{о}}$ )

Таким чином, було підтверджено, що за вибраних умов ІТК процес перебігає в кінетичній області, а масоперенос не впливає на значення отриманих констант швидкостей реакції (3.1).

### 3.1.2 Схема інверсійного трансфазного каталізу реакції фосфорилювання 4-нітрофенолят іона в присутності піридин N-оксидів

Утворення іонного інтермедіата, що транспортує ліпофільний субстрат у водну фазу, є основою ІТК (3.4).

Хлорид N-(дифеноксифосфорил)оксипіридину не реєструється за допомогою спектральних методів в ІТК процесі через його малу концентрацію в органічній фазі ( $<10^{-3}$  M) і швидку витрату у водній. Тому з метою підтвердження можливості його утворення та структури було синтезовано тетрафенілборат і перхлорат N-(дифеноксифосфорил)окси-4-диметиламінопіридинію, а хлорид було отримано *in situ* (рис. 3.6).

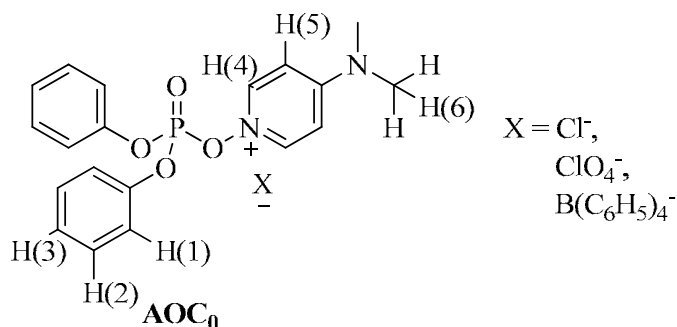
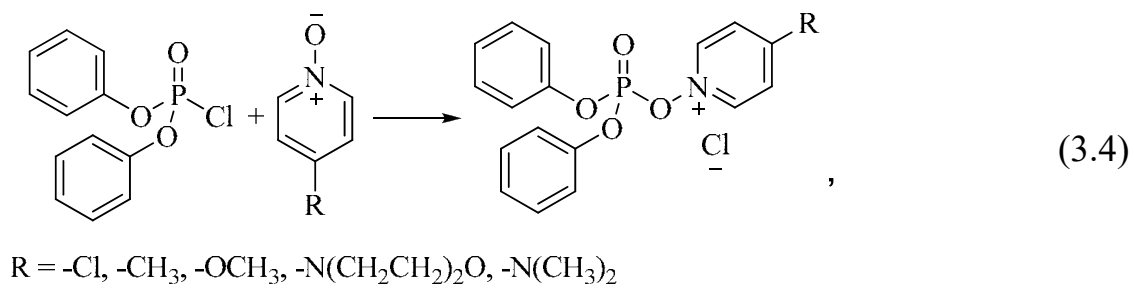


Рис. 3.6 Нумерація атомів в солях N-(дифеноксифосфорил)окси-4-диметиламінопіридинію (AOC<sub>0</sub>)

Утворення сполук ( $\text{AOC}_0$ ) підтверджено методами  $^{13}\text{C}$  і  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопій. В  $^{13}\text{C}$  спектрі спостерігали сильну смугу поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  при  $1320\text{ см}^{-1}$ , що на  $20\text{ см}^{-1}$  вище в порівнянні з аналогічною смугою в спектрі хлордифенілфосфату. Такий зсув у високочастотну область пояснюється сильним електроноакцепторним ефектом зарядженого гетероциклу [152].

У  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах  $\text{AOC}_0$  (табл. 3.2) спостерігали зміщення сигналів протонів піридинієвого кільця в слабке поле в порівнянні з аналогічними сигналами протонів вихідного  $\text{DMAPNO}$ , що підтверджує утворення іонного інтермедіату. У той же час майже не відбувається зміщення сигналів протонів аналогічних протонам вихідного хлордифенілфосфату.

Таблиця 3.2

**Хімічні зсуви (м.ч.) ядер  $^1\text{H}$  в N-(дифеноксифосфорил)окси-4-  
диметиламінопіридинієвих солях і вихідних сполуках**

№	Розчинник	Сполука	Хімічний зсув, м.ч.					
			H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)
1	$\text{CH}_3\text{CN-d}_3$	$\text{DMAPNO}$	-	-	-	7,82 (д)	6,56 (д)	2,97 (с)
2	$\text{CHCl}_3\text{-d}_1$	$\text{DMAPNO}$	-	-	-	7,98 (д)	6,46 (д)	3,03 (с)
3	$\text{CHCl}_3\text{-d}_1$	ХФ	7,28- 7,34 (м)	7,43 (т)	7,28- 7,34 (м)	-	-	-
4	$\text{CH}_3\text{CN-d}_3$	$\text{AOC}_0^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	7,27 (д)	7,46 (т)	7,35 (т)	8,10 (д)	6,71 (д)	3,13 (с)
5	$\text{CHCl}_3\text{-d}_1$	$\text{AOC}_0^+\text{ClO}_4^-$	7,30- 7,25 (м)	7,40 (т)	7,30- 7,25 (м)	8,41 (д)	7,47 (д)	3,40 (с)
6	$\text{CHCl}_3\text{-d}_1$	$\text{AOC}_0^+\text{Cl}^-$	7,29- 7,24 (м)	7,38 (т)	7,29- 7,24 (м)	8,39 (д)	7,44 (д)	3,35 (с)

Таким чином, дані ІЧ і ЯМР спектроскопій підтвердили утворення АОС<sub>0</sub>, які в двофазній системі відіграють роль іонних інтермедіатів здатних каталізувати процес фосфорилування.

Найпростіша схема ІТК реакції (3.1) [56] (рис. 3.7) включає в себе взаємодію хлордифенілфосфату з каталізатором в органічній фазі, перенесення утвореного хлориду N-дифеноксифосфориллоксипіридинію у водну фазу і, нарешті, реакцію між N-дифеноксифосфориллоксипіридинієвим іоном і фенолят іоном у воді, продуктом якої є арилдифенілфосфат. Продукт, як неполярна органічна сполука, далі переходить в органічну фазу.

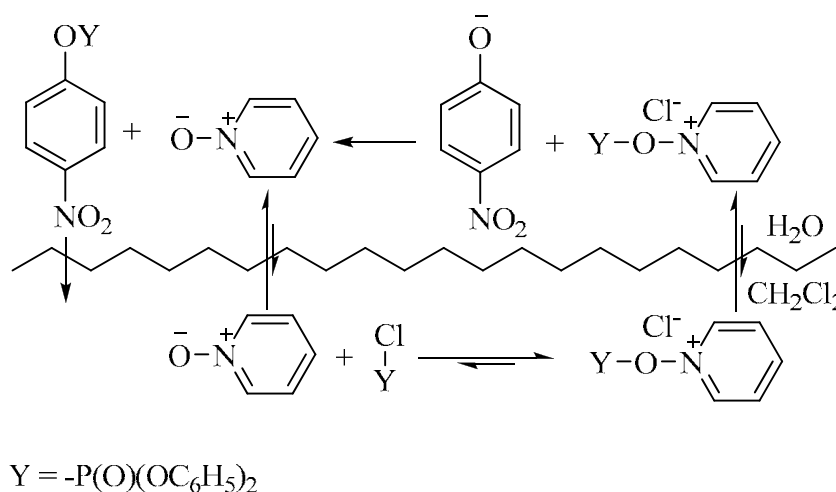


Рис. 3.7 Схема перебігу реакції (3.1) в двофазній системі H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутності піридин N-оксидів

Однак, схема реакції, наведена на рис. 3.7, не є повною, оскільки не враховує можливість гідролізу хлордифенілфосфату та іонного інтермедіату. Тому було проведено ряд додаткових експериментів з метою встановлення закономірностей перебігу гідролізу хлордифенілфосфату в двофазній системі.

Так, швидкість реакції (3.2) некаталітичного гідролізу хлордифенілфосфату в двофазній системі H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> виявилася надзвичайно малою, оскільки його концентрація в органічній фазі залишалася майже постійною протягом 90 хвилин з початку реакції. Дані <sup>31</sup>P ЯМР спектроскопії

показали, що органічна фаза містить тільки хлордифенілфосфат ( $\delta = -4,9$  м.ч.), а водна – слідові кількості дифенілфосфат аніону ( $\delta = -9,6$  м.ч.).

При додаванні каталізатора відбувалося різке збільшення швидкості гідролізу хлордифенілфосфату. Дифенілфосфат аніон (ФА), що є продуктом гідролізу, здатний реагувати з N-дифеноксифосфориллоксипіридинієвими солями з утворенням тетрафенілпірофосфату (ТФПФ). У спектрі  $^{31}\text{P}$  ЯМР органічної фази реєструвалися два сигнали:  $\delta = -4,9$  м.ч. і  $\delta = -25,3$  м.ч., що відповідають хлордифенілфосфату та тетрафенілпірофосфату. Накопичення в органічній фазі тетрафенілпірофосфату підтверджувалося зростанням інтенсивності смуги поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$  при  $1318\text{ см}^{-1}$ . Крім того, дані ІЧ спектроскопії показали, що в залежності від структури каталізатора тетрафенілпірофосфат може бути як кінцевим (ClPNO, MePNO і MeOPNO), так і проміжним продуктом (MorphPNO і DMAPNO).

На основі отриманих даних було запропоновано розширену схему ІТК процесу (рис. 3.8). З її використанням, для подальшого аналізу було виведено рівняння залежності початкової швидкості утворення НФФ від концентрацій вихідних реагентів і каталізатора, а також рівняння, що описує накопичення НФФ на початковому етапі для випадку, коли ТФПФ є проміжним продуктом.

При виведенні важливо враховувати коефіцієнт розподілу каталізатора і іонних інтермедіатів між водною та органічною фазами [56] (3.5), оскільки швидкість утворення іонного інтермедіату залежить від концентрації каталізатора в дихлорметані.

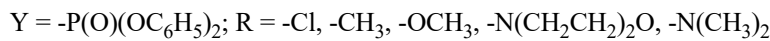
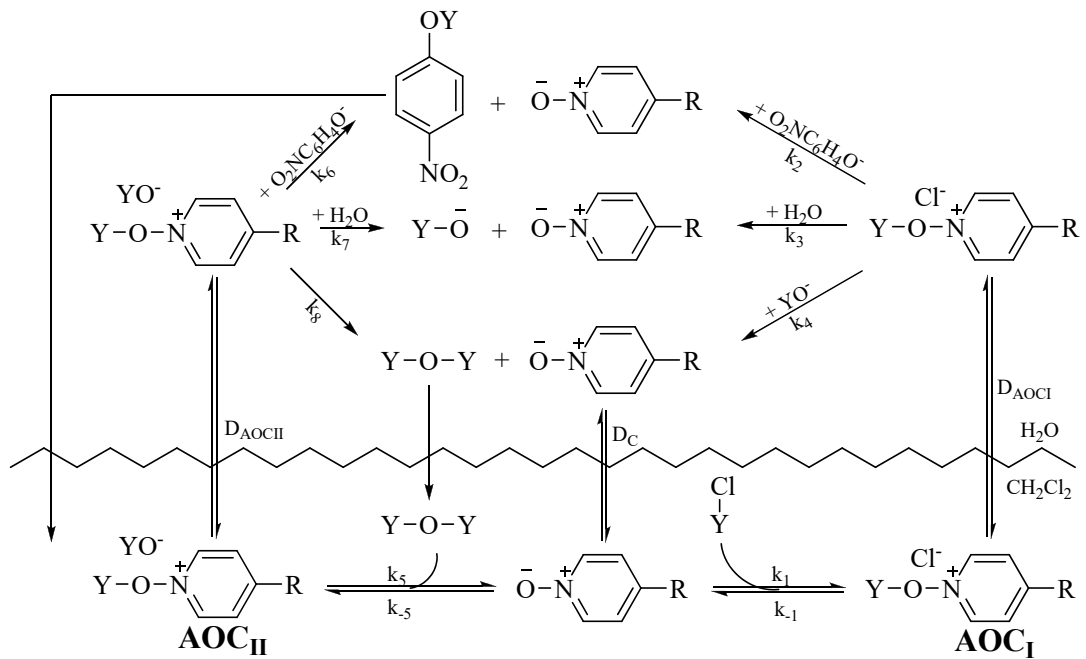


Рис. 3.8 Розширена схема ІТК реакції фосфорування 4-нітрофенолят іону хлоридфенілфосфатом в двофазній системі H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутності піридин N-оксидів (k<sub>1</sub>, k<sub>-1</sub> – константи швидкості прямої та зворотної реакції утворення AOC<sub>I</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>6</sub> – константи швидкості реакції в водній фазі 4-нітрофенолят іона с AOC<sub>I</sub> и AOC<sub>II</sub>, відповідно, k<sub>3</sub>, k<sub>7</sub> – константи швидкості реакції гідролізу AOC<sub>I</sub> і AOC<sub>II</sub>, відповідно, k<sub>4</sub> – константа швидкості реакції між дифенілфосфат іоном і AOC<sub>I</sub> в водній фазі, k<sub>5</sub>, k<sub>-5</sub> – константи швидкості прямої та зворотної реакції утворення AOC<sub>II</sub>, k<sub>4</sub> – константа швидкості реакції розпаду AOC<sub>II</sub> в водній фазі, D<sub>C</sub>, D<sub>AOC<sub>I</sub></sub>, D<sub>AOC<sub>II</sub></sub> – коефіцієнти розподілу каталізатора, AOC<sub>I</sub> и AOC<sub>II</sub> в системі H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

$$D_C = \frac{[C]_B}{[C]_O}; D_{AOC_I} = \frac{[AOC_I]_B}{[AOC_I]_O}; D_{AOC_{II}} = \frac{[AOC_{II}]_B}{[AOC_{II}]_O}, \quad (3.5)$$

де [C]<sub>B</sub>, [C]<sub>O</sub> – концентрації каталізатора (C) в водній і органічній фазах, відповідно, моль·л<sup>-1</sup>;

[AOC<sub>I</sub>]<sub>B</sub>, [AOC<sub>I</sub>]<sub>O</sub> – концентрації іонного інтермедіату AOC<sub>I</sub> в водній і органічній фазах, відповідно, моль·л<sup>-1</sup>;

[AOC<sub>II</sub>]<sub>B</sub>, [AOC<sub>II</sub>]<sub>O</sub> – концентрації іонного інтермедіату AOC<sub>II</sub> в водній і органічній фазах, відповідно, моль·л<sup>-1</sup>.

Коефіцієнт розподілу хлордифенілфосфата мізерно малий, а 4-нітрофенолята натрію і дифенілфосфата натрію (продукт гідролізу), навпаки, дуже великі, тобто концентраціями хлордифенілфосфата у воді  $[ХФ]_в$  і 4-нітофенолята  $[НФ]_о$ , дифенілфосфата  $[ФА]_о$  в органічній фазі можна знехтувати, що дозволяє не враховувати їх у подальших викладках без шкоди для строгості зроблених висновків.

Оскільки піридин N-оксиди досить полярні сполуки (дипольний момент самого піридин N-оксиду дорівнює 4.24D [144, 154]), то вони добре розчинні у воді. Значення коефіцієнтів розподілу піридин N-оксидів між водною та органічною фазами збільшуються зі зменшенням полярності органічного середовища [56]. Це пояснює перевагу використання  $CH_2Cl_2$  як органічної фази в порівнянні з  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$  та  $CCl_4$ , оскільки збільшення полярності органічного розчинника підвищує розчинність в ньому каталізатора і підвищує швидкість утворення іонного інтермедіату.

Вираз матеріального балансу каталізатора за умови рівності об'єму водної та органічної фаз з урахуванням коефіцієнтів розподілу для піридин N-оксиду та іонних інтермедіатів (3.5) має вигляд (3.6).

$$[C]_{в,0} = [C]_о(1 + D_c) + [AOC_I]_в \left(1 + \frac{1}{D_{AOC_I}}\right) + [AOC_{II}]_в \left(1 + \frac{1}{D_{AOC_{II}}}\right), \quad (3.6)$$

де  $[C]_{в,0}$  – початкова концентрація каталізатора в водній фазі.

Припускаючи, що  $AOC_I$  і  $AOC_{II}$  аналогічно іншим ацилонієвим солям характеризуються коефіцієнтами розподілу  $>10^3$  [56], значення коефіцієнтів  $1+1/D_{AOC_I}$  и  $1+1/D_{AOC_{II}}$  близько до одиниці, тому (3.6) можна спростити до (3.7).

$$[C]_о = \frac{[C]_{в,0} - [AOC_I]_в - [AOC_{II}]_в}{1 + D_c}, \quad (3.7)$$

На основі схеми реакції (рис. 3.8), можна записати кінетичні рівняння (3.8а) і (3.8б), що описують зміну концентрацій іонних інтермедіатів.

$$\frac{d[\text{АОС}_I]_B}{dt} = k_1[\text{ХФ}]_o[\text{С}]_o - k_{-1}[\text{АОС}_I]_B - k_2[\text{АОС}_I]_B[\text{НФ}]_B - k_3[\text{АОС}_I]_B - k_4[\text{АОС}_I]_B[\text{ФА}]_B, \quad (3.8a)$$

$$\frac{d[\text{АОС}_{II}]_B}{dt} = k_5[\text{ТФПФ}]_o[\text{С}]_o - k_{-5}[\text{АОС}_{II}]_B - k_6[\text{АОС}_{II}]_B[\text{НФ}]_B - k_7[\text{АОС}_{II}]_B - k_8[\text{АОС}_{II}]_B[\text{ФА}]_B, \quad (3.8b)$$

Оскільки  $[\text{АОС}_I]_B \leq [\text{С}]_{B,0}$  і  $[\text{АОС}_{II}]_B \leq [\text{С}]_{B,0}$ , а  $[\text{С}]_{B,0} < [\text{А}]$  і  $[\text{С}]_{B,0} < [\text{В}]$ , то згідно з наближенням Боденштейна [151] маємо 3.9а-3.9г.

$$\frac{d[\text{АОС}_I]_B}{dt} = k_1[\text{ХФ}]_o[\text{С}]_o - [\text{АОС}_I]_B \cdot (k_{-1} + k_2[\text{НФ}]_B + k_3 + k_4[\text{ФА}]_B) \approx 0, \quad (3.9a)$$

$$\frac{d[\text{АОС}_{II}]_B}{dt} = k_5[\text{ТФПФ}]_o[\text{С}]_o - [\text{АОС}_{II}]_B \cdot (k_{-5} + k_6[\text{НФ}]_B + k_7 + k_8[\text{ФА}]_B) \approx 0, \quad (3.9b)$$

$$k_1[\text{ХФ}]_o[\text{С}]_o = [\text{АОС}_I]_B \cdot (k_{-1} + k_2[\text{НФ}]_B + k_3 + k_4[\text{ФА}]_B), \quad (3.9b)$$

$$k_5[\text{ТФПФ}]_o[\text{С}]_o = [\text{АОС}_{II}]_B \cdot (k_{-5} + k_6[\text{НФ}]_B + k_7 + k_8[\text{ФА}]_B), \quad (3.9г)$$

Данні робіт [153, 154] дозволяють припустити, що АОС<sub>I</sub> і АОС<sub>II</sub>, у водній фазі, повністю дисоціюють на іони, а оскільки катіони в цих інтермедіатах однакові, то  $k_6=k_2$ ,  $k_7=k_3$  і  $k_8=k_4$ . Крім того, оскільки концентрація АОС в органічній фазі наближається до нуля, а у водній фазі АОС дисоціюють, то перебігом реакцій  $k_{-1}$  і  $k_{-5}$  можна знехтувати. Тоді, підсумовуючи (3.9в) і (3.9г) з урахуванням (3.7) для суми стаціонарних концентрацій іонних інтермедіатів ( $[\text{АОС}]_B$ ), можна отримати вираз (3.10), або (після перетворення з використанням заміни (3.11)) (3.12).

$$[\text{АОС}]_{\text{В}} = \frac{(k_1[\text{ХФ}]_0 + k_5[\text{ТФПФ}]_0) \cdot ([\text{С}]_0 - [\text{АОС}]_{\text{В}})}{(k_2[\text{НФ}]_{\text{В}} + k_3 + k_4[\text{ФА}]_{\text{В}}) \cdot (1 + D_c)}, \quad (3.10)$$

$$k_1^* = \frac{k_1}{1 + D_c}; k_5^* = \frac{k_5}{1 + D_c}, \quad (3.11)$$

$$[\text{АОС}]_{\text{В}} = \frac{(k_1^*[\text{ХФ}]_0 + k_5^*[\text{ТФПФ}]_0) \cdot [\text{С}]_0}{k_1^*[\text{ХФ}]_0 + k_5^*[\text{ТФПФ}]_0 + k_2[\text{НФ}]_{\text{В}} + k_3 + k_4[\text{ФА}]_{\text{В}}}, \quad (3.12)$$

На основі схеми ІТК процесу (рис. 3.7), можна записати кінетичне рівняння (3.13), що описує швидкість реакції утворення НФФ у водній фазі.

$$\frac{d[\text{НФФ}]_0}{dt} = k_2[\text{НФ}]_{\text{В}}[\text{АОС}]_{\text{В}}, \quad (3.13)$$

Після підстановки рівняння (3.12) в рівняння (3.13), отримаємо (3.14).

$$\frac{d[\text{НФФ}]_0}{dt} = \frac{k_2[\text{НФ}]_{\text{В}} \cdot (k_1^*[\text{ХФ}]_0 + k_5^*[\text{ТФПФ}]_0) \cdot [\text{С}]_{\text{В},0}}{k_1^*[\text{ХФ}]_0 + k_5^*[\text{ТФПФ}]_0 + k_2[\text{НФ}]_{\text{В}} + k_3 + k_4[\text{ФА}]_{\text{В}}}, \quad (3.14)$$

Враховуючи, що в початковий момент  $[\text{ТФПФ}]_0 = 0$  і  $[\text{ФА}]_{\text{В}} = 0$  з рівняння (3.14) можна отримати вираз для початкової швидкості реакції (3.15).

$$v_0 = \left[ \frac{d[\text{НФФ}]_0}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = \frac{k_1^* k_2 [\text{ХФ}]_{0,0} [\text{НФ}]_{\text{В},0} [\text{С}]_{\text{В},0}}{k_1^* [\text{ХФ}]_{0,0} + k_2 [\text{НФ}]_{\text{В},0} + k_3}, \quad (3.15)$$

де  $v_0$  – початкова швидкість реакції (3.1), моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;

$[\text{ХФ}]_{0,0}$  – початкова концентрація хлордифенілфосфату в органічній фазі, моль·л<sup>-1</sup>;

$[\text{НФ}]_{0,0}$  – початкова концентрація фенолят іона в водній фазі, моль·л<sup>-1</sup>.

За умов рівності початкових концентрації вихідних реагентів і припущення, що  $(k_1^*[\text{ХФ}]_{0,0} + k_2[\text{НФ}]_{\text{В},0}) \gg (k_3)$ , отримаємо рівняння (3.16).

$$v_0 = \frac{k_1^* k_2 [\text{XФ}]_{0,0}}{k_1^* + k_2} [\text{C}]_{\text{В},0}, \quad (3.16)$$

Згідно літературних даних реакція утворення іонного інтермедіату є лімітуючою стадією ( $k_1^* \ll k_2$ ) [56]. Тоді рівняння (3.16) можна спростити:

$$v_0 = k_{\text{еф}} [\text{XФ}]_{0,0} \quad (3.17\text{а})$$

$$k_{\text{еф}} = \frac{k_1 \cdot [\text{C}]_{\text{В},0}}{1 + D_c}, \quad (3.17\text{б})$$

де  $k_{\text{еф}}$  – ефективна константа швидкості реакції (3.1),  $\text{с}^{-1}$ .

Ефективну константу швидкості реакції (3.1) визначали зі значень початкових швидкостей згідно рівняння (3.17а). Крім того, для випадку, коли тетрафенілпірофосфат виступає проміжним продуктом, було отримано вираз, що описує накопичення продукту. Для виведення цього рівняння необхідно записати вирази для швидкостей накопичення дифенілфосфат аніону (3.18а) і тетрафенілпірофосфату (3.18б).

$$\frac{d[\text{ФА}]_{\text{В}}}{dt} = k_3 [\text{АОС}]_{\text{В}} - k_4 [\text{АОС}]_{\text{В}} [\text{ФА}]_{\text{В}} + k_5 [\text{C}]_{\text{О}} [\text{ТФПФ}]_{\text{О}}, \quad (3.18\text{а})$$

$$\frac{d[\text{ТФПФ}]_{\text{О}}}{dt} = k_4 [\text{АОС}]_{\text{В}} [\text{ФА}]_{\text{В}} - k_5 [\text{C}]_{\text{О}} [\text{ТФПФ}]_{\text{О}}, \quad (3.18\text{б})$$

Рівняння (3.19) отримали сумуванням (3.18а) и (3.18б) з подальшою підстановкою (3.17) і (3.12). Далі (3.19) поділили на (3.13) і отримали рівняння (3.20). Оскільки на початковому етапі реакції  $[\text{XФ}]_{\text{О}} \gg [\text{ТФПФ}]_{\text{О}}$ , то  $k_1^* [\text{XФ}]_{\text{О}} + k_5^* [\text{ТФПФ}]_{\text{О}} \approx k_1^* [\text{XФ}]_{\text{О}}$ , що дозволяє спростити отриманий вираз до (3.21).

$$\frac{d[\Phi A]_B}{dt} + \frac{d[\text{ТФПФ}]_o}{dt} = \frac{(k_1^*[\text{XФ}]_o + k_5^*[\text{ТФПФ}]_o)k_3[\text{C}]_{B,0}}{k_1^*[\text{XФ}]_o + k_5^*[\text{ТФПФ}]_o + k_2[\text{HФ}]_B + k_3 + k_4[\Phi A]_B}, \quad (3.19)$$

$$\frac{d([\Phi A]_B + [\text{ТФПФ}]_o)}{d[\text{HФФ}]_o} = \frac{(k_1^*[\text{XФ}]_o + k_5^*[\text{ТФПФ}]_o)k_3[\text{C}]_{B,0}}{k_2[\text{HФ}]_B \cdot (k_1^*[\text{XФ}]_o + k_5^*[\text{ТФПФ}]_o) \cdot [\text{C}]_{B,0}}, \quad (3.20)$$

$$\frac{d([\Phi A]_B + [\text{ТФПФ}]_o)}{d[\text{HФФ}]_o} = \frac{k_3}{k_2[\text{HФ}]_B}, \quad (3.21)$$

Матеріальний баланс фенолят іона описується рівнянням (3.22). Після підстановки (3.22) в (3.21) і розділу змінних провели інтегрування в межах від початку реакції до моменту часу  $t$  (рівняння (3.23а) і (3.23б)).

$$[\text{HФ}]_B = [\text{HФ}]_{B,0} - [\text{HФФ}]_o, \quad (3.22)$$

$$\int_0^t d([\Phi A]_B + [\text{ТФПФ}]_o) = \int_0^t \frac{k_3 d[\text{HФФ}]_o}{k_2([\text{HФ}]_{B,0} - [\text{HФФ}]_o)}, \quad (3.23а)$$

$$[\Phi A]_B + [\text{ТФПФ}]_o = \frac{k_3}{k_2} \ln \left( \frac{[\text{HФ}]_{B,0}}{[\text{HФ}]_{B,0} - [\text{HФФ}]_o} \right), \quad (3.23б)$$

Якщо ТФПФ є проміжним продуктом, то при  $t \rightarrow \infty$  концентрація  $[\text{ТФПФ}]_{o,\infty} = 0$ , і тоді з (3.23б) відношення констант  $k_3/k_2$  можна виразити наступним чином:

$$\frac{k_3}{k_2} = \frac{[\Phi A]_{B,\infty} - 0}{\ln \left( \frac{[\text{HФ}]_{B,0}}{[\text{HФ}]_{B,0} - [\text{HФФ}]_{o,\infty}} \right)} = \frac{[\text{XФ}]_{o,0} - [\text{HФФ}]_{o,\infty}}{\ln \left( \frac{[\text{HФ}]_{B,0}}{[\text{HФ}]_{B,0} - [\text{HФФ}]_{o,\infty}} \right)}, \quad (3.24)$$

Швидкість витрачання вихідного хлордифенілфосфату описується рівнянням (3.25а), яке після підстановки в нього (3.09) і (3.12) приймає вид (3.25б)

$$\frac{d[X\Phi]_o}{dt} = -k_1[X\Phi]_o[C]_o, \quad (3.25a)$$

$$\frac{d[X\Phi]_o}{dt} = -\frac{k_1^*[X\Phi]_o[C]_{B,0}(k_2[HF]_B + k_3 + k_4[FA]_B)}{k_1^*[X\Phi]_o + k_5^*[T\Phi\Pi\Phi]_o + k_2[HF]_B + k_3 + k_4[FA]_B}, \quad (3.25b)$$

При розгляді початкової ділянки реакції ( $[T\Phi\Pi\Phi]_o \approx 0$ ) і враховуючи, що лімітуючою стадією є утворення іонного інтермедіату ( $k_1^*[X\Phi]_o \ll k_2[HF]_B + k_3 + k_4[FA]_B$ ), рівняння (3.25b) можна спростити до (3.26a). Після розділу змінних і інтегрування в межах від початку реакції до моменту часу  $t$  отримали рівняння (3.26б) і (3.26в).

$$\frac{d[X\Phi]_o}{dt} = -k_1^*[X\Phi]_o[C]_{B,0}, \quad (3.26a)$$

$$-\int_0^t \frac{d[X\Phi]_o}{[X\Phi]_o} = \int_0^t k_1^*[C]_{B,0} dt, \quad (3.26б)$$

$$\ln\left(\frac{[X\Phi]_{o,0}}{[X\Phi]_o}\right) = k_1^*[C]_{B,0} \cdot t, \quad (3.26в)$$

Підставивши рівняння матеріального балансу для XΦ (3.27) в (3.26в) прийшли до (3.28).

$$[X\Phi]_o = [X\Phi]_{o,0} - [HF\Phi]_o - [FA]_B - 2 \cdot [T\Phi\Pi\Phi]_o \quad (3.27)$$

$$\ln\left(\frac{[X\Phi]_{o,0}}{[X\Phi]_{o,0} - [HF]_o - [FA]_B - 2 \cdot [T\Phi\Pi\Phi]_o}\right) = k_1^*[C]_{B,0}t \quad (3.28)$$

В рівнянні (3.28), використовуючи (3.23б), замінили  $[FA]_B$  і з урахуванням того, що  $[T\Phi\Pi\Phi]_o \approx 0$  отримали рівняння (3.29а). Для отримання кінцевого виразу, що описує накопичення продукту реакції (3.1) на початковому етапі (3.29б), в (3.29а) підставили (3.26) та поділили чисельник і знаменник дроби в лівій частині на  $[X\Phi]_{o,0}$ .

$$\ln \left( \frac{[\text{X}\Phi]_{0,0}}{[\text{X}\Phi]_{0,0} - [\text{H}\Phi\Phi]_0 - \frac{k_3}{k_2} \ln \left( \frac{[\text{H}\Phi]_{\text{B},0}}{[\text{H}\Phi]_{\text{B},0} - [\text{H}\Phi\Phi]_0} \right)} \right) = k_1^* [\text{C}]_{\text{B},0} t \quad (3.29\text{a})$$

$$-\ln \left( 1 - \frac{[\text{H}\Phi\Phi]_0}{[\text{X}\Phi]_{0,0}} - \frac{\left( 1 - \frac{[\text{H}\Phi\Phi]_{0,\infty}}{[\text{X}\Phi]_{0,0}} \right) \ln \left( 1 - \frac{[\text{H}\Phi\Phi]_0}{[\text{H}\Phi]_{\text{B},0}} \right)}{\ln \left( 1 - \frac{[\text{H}\Phi\Phi]_{0,\infty}}{[\text{H}\Phi]_{\text{B},0}} \right)} \right) = k_{\text{e}\Phi} t, \quad (3.29\text{б})$$

Рівняння (3.17а), (3.17б), (3.29б) було використано для аналізу зібраних кінетичних даних та обчислення константи швидкості реакції взаємодії хлордифенілфосфату з піридин N-оксидами в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

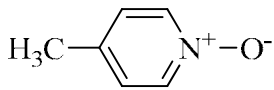
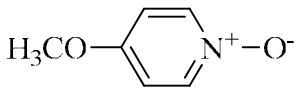
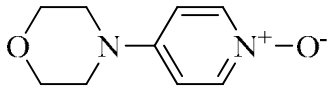
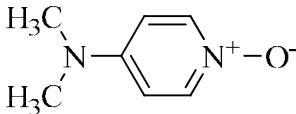
### 3.1.3 Вплив структури піридин N-оксидів на швидкість реакції фосфорилювання

Згідно з наведеним рівнянням (3.17а), з початкових швидкостей реакції утворення 4-нітрофенілдифенілфосфата можна отримати ефективні константи швидкостей, які в свою чергу лінійно залежать від початкової концентрації каталізатора у водній фазі (3.17б). У разі каталізу MorphPNO і DMAPNO, для оцінки ефективних констант швидкостей використовували рівняння (3.29б), оскільки такий спосіб визначення дозволяє збільшити точність у порівнянні з графічним методом.

У табл. 3.3 наведено константи швидкості каталітичної реакції (3.4) ( $k_1$ ) і вихід 4-нітрофенілдифенілфосфата для ряду піридин N-оксидів, що отримано при різних температурах. Величини констант швидкості реакції утворення АОС добре корелюють з константами основності піридин N-оксидів (рівняння (3.30а)–(3.30г)).

Таблиця 3.3

Константи швидкості ( $k_1$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) реакції (3.4), константи основності ( $pK_{BH^+}$ ) піридин N-оксидів, температура проведення ІТК процесу (Т, °С) і вихід НФФ (%)

№	Каталізатор	$k_1$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$pK_{BH^+}$ , <sub>293</sub>	Т, °С	Вихід, %
1	2	3	4	5	6
1		0,46±0,04	1,29	20	≈ 50
2		0,35±0,05		15	≈ 52
3		0,22±0,03		10	≈ 54
4		0,18±0,02		5	≈ 56
5		6,20±0,26	2,05	20	≈ 60
6		4,20±0,24		15	≈ 63
7		2,89±0,10		10	≈ 66
8		2,58±0,07		5	≈ 68
9		95,9±3,6	3,25	20	≈ 81
10		67,0±5,0		15	≈ 83
11		48,1±2,6		10	≈ 85
12		39,9±2,7		5	≈ 88
13		390±15	3,88	20	≈ 88
14		280±16		15	≈ 91
15		199±5		10	≈ 93
16		164±7		5	≈ 95

$$lgk_1 = (1,11 \pm 0,08) \cdot pK_{BH^+} - (1,65 \pm 0,21); T = 20^\circ\text{C}, \quad (3.30a)$$

$$r = 0,991; S_0 = 0,154; n = 4$$

$$lgk_1 = (1,10 \pm 0,06) \cdot pK_{BH^+} - (1,78 \pm 0,18); T = 15^\circ\text{C}, \quad (3.30б)$$

$$r = 0,997; S_0 = 0,129; n = 4$$

$$lgk_1 = (1,12 \pm 0,07) \cdot pK_{BH^+} - (1,99 \pm 0,20); T = 10^\circ\text{C}, \quad (3.30в)$$

$$r = 0,992; S_0 = 0,143; n = 4$$

$$\begin{aligned} \lg k_1 &= (1,12 \pm 0,08) \cdot pK_{BH^+} - (2,05 \pm 0,22); T = 5^\circ\text{C}, \\ r &= 0,995; S_0 = 0,159; n = 4 \end{aligned} \quad (3.30\text{Г})$$

На підставі даних отриманих з експериментів з варіюванням температури було обчислено активаційні параметри (табл. 3.4.). Для цього використовували рівняння Ейрінга (3.31) [151].

$$k_1 = \chi \frac{k_b T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (3.31)$$

де  $\chi$  – трансмісійний коефіцієнт, доля молекул, що, досягнувши перехідного стану, перетворюються в продукти реакції (приймався рівним одиниці);

$k_b$  – стала Больцмана, Дж·К<sup>-1</sup>;

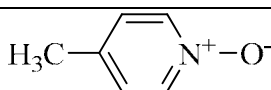
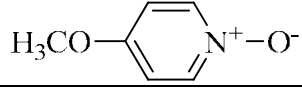
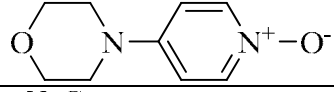
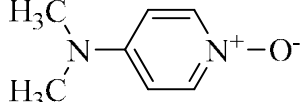
$h$  – стала Планка, Дж·с;

$\Delta S^\ddagger$  – ентропія активації кДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;

$\Delta H^\ddagger$  – ентальпія активації, кДж·моль<sup>-1</sup>.

Таблиця 3.4

**Ентальпія активації ( $\Delta H^\ddagger$ , кДж·моль<sup>-1</sup>) і ентропія активації ( $\Delta S^\ddagger$ , Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) реакції (3.4)**

№	Каталізатор	$\Delta H^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
1		40,5±3,0	-113±10
2		38,0±5,0	-101±17
3		37,1±2,7	-80±10
4		36,8±2,1	-70±7

Таким чином, було синтезовано та підтверджено будову N-фосфорилоксипіридинієвих солей, що в схемі ІТК відіграють функцію іонних інтермедіатів, показано, що швидкість ІТК процесу фосфорилювання фенолів згідно рівняння (3.29а) залежить виключно від здатності піридин N-оксидів утворювати в органічній фазі N-фосфорилоксипіридинієві катіони ( $k_1$ ), а вихід кінцевого продукту - від здатності цих катіонів вступати в реакцію з фенолят ( $k_2$ ) і гідроксил аніонами ( $k_3$ ), що витікає з рівняння (3.24). Зниження температури призводить до зростання виходу, що може бути пояснено згідно (3.24) зміною співвідношення констант швидкостей реакцій  $k_3$  та  $k_2$  на користь реакції інтермедіату з фенолят іоном. Крім того, було встановлено, що найефективнішим каталізатором є 4-диметиламінопіридин N-оксид, а проведення процесу при 5 °С дозволяє досягати майже кількісних виходів.

Результати проведених досліджень опубліковані в роботах [A1, A2].

### **3.2 Квантово-хімічне моделювання реакції утворення іонного інтермедіата**

Для більш повного розуміння перебігу ІТК процесу фосфорилювання було задійснено методи квантової хімії для розрахунку активаційних параметрів ключової стадії, а саме реакцій взаємодії хлордифенілфосфату з піридин N-оксидами. Крім того, були дослідженні структури реагентів (реактантів, інтермедіатів та продуктів). Оскільки, проведення квантово-хімічних розрахунків вимагає правильного вибору методу моделювання, то було виконано порівняння точності розрахованих даних отриманих із застосуванням різних методів. Критерієм для вибору методу розрахунку вибрали точність моделювання ІЧ спектрів модельних сполук, тому що відповідність між теоретичними і експериментально виміряними даними можна розглядати як об'єктивну характеристику застосовності того чи іншого методу [132]. Для тестування різних методів розрахунку модельними сполуками було обрано дихлорметилфосфат ( $T_1$ ), дихлорфенілфосфат ( $T_2$ ) і хлордифенілфосфат ( $T_3$ )

(рис. 3.9). Вибір хлорангідридів обумовлено малою кількістю атомів, що входять до їх складу (знижує час розрахунку) та наявністю структурних фрагментів (P=O, P–O–C) притаманних всім органічним фосфатам.

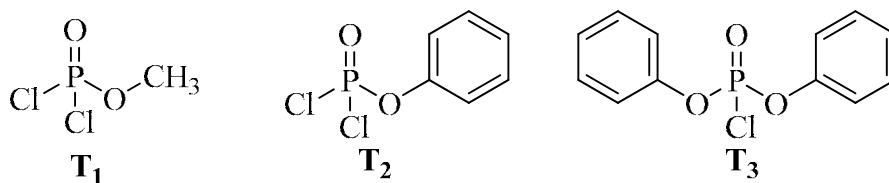


Рис. 3.9 Структурні формули хлорфосфатів обраних для тестування методів розрахунку

### 3.2.1 Вивчення впливу функціоналу та базисного набору на точність розрахунку ІЧ спектрів хлорфосфатів

В роботі [132] було вивчено залежність розрахованих частот валентних коливань фосфатної групи (P=O, P–O) для різних фосфат аніонів від базисного набору. При цьому було використано функціонал V3LYP. Даний функціонал часто дає результати, що добре узгоджуються з експериментом, але має суттєвий недолік, в ньому закладено три емпіричних параметра, що обмежує його застосовність структурами, використаними при параметризації. Тому, як альтернативу обрали неемпіричний функціонал PBE0 [156]. Результати чисельних розрахунків з функціоналом PBE0 часто не поступаються за точністю значенням, отриманим за допомогою трипараметрових гібридних функціоналів [157].

Фундаментальні коливальні частоти ( $\tilde{\nu}_i^{\text{експ}}$ ) зазвичай менші розрахованих гармонійних ( $\omega_i^{\text{теор}}$ ) [158]. Джерелами невідповідності є неврахування ангармонічності, неповне врахування електронної кореляції і використання скінченного базисного набору [138]. Для компенсації завищення гармонійних коливальних частот для конкретної теоретичної процедури використовують загальний масштабуючий множник:

$$\lambda = \frac{\sum_i^n \omega_i^{\text{теор}} \tilde{\nu}_i^{\text{експ}}}{\sum_i^n (\omega_i^{\text{теор}})^2}, \quad (3.32)$$

де  $\lambda$  – масштабуючий множник;

$\omega_i^{\text{теор}}$  – розраховані гармонічні частоти,  $\text{см}^{-1}$ ;

$\tilde{\nu}_i^{\text{експ}}$  – експериментальні коливальні частоти,  $\text{см}^{-1}$ .

У літературі не наведено масштабуючих множників для всіх можливих комбінацій функціоналів і базисів. Тому замість відсутніх використовували значення отримані за рівнянням (3.32). Знайдені в літературі та розраховані масштабуючі множники застосовували для обчислення середньоквадратичної молекулярної похибки ( $rms_{\text{мол}}$ ) і середньоквадратичної загальної похибки ( $rms_{\text{заг}}$ ):

$$rms_{\text{мол}} = \sqrt{\frac{\sum_i^{n_{\text{мол}}} (\lambda \cdot \omega_i^{\text{теор}} - \tilde{\nu}_i^{\text{експ}})^2}{n_{\text{мол}}}}, \quad (3.33a)$$

$$rms_{\text{заг}} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\lambda \cdot \omega_i^{\text{теор}} - \tilde{\nu}_i^{\text{експ}})^2}{n_{\text{кол}}}}, \quad (3.33б)$$

де  $n_{\text{мол}}$  – число нормальних коливань в окремій молекулі;

$n_{\text{кол}}$  – загальне число нормальних коливань для усіх розглянутих молекул;

$rms_{\text{мол}}$  – середньоквадратична молекулярна похибка,  $\text{см}^{-1}$ ;

$rms_{\text{заг}}$  – середньоквадратична загальна похибка,  $\text{см}^{-1}$ .

Величини  $rms_{\text{мол}}$  (3.33a) і  $rms_{\text{заг}}$  (3.33б) використовували як характеристику точності розрахованих ІЧ спектрів. При розрахунку масштабуючих множників,  $rms_{\text{мол}}$  і  $rms_{\text{заг}}$  валентні коливання С–Н не враховувалися, внаслідок їх сильної ангармонійності [138].

Оцінка точності моделювання ІЧ спектрів хлорфосфатів ускладнена внаслідок наявності декількох конформаційних структур, для яких частоти коливань можуть значно відрізнятися [127, 129–131], а детальне віднесення смуг поглинання не описано. У зв'язку з цим на першому етапі було проведено конформаційний і коливальний аналіз для всіх досліджуваних сполук.

### 3.2.1.1 Віднесення експериментальних частот ІЧ спектрів хлорфосфатів

Результати конформаційного аналізу показали існування декількох стабільних структур для  $T_1$ ,  $T_2$  та  $T_3$ , що реалізуються в результаті обертання O–R фрагмента навколо P–O зв'язку. Так, для  $T_1$  і  $T_2$  було виявлено три конформера з  $\pm$ синклінальним ( $\pm sc$ ) і антиперипланарним (ap) розташуванням органічного замісника, що узгоджується з даними роботи [129] (рис. 3.10).

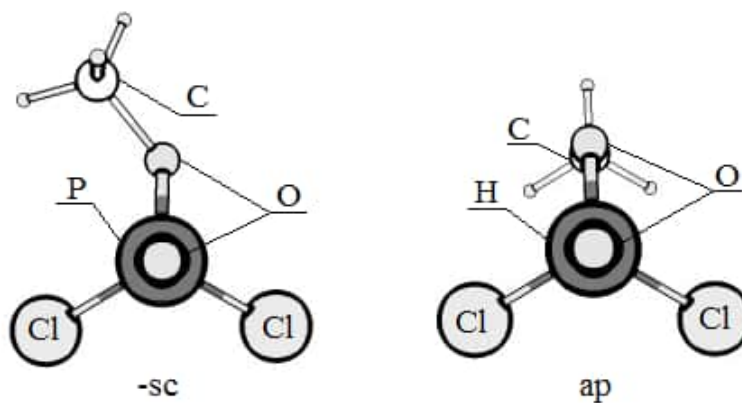


Рис. 3.10 Конформери хлордиметилосфату

Для  $T_3$  характерна більша кількість конформерів, ніж для  $T_2$ . Це пояснюється заміщенням ще одного кільця, що може обертатися навколо P–O зв'язку. Однак, взаємне відштовхування бензольних кілець призводить до нестабільності структур з ap/ap і +sc/-sc конформаціями. На рис. 3.11 наведено всі можливі конформери  $T_3$  за винятком ap/-sc, -sc/-sc і -sc/ap, що є дзеркальними відображеннями ap/+sc, +sc/+sc і +sc/ap конформерів, відповідно.

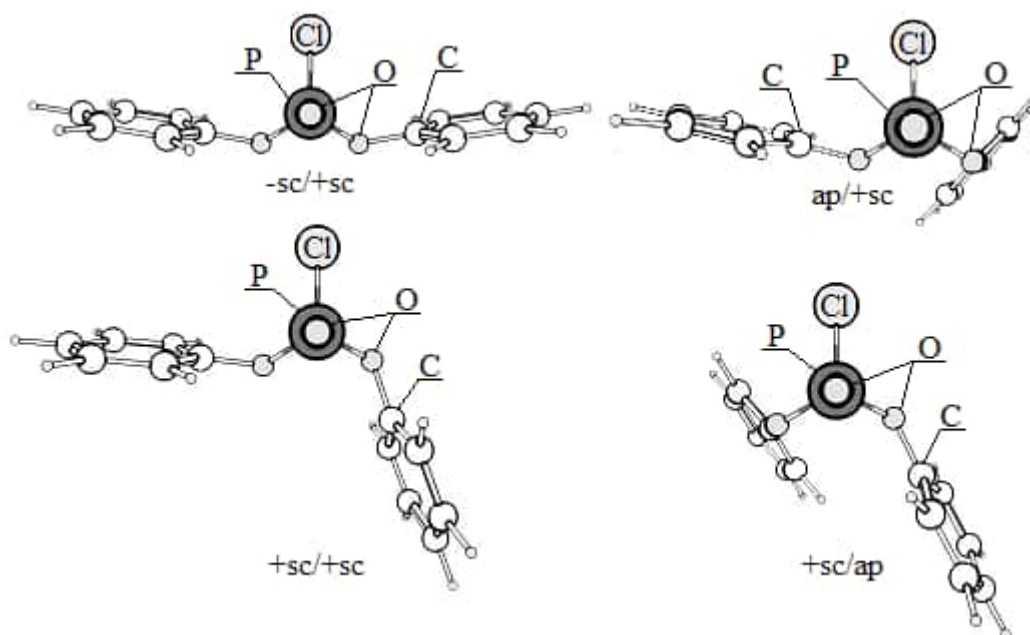


Рис. 3.11 Конформери хлордифенілфосфату

Просторове розташування замісників впливає на вид спектру в області  $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Так, на рис. 3.12–3.14 наведено розраховані ІЧ спектри конформерів для сполук  $T_1$ ,  $T_2$  та  $T_3$ .

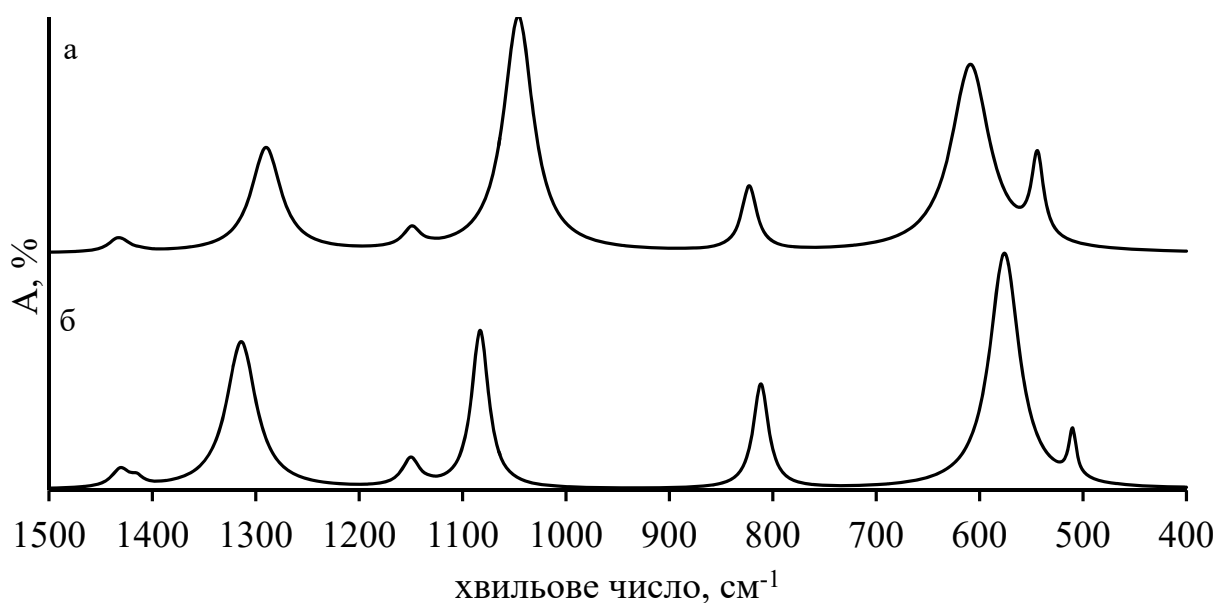


Рис. 3.12 Розраховані методом РВЕ0/6-31G(2df,p) ІЧ спектри конформерів дихлорметилфосфату (а –  $\pm sc$  конформери; б –  $ap$  конформер)

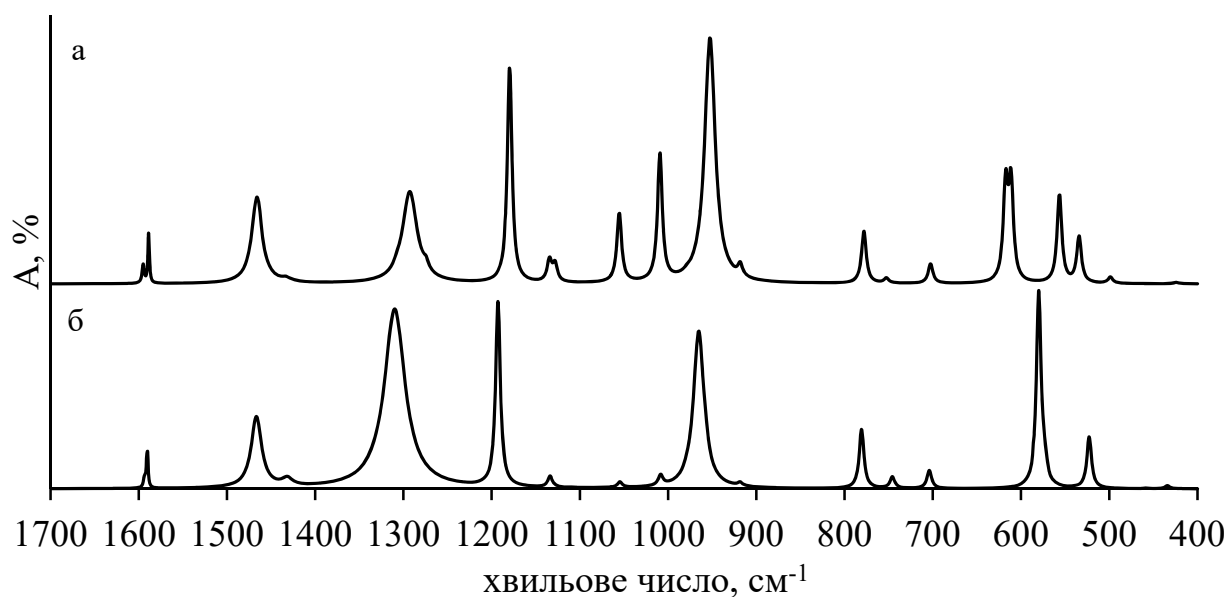


Рис. 3.13 Розраховані методом РВЕ0/6-31G(2df,p) ІЧ спектри конформерів дихлорфенілфосфату (а –  $\pm sc$  конформери; б –  $ap$  конформер)

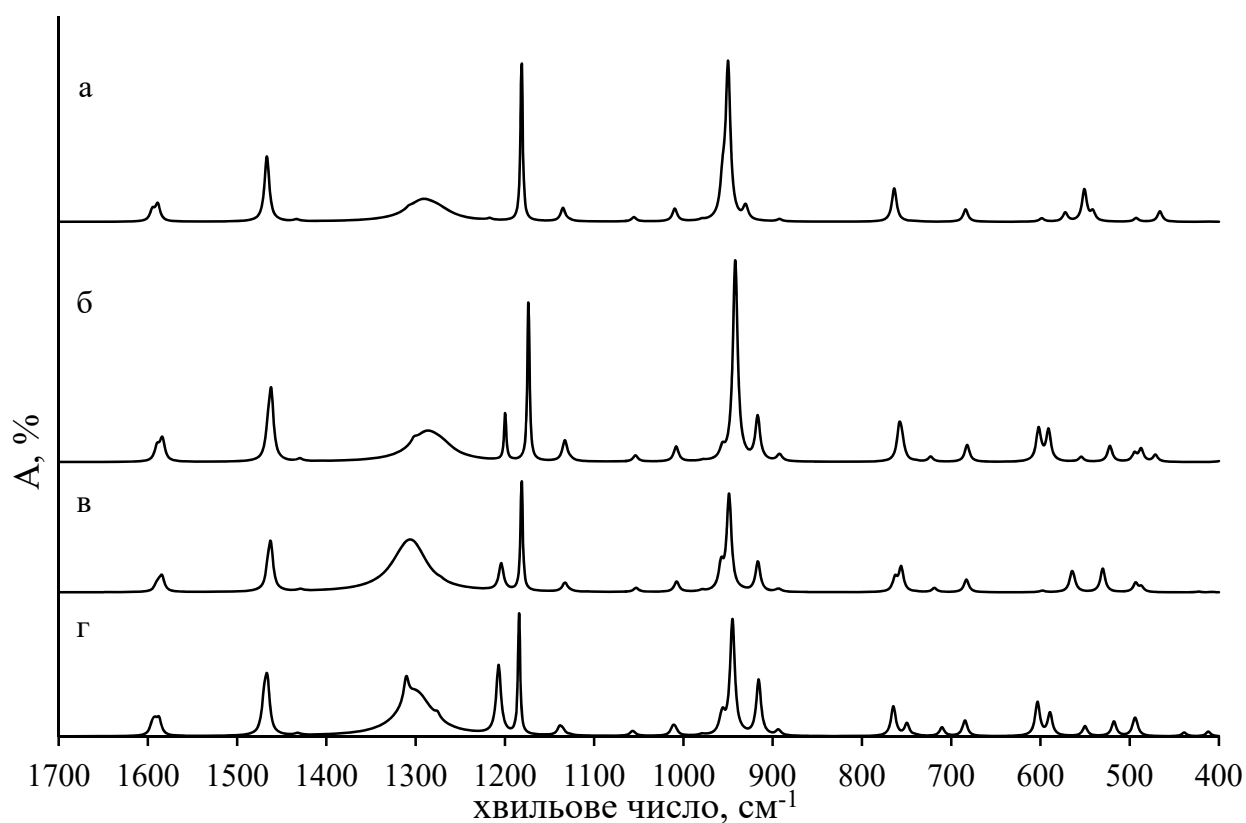


Рис. 3.14 Розраховані методом РВЕ0/6-31G(2df,p) ІЧ спектри конформерів хлордифенілфосфату (а –  $-sc/+sc$  конформер; б –  $ap/+sc$  и  $ap/-sc$  конформери; в –  $+sc/+sc$  и  $-sc/-sc$  конформери; г –  $+sc/ap$  и  $-sc/ap$  конформери)

В результаті розрахунків коливальних частот для кожного конформеру було отримано величини загальної енергії, енергії нульових коливань, термічної корекції загальної енергії, термічної корекції ентальпії та ентропії. Це дозволило вирахувати вільні енергії Гіббсу за рівнянням (3.34) (табл. 3.5).

$$G = E_{tot} + E_{ZPE} + E_{term} + H_{term} - T \cdot S, \quad (3.34)$$

де  $G$  – вільна енергія Гіббса, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$E_{tot}$  – загальна енергія, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$E_{ZPE}$  – енергія нульових коливань, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$E_{term}$  – термічна корекція загальної енергії, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$H_{term}$  – термічна корекція ентальпії, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$T$  – температура, К;

$S$  – ентропія, Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Отримані величини вільних енергій Гіббса дозволяють з використанням рівняння (3.35) розрахувати мольні частки конформерів в рівноважній суміші для газової фази (табл. 3.5).

$$x_i = n_i \cdot \exp\left(\frac{G_i - G_{min}}{R \cdot T}\right) / \sum_j n_j \cdot \exp\left(\frac{G_j - G_{min}}{R \cdot T}\right), \quad (3.35)$$

де  $x_i$  – мольна частка і-ого конформеру;

$n_i$  – ступінь виродження і-ого конформеру;

$n_j$  – ступінь виродження j-ого конформеру;

$G_i$  – вільна енергія Гіббса і-ого конформеру, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$G_j$  – вільна енергія Гіббса j-ого конформеру, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$G_{min}$  – вільна енергія Гіббса найбільш стабільного конформеру, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$R$  – універсальна газова стала, Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Таблиця 3.5

**Розраховані вільні енергії Гіббса ( $G$ , кДж·моль<sup>-1</sup>) та мольні частки ( $x$ ) конформерів хлорфосфатів  $T_1$ ,  $T_2$  та  $T_3$  в рівноважній суміші в газовій фазі, отримані методом PBE0/6-31G(2df,p)**

№	Хлорфосфат	Конформація	$G^1$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$x$
1	2	3	4	5
1	$T_1$	$\pm sc$	-3922,47	0,73 (0,83) <sup>2</sup>
2	$T_1$	ap	-3921,12	0,27 (0,17) <sup>2</sup>
3	$T_2$	$\pm sc$	-4447,35	0,77
4	$T_2$	ap	-4445,17	0,23
5	$T_3$	-sc,+sc	-4077,20	0,42
6	$T_3$	ap/+sc, ap/-sc	-4072,81	0,14
7	$T_3$	+sc/+sc, -sc/-sc	-4075,05	0,35
8	$T_3$	+sc/ap, -sc/ap	-4071,66	0,09

Примітки:

1.  $G$  розраховано за рівнянням (3.35) для  $T = 293\text{K}$
2. в дужках наведено дані роботи [129]

Отримані величини рівноважних мольних часток вказують на необхідність використання розрахованих ІЧ спектрів всіх конформерів для віднесення смуг поглинання в експериментальних ІЧ спектрах. При цьому необхідно враховувати, що зі зростанням полярності середовища співвідношення конформерів змінюється у бік збільшення частки більш полярних структур [130]. Тому, при моделюванні ІЧ спектрів для рідкої фази рівноважні молярні частки коректувалися емпірично з урахуванням високої полярності середовища. Розраховані ІЧ спектри (рис. 3.15–3.17) є суперпозиціями ІЧ спектрів окремих конформерів.

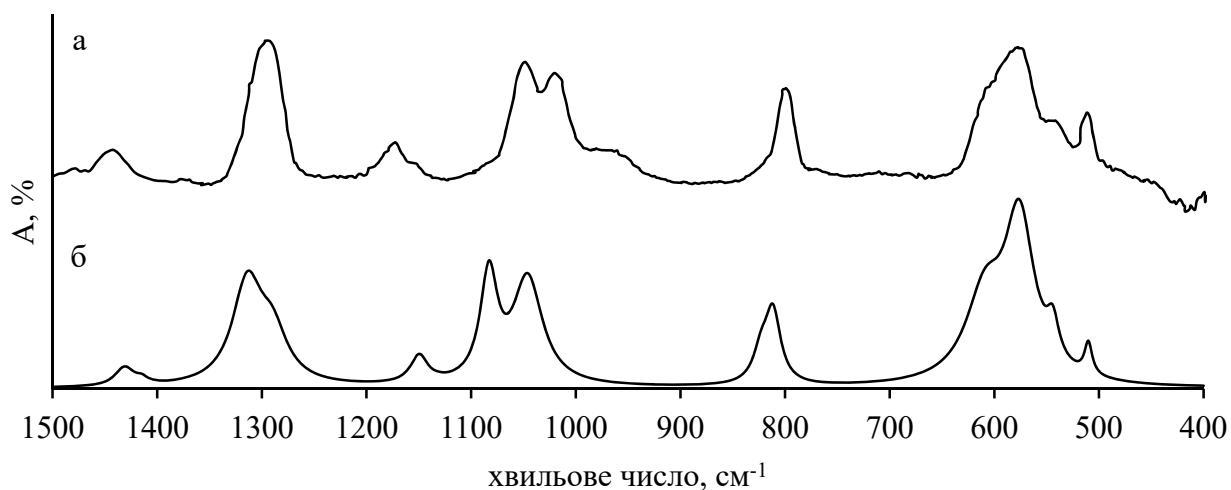


Рис. 3.15 Розрахований методом PBE0/6-31G(2df,p) (а) та експериментальний (б) ІЧ спектри дихлорметилфосфату (мольні частки конформерів  $x(\pm sc)=0,4$  і  $x(ap)=0,6$ )

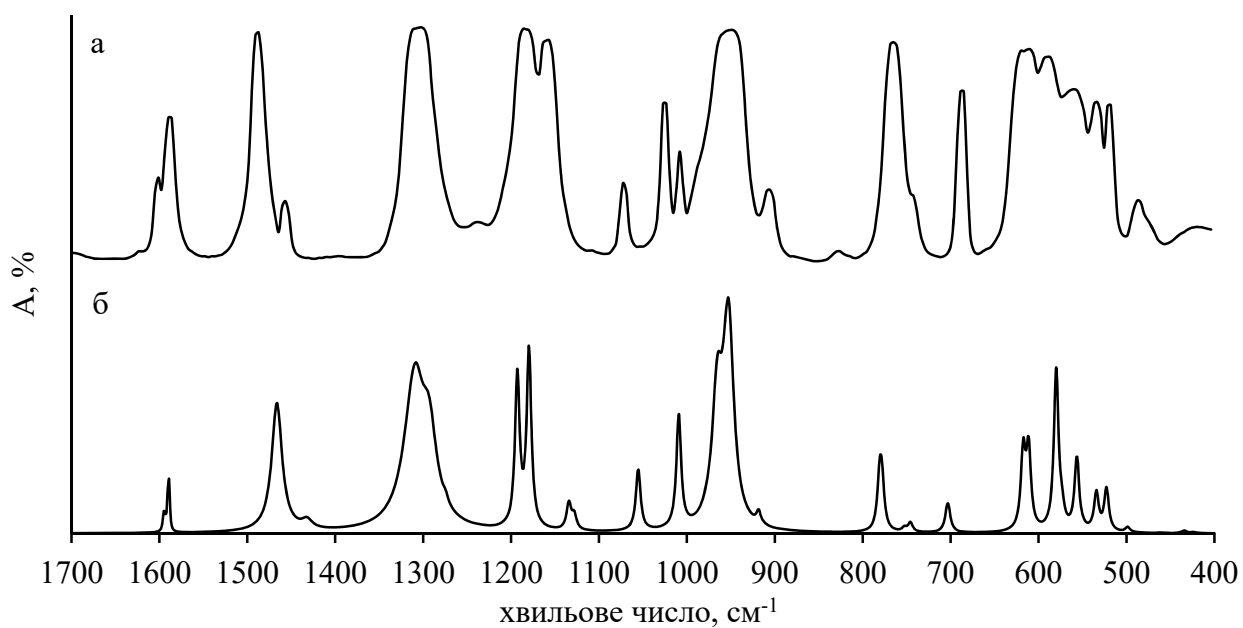


Рис 3.16 Розрахований методом PBE0/6-31G(2df,p) (а) та експериментальний (б) ІЧ спектри дихлорфенілфосфату (мольні частки конформерів  $x(\pm sc)=0,5$  і  $x(ap)=0,5$ )

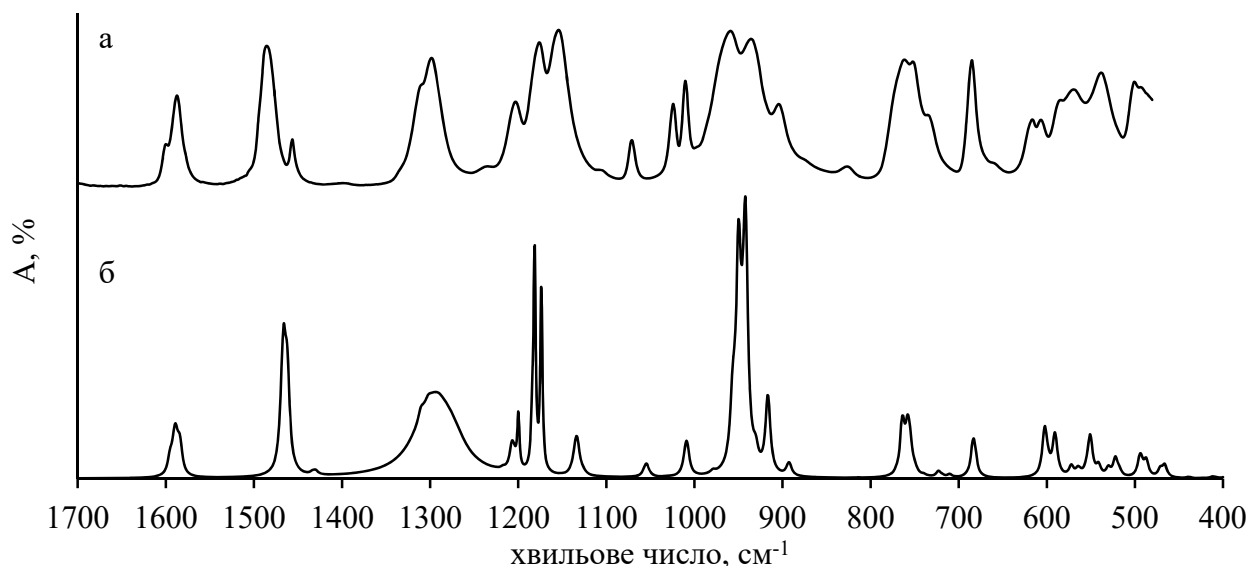


Рис. 3.17 Розрахований методом RBE0/6-31G(2df,p) (а) та експериментальний (б) ІЧ спектри хлордифенілфосфату (мольні частки конформерів  $x(-sc/+sc)=0,35$ ,  $x(ap/+sc, ap/-sc)=0,5$ ,  $x(+sc/+sc, -sc/-sc)=0,15$  і  $x(+sc/ap, -sc/ap)=0,2$ )

Таблиця 3.6

**Віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрі дихлорметилфосфату згідно розрахованого розподілу потенційної енергії (PED, %) коливань за внутрішніми координатами (метод розрахунку RBE0/6-31G(2df,p))**

№	Експериментальні частоти, $\text{см}^{-1}$	Масштабовані частоти, $\text{см}^{-1}$		Інтенсивність <sup>1</sup>		Віднесення частот по PED (%)	
		$\pm sc$ конф.	ap конф.	$\pm sc$ конф.	ap конф.	Конф.	Коливання <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2943	3045	3042	0,014	0,018	$\pm sc$ , ap	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 99
2	2905	3017	3014	0,022	0,028	$\pm sc$ , ap	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 99
3	2840	2933	2932	0,072	0,067	$\pm sc$ , ap	$\nu_s(\text{CH}_3)$ 99
4	1478	1435	1432	0,039	0,045	$\pm sc$ , ap	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ 99
5	1442	1428	1429	0,026	0,032	$\pm sc$ , ap	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$ 99
6	1294	1290	1314	0,443	0,625	$\pm sc$	$\nu(\text{P}=\text{O})$ 94, $\nu(\text{P}-\text{O})$ 3, $\delta_s(\text{CH}_3)$ 2
						ap	$\nu(\text{P}=\text{O})$ 92, $\nu(\text{P}-\text{O})$ 4

Продовж. табл. 3.6

1	2	3	4	5	6	7	8
7	1172	1149	1150	0,082	0,117	±sc	δ <sub>p</sub> (CH <sub>3</sub> ) 94, ν(P–O) 5
						ap	δ <sub>p</sub> (CH <sub>3</sub> ) 93, ν(C–O) 3, ν(P–O) 3
8	1049		1083		0,668	ap	ν(C–O) 69, ν(P–O) 21, δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> ) 6, ν(P=O) 2
9	1020	1046		1,000		±sc	ν(C–O) 74, ν(P–O) 19, δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> ) 4
10	799	800	789	0,272	0,442	±sc	ν(P–O) 72, ν(C–O) 23
						ap	ν(P–O) 74, ν(C–O) 22
11	608	592		0,795		±sc	ν <sub>as</sub> (P–Cl) 67, τ(MeOPO) 23, δ(POC) 7
12	577		560		1,000	ap	ν <sub>as</sub> (P–Cl) 90, τ(MeOPO) 9
13	545	529		0,350		±sc	ν <sub>s</sub> (P–Cl) 53, δ(O–P=O) 26, τ(MeOPO) 8, δ(POC) 6, ν(P–O) 2
14	510		496		0,198	ap	ν <sub>s</sub> (P–Cl) 69, δ(O–P=O) 14, δ(POC) 5, ν(C–O) 4, ν(P=O) 3, ν(P–O) 3

Примітки:

1. Наведені інтенсивності нормовано по максимальній, що прийнята за 1. Віднесення проведено для смуг поглинання з відносною інтенсивністю > 0,01
2. Види коливань: ν – валентні, δ – деформаційні, τ – торсіонні, s – симетричні, as – антисиметричні, p – маятникові

Таблиця 3.7

**Віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрі дихлорфенілфосфату згідно розрахованого розподілу потенційної енергії (PED, %) коливань за внутрішніми координатами (метод розрахунку PBE0/6-31G(2df,p))**

№	Експериментальні частоти, см <sup>-1</sup>	Масштабовані частоти, см <sup>-1</sup>		Інтенсивність <sup>1</sup>		Віднесення частот по PED (%)	
		±sc конф.	ap конф.	±sc конф.	ap конф.	Конф.	Коливання <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3063	3064	3064	0,022	0,022	±sc, ap	ν(CH) 99
2	1601	1595	1594	0,038	0,025	±sc	ν(CC) 76, δ <sub>ip</sub> (CH) 13, δ <sub>ip</sub> (CCC) 11
						ap	ν(CC) 75, δ <sub>ip</sub> (CCC) 13, δ <sub>ip</sub> (CH) 12
3	1588	1589	1590	0,104	0,107	±sc	ν(CC) 73, δ <sub>ip</sub> (CH) 20, δ <sub>ip</sub> (CCC) 7
						ap	ν(CC) 72, δ <sub>ip</sub> (CH) 18, δ <sub>ip</sub> (CCC) 9
4	1488	1466	1467	0,352	0,363	±sc	δ <sub>ip</sub> (CH) 56, δ <sub>ip</sub> (CCC) 34, ν(CC) 9
						ap	δ <sub>ip</sub> (CH) 58, δ <sub>ip</sub> (CCC) 24, ν(CC) 18

Продовж. табл. 3.7

1	2	3	4	5	6	7	8
5	1456	1433	1432	0,014	0,019	±sc	$\delta_{ip}(\text{CH})$ 58, $\nu(\text{CC})$ 37, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 5
						ap	$\delta_{ip}(\text{CH})$ 53, $\nu(\text{CC})$ 46
6		1307		0,013		±sc	$\nu(\text{CC})$ 84, $\delta_{ip}(\text{CH})$ 15
7	1303	1293	1310	0,374	0,920	±sc	$\nu(\text{P=O})$ 84, $\delta_{ip}(\text{CH})$ 9, $\nu(\text{P-O})$ 2
						ap	$\nu(\text{P=O})$ 94, $\nu(\text{P-O})$ 3
8	–	1274		0,028		±sc	$\delta_{ip}(\text{CH})$ 74, $\nu(\text{CC})$ 12, $\nu(\text{P=O})$ 10, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 3
9	1184		1193		0,948	ap	$\nu(\text{CO})$ 49, $\nu(\text{CC})$ 24, $\delta_{ip}(\text{CH})$ 18, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 5, $\nu(\text{P-O})$ 3
10	1160	1180		0,886		±sc	$\nu(\text{CO})$ 44, $\nu(\text{CC})$ 27, $\delta_{ip}(\text{CH})$ 19, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 7
11	–	1135	1134	0,088	0,057	±sc	$\delta_{ip}(\text{CH})$ 70, $\nu(\text{CC})$ 21, $\nu(\text{CO})$ 7
						ap	$\delta_{ip}(\text{CH})$ 72, $\nu(\text{CC})$ 20, $\nu(\text{CO})$ 4, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 3
12	1072	1055	1055	0,028	0,028	±sc	$\delta_{ip}(\text{CH})$ 44, $\nu(\text{CC})$ 34, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 22
						ap	$\delta_{ip}(\text{CH})$ 48, $\nu(\text{CC})$ 26, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 26
13	1026	1010		0,052		±sc	$\delta_{ip}(\text{CCC})$ 54, $\delta_{ip}(\text{CH})$ 33, $\nu(\text{CC})$ 12
14	1008		1008		0,052	ap	$\delta_{ip}(\text{CCC})$ 60, $\delta_{ip}(\text{CH})$ 28, $\nu(\text{CC})$ 11
15	–	957	957	0,011	0,040	±sc	$\delta_{op}(\text{CH})$ 74, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 26
						ap	$\delta_{op}(\text{CH})$ 85, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 15
16	950	926	939	1,000	0,803	±sc	$\nu(\text{P-O})$ 53, $\nu(\text{CC})$ 21, $\nu(\text{CO})$ 7, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 6, $\delta_{op}(\text{CH})$ 6, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 4
						ap	$\nu(\text{P-O})$ 51, $\nu(\text{CC})$ 26, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 6, $\delta_{op}(\text{CH})$ 7, $\nu(\text{CO})$ 6
17	906	893	893	0,048	0,017	±sc	$\delta_{op}(\text{CH})$ 68, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 22, $\nu(\text{P-O})$ 4, $\nu(\text{CC})$ 2
						ap	$\delta_{op}(\text{CH})$ 94, $\nu(\text{P-O})$ 2
18	766	757	759	0,213	0,304	±sc	$\delta_{op}(\text{CH})$ 41, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 19, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 12, $\nu(\text{CC})$ 8, $\nu(\text{P-O})$ 8, $\nu(\text{CO})$ 8
						ap	$\delta_{op}(\text{CH})$ 58, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 9, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 7, $\nu(\text{P-O})$ 6, $\nu(\text{CO})$ 6, $\nu(\text{CC})$ 6, $\delta(\text{OPO})$ 3, $\delta(\text{POC})$ 3
19	–	732	725	0,020	0,058	±sc	$\delta_{op}(\text{CH})$ 26, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 20, $\nu(\text{P-O})$ 17, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 11, $\nu(\text{CC})$ 13, $\nu(\text{CO})$ 10
						ap	$\delta_{op}(\text{CH})$ 30, $\nu(\text{P-O})$ 20, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 19, $\nu(\text{CC})$ 13, $\nu(\text{CO})$ 9, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 4, $\delta(\text{OPO})$ 4
20	688	683	684	0,080	0,092	±sc	$\delta_{op}(\text{CCC})$ 56, $\delta_{op}(\text{CH})$ 43
						ap	$\delta_{op}(\text{CCC})$ 81, $\delta_{op}(\text{CH})$ 18
21	619	600		0,384		±sc	$\nu_{as}(\text{PCL})$ 66, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 17, $\delta(\text{POC})$ 6, $\nu(\text{CC})$ 4, $\delta(\text{OPO})$ 3
22	611	594		0,393		±sc	$\delta_{ip}(\text{CCC})$ 72, $\nu_{as}(\text{PCL})$ 15, $\nu(\text{CC})$ 9
23	591		564		1,000	ap	$\nu_{as}(\text{PCL})$ 98

Продовж. табл. 3.7

1	2	3	4	5	6	7	8
24	561		558		0,089	ap	$\delta_{op}(CCC)$ 35, $\delta_{op}(CCC)$ 19, $\delta(OPO)$ 15, $\delta(POC)$ 14, $\nu_s(PCI)$ 9, $\delta_{op}(CH)$ 2
25	535	541		0,363		$\pm sc$	$\nu_{as}(PCI)$ 38, $\delta(OPO)$ 16, $\delta_{ip}(CCC)$ 15, $\delta_{op}(CCC)$ 11, $\delta(POC)$ 8, $\delta_{op}(CH)$ 7
26	521	519	508	0,188	0,264	$\pm sc$	$\nu_s(PCI)$ 41, $\delta_{ip}(CCC)$ 34, $\delta(OPO)$ 9, $\delta_{op}(CCC)$ 4, $\nu(CO)$ 3, $\nu(CC)$ 2
						ap	$\delta_{op}(CCC)$ 58, $\nu_s(PCI)$ 29, $\delta(OPO)$ 7, $\delta(POC)$ 4
27	488	485		0,025		$\pm sc$	$\delta_{op}(CCC)$ 41, $\delta_{op}(CH)$ 24, $\delta_{ip}(CCC)$ 19, $\delta(OPO)$ 2, $\nu(P-O)$ 7
28	437		422		0,016	ap	$\delta(CCO)$ 39, $\delta_{ip}(CCC)$ 22, $\tau(CIPOPh)$ 17, $\delta(CIPO)$ 14, $\nu_{as}(PCI)$ 5, $\nu(CC)$ 3

## Примітки:

1. Наведені інтенсивності нормовано по максимальній, що прийнята за 1. Віднесення проведено для смуг поглинання з відносною інтенсивністю  $> 0,01$
2. Види коливань:  $\nu$  – валентні,  $\delta$  – деформаційні,  $\tau$  – торсіонні,  $s$  – симетричні,  $as$  – антисиметричні,  $ip$  – площині,  $op$  – позаплощині

Таблиця 3.8

**Віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрі хлордифенілфосфату згідно розрахованого розподілу потенційної енергії (PED, %) коливань за внутрішніми координатами (метод розрахунку PBE0/6-31G(2df,p))**

№	Експериментальні частоти, $cm^{-1}$	Масштабовані частоти, $cm^{-1}$		Інтенсивність <sup>1</sup>		Віднесення частот по PED (%)	
		-sc/+sc конф.	+sc/+sc конф.	-sc/+sc конф.	+sc/+sc конф.	Конф.	Коливання <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3072	3073	3067	0,030	0,024	-sc/+sc, +sc/+sc	$\nu(CH)$ 99
2	3063	3062	3056	0,020	0,015	-sc/+sc, +sc/+sc	$\nu(CH)$ 99
3	1600	1595		0,058		-sc/+sc	$\nu(CC)$ 73, $\delta_{ip}(CH)$ 13, $\delta_{ip}(CCC)$ 9
4	–	1591	1589	0,013	0,040	-sc/+sc	$\nu(CC)$ 73, $\delta_{ip}(CH)$ 18, $\delta_{ip}(CCC)$ 7
						+sc/+sc	$\nu(CC)$ 75, $\delta_{ip}(CH)$ 14, $\delta_{ip}(CCC)$ 8, $\delta(CCO)$ 2

Продовж. табл. 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8
5	1587	1589	1584	0,090	0,083	-sc/+sc,	v(CC) 73, $\delta_{ip}(CH)$ 18, $\delta_{ip}(CCC)$ 8
						+sc/+sc	v(CC) 73, $\delta_{ip}(CH)$ 17, $\delta_{ip}(CCC)$ 9
6	1485	1467	1462	0,389	0,323	-sc/+sc	$\delta_{ip}(CH)$ 59, v(CC) 26, $\delta_{ip}(CCC)$ 11, v(CO) 4
						+sc/+sc	$\delta_{ip}(CH)$ 59, v(CC) 36, v(CO) 4
7	1456	1434	1430	0,010	0,009	-sc/+sc	$\delta_{ip}(CH)$ 52, v(CC) 22, $\delta_{ip}(CCC)$ 25
						+sc/+sc	$\delta_{ip}(CH)$ 51, $\delta_{ip}(CCC)$ 44, v(CO) 4
8	1298	1292	1288	0,125	0,143	-sc/+sc	v(P=O) 74, $\delta_{ip}(CH)$ 17, $v_s(P-O)$ 4
						+sc/+sc	v(P=O) 79, $\delta_{ip}(CH)$ 12, $v_s(P-O)$ 4
9	–	1272	1269	0,028	0,031	-sc/+sc	$\delta_{ip}(CH)$ 66, v(P=O) 17, v(CC) 11, $\delta(CCO)$ 3
						+sc/+sc	$\delta_{ip}(CH)$ 69, v(P=O) 12, v(CC) 12, $\delta(CCO)$ 3
10	1203	1217	1200	0,010	0,236	-sc/+sc	v(CO) 52, v(CC) 20, $\delta_{ip}(CH)$ 17, $v_s(P-O)$ 5, $\delta_{ip}(CCC)$ 4
						+sc/+sc	v(CO) 50, v(CC) 21, $\delta_{ip}(CH)$ 18, $v_s(P-O)$ 4, $\delta_{ip}(CCC)$ 6
11	1176	1181		1,000		-sc/+sc	v(CO) 47, v(CC) 26, $\delta_{ip}(CH)$ 21, $\delta_{ip}(CCC)$ 4
12	1154		1174		0,825	+sc/+sc	v(CO) 46, v(CC) 25, $\delta_{ip}(CH)$ 21, $\delta_{ip}(CCC)$ 6
13	–	1135	1133	0,079	0,088	-sc/+sc	$\delta_{ip}(CH)$ 72, v(CC) 20, v(CO) 5
						+sc/+sc	$\delta_{ip}(CH)$ 71, v(CC) 20, v(CO) 5, $\delta_{ip}(CCC)$ 3
14	1071	1056	1054	0,025	0,019	-sc/+sc	$\delta_{ip}(CH)$ 49, $\delta_{ip}(CCC)$ 35, v(CC) 14, $\delta(CCO)$ 2
						+sc/+sc	$\delta_{ip}(CH)$ 52, $\delta_{ip}(CCC)$ 46, $\delta(CCO)$ 2
15	1024	1010		0,075		-sc/+sc	v(CC) 40, $\delta_{ip}(CCC)$ 32, $\delta_{ip}(CH)$ 26
16	1010		1008		0,053	+sc/+sc	v(CC) 71, $\delta_{ip}(CH)$ 27
17	–	956	956	0,189	0,030	-sc/+sc	$\delta_{op}(CH)$ 81, $\delta_{op}(CCC)$ 18
						+sc/+sc	$\delta_{op}(CH)$ 83, $\delta_{op}(CCC)$ 16
18	959	950		0,917		-sc/+sc	$v_{as}(P-O)$ 65, v(CC) 19, v(CO) 5, $\delta_{ip}(CCC)$ 4
19	936		942		1,000	+sc/+sc	$v_{as}(P-O)$ 62, v(CC) 15, v(CO) 7, $\delta_{ip}(CCC)$ 6, $\delta_{op}(CH)$ 4

Продовж. табл. 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8
20		930		0,062		-sc/+sc	$\nu_s(\text{P-O})$ 43, $\nu(\text{CC})$ 22, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 17, $\nu(\text{CO})$ 5, $\delta_{op}(\text{CH})$ 5, $\nu(\text{P=O})$ 4
21	904		917		0,217	+sc/+sc	$\nu_s(\text{P-O})$ 41, $\nu(\text{CC})$ 17, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 17, $\nu(\text{CO})$ 6, $\delta_{op}(\text{CH})$ 10, $\nu(\text{P=O})$ 3
22	762	764		0,199		-sc/+sc	$\delta_{op}(\text{CH})$ 45, $\nu_s(\text{P-O})$ 15, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 12, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 11, $\nu(\text{CC})$ 6, $\nu(\text{CO})$ 5, $\delta(\text{OPO})$ 3
23	752		758		0,161	+sc/+sc	$\delta_{op}(\text{CH})$ 26, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 21, $\nu(\text{CO})$ 14, $\nu_s(\text{P-O})$ 12, $\nu(\text{CC})$ 11, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 10, $\delta(\text{OPO})$ 2
24	685	684	682	0,069	0,046	-sc/+sc	$\delta_{op}(\text{CCC})$ 55, $\delta_{op}(\text{CH})$ 44
						+sc/+sc	$\delta_{op}(\text{CCC})$ 56, $\delta_{op}(\text{CH})$ 43
25	616		602		0,157	+sc/+sc	$\delta_{ip}(\text{CCC})$ 47, $\nu(\text{PCL})$ 15, $\delta(\text{CCO})$ 11, $\delta(\text{POC})$ 8, $\delta(\text{OPO})$ 7, $\nu(\text{CC})$ 6
26	607		591		0,154	+sc/+sc	$\delta_{ip}(\text{CCC})$ 46, $\nu(\text{PCL})$ 18, $\delta(\text{CCO})$ 15, $\delta(\text{POC})$ 10, $\delta(\text{OPO})$ 8, $\nu(\text{CC})$ 3, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 2, $\delta_{op}(\text{CH})$ 2
27	584	572		0,052		-sc/+sc	$\delta_{ip}(\text{CCC})$ 49, $\delta(\text{OPO})$ 20, $\nu(\text{PCL})$ 10, $\delta(\text{POC})$ 9, $\nu(\text{CC})$ 4
28	569	551		0,190		-sc/+sc	$\nu(\text{PCL})$ 40, $\delta(\text{OPO})$ 17, $\delta(\text{POC})$ 11, $\delta(\text{CCO})$ 11, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 8, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 3
29	–	541		0,054		-sc/+sc	$\delta_{op}(\text{CCC})$ 17, $\delta(\text{POC})$ 17, $\tau(\text{PhOPO})$ 17, $\delta(\text{OPO})$ 11, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 11, $\delta_{op}(\text{CH})$ 9, $\delta(\text{CCO})$ 9, $\nu(\text{CO})$ 3, $\nu(\text{PO})$ 2
30	538		522		0,079	+sc/+sc	$\delta_{ip}(\text{CCC})$ 33, $\nu(\text{PCL})$ 24, $\delta_{op}(\text{CCC})$ 15, $\nu(\text{CO})$ 4, $\nu(\text{CC})$ 4, $\delta(\text{POC})$ 5, $\delta(\text{CCO})$ 5, $\delta_{op}(\text{CH})$ 4, $\delta(\text{OPO})$ 3
31	501	493	495	0,022	0,040	-sc/+sc	$\delta_{op}(\text{CCC})$ 49, $\tau(\text{PhOPO})$ 19, $\delta_{op}(\text{CH})$ 13, $\tau(\text{ClPOPh})$ 5, $\delta(\text{CCO})$ 4, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 3, $\delta(\text{OPO})$ 3,
						+sc/+sc	$\delta_{op}(\text{CCC})$ 46, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 16, $\delta(\text{OPO})$ 12, $\delta_{op}(\text{CH})$ 8, $\delta(\text{CCO})$ 5, $\delta(\text{ClPO})$ 4, $\tau(\text{PhOPO})$ 4
32	494		487		0,062	+sc/+sc	$\delta_{op}(\text{CCC})$ 47, $\delta_{ip}(\text{CCC})$ 21, $\delta_{op}(\text{CH})$ 11, $\delta(\text{OPO})$ 7, $\tau(\text{ClPOPh})$ 7, $\nu(\text{CO})$ 2

Примітки:

1. Наведені інтенсивності нормовано по максимальній, що прийнята за 1. Віднесення проведено для смуг поглинання з відносною інтенсивністю  $> 0,01$
2. Види коливань:  $\nu$  – валентні,  $\delta$  – деформаційні,  $\tau$  – торсіонні,  $s$  – симетричні,  $as$  – антисиметричні,  $ip$  – площині,  $op$  – позаплощині

З таблиць 3.6–3.8 видно, що смуги поглинання в ІЧ спектрах фосфатів  $T_1$ ,  $T_2$  та  $T_3$  не можливо повністю віднести з використанням силового поля лише одного конформеру. Однак, різниця частот для аналогічних коливань в різних конформерах не завжди обчислюється коректно (№ 12–13 в табл. 3.8). Можливо, цей недолік може бути усунутий використанням більшого базисного набору або зміною рівня теорії.

Результати проведених досліджень опубліковані в роботах [A3, A4].

### **3.2.1.2 Вивчення впливу функціоналу та базисного набору на точність розрахунку ІЧ спектрів хлорфосфатів**

На підставі зробленого віднесення (табл. 3.6–3.8), розрахованим частотам коливань окремих конформерів було поставлено у відповідність експериментально спостережувані смуги поглинання. Це дозволило при аналізі впливу методу моделювання на точність розрахованих ІЧ спектрів обмежитися одним конформером для кожної сполуки (+sc дихлорметилфосфат ( $T_1$ ), +sc дихлорфенілфосфат ( $T_2$ ) і -sc/+sc хлордифенілфосфат ( $T_3$ )).

Розраховані значення частот валентних коливань за участю атома фосфору ( $\nu(P=O)$ ,  $\nu(P-O)$ ,  $\nu(P-Cl)$ ) були проаналізовані окремо (табл. 3.9–3.11). Зазвичай,  $\nu(P=O)$  проявляються у вигляді сильної смуги поглинання в діапазоні  $1350-1250\text{ см}^{-1}$  [152]. Її положення може істотно змінюватися в залежності від природи замісників. У деяких випадках може спостерігатися розщеплення смуги [152]. Однак розраховані та масштабовані величини частот  $\nu(P=O)$  все ж

були використані для порівняння результатів отриманих різними методами (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

**Розраховані частоти  $\nu(\text{P=O})$  ( $\text{см}^{-1}$ ) для дихлорметилфосфату ( $\text{T}_1$ ),  
дихлорфенілфосфату ( $\text{T}_2$ ) та хлордифенілфосфату ( $\text{T}_3$ )**

№	Функціонал Базис	Сполука					
		$\text{T}_1$ <sup>1</sup>		$\text{T}_2$ <sup>2</sup>		$\text{T}_3$ <sup>3</sup>	
		B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
1	6-31G(d)	1252	1264	1253	1265	1253	1263
2	6-31G(d,p)	1253	1269	1254	1269	1253	1265
3	6-31+G(d,p)	1241	1256	1244	1258	1244	1264
4	6-31G(2d,2p)	1269	1280	1270	1286	1269	1288
5	6-31G(2df,p)	1281	1290	1282	1293	1276	1292
6	6-31G(2df,2pd)	1284	1294	1286	1298	1284	1297
7	6-31G(3df,3pd)	1290	1299	1291	1303	1288	1301
8	6-311G(d)	1261	1277	1263	1277	1258	1271
9	6-311G(d,p)	1261	1278	1264	1278	1259	1271
10	6-311G(2d,2p)	1272	1284	1275	1291	1272	1292
11	6-311G(2df,p)	1279	1290	1279	1294	1277	1296
12	6-311+G(2df,p)	1267	1278	1271	1282	1266	1288
13	6-311G(2df,2pd)	1279	1290	1280	1295	1278	1295
14	6-311G(3df,3pd)	1283	1294	1286	1299	1285	1299

Примітки:

1. Для фосфату  $\text{T}_1$  експериментальна частота  $\nu(\text{P=O}) = 1294 \text{ см}^{-1}$
2. Для фосфату  $\text{T}_2$  експериментальна частота  $\nu(\text{P=O}) = 1303 \text{ см}^{-1}$
3. Для фосфату  $\text{T}_3$  експериментальна частота  $\nu(\text{P=O}) = 1298 \text{ см}^{-1}$

Таблиця 3.10

**Розраховані частоти  $\nu(\text{P-O})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) для дихлорметилфосфату ( $\text{T}_1$ ),  
дихлорфенілфосфату ( $\text{T}_2$ ) та хлордифенілфосфату ( $\text{T}_3$ )**

№	Функціонал Базис	Сполука					
		$\text{T}_1^1$		$\text{T}_2^2$		$\text{T}_3^3$	
		B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
1	6-31G(d)	771	789	899	906	922	931
2	6-31G(d,p)	771	792	900	910	924	936
3	6-31+G(d,p)	761	782	900	908	921	934
4	6-31G(2d,2p)	771	791	905	912	928	937
5	6-31G(2df,p)	780	800	919	926	942	950
6	6-31G(2df,2pd)	783	804	922	930	944	954
7	6-31G(3df,3pd)	782	803	922	930	944	954
8	6-311G(d)	763	785	903	914	924	938
9	6-311G(d,p)	763	786	907	916	926	967
10	6-311G(2d,2p)	772	793	912	919	930	966
11	6-311G(2df,p)	779	800	923	930	945	953
12	6-311+G(2df,p)	775	796	920	927	942	950
13	6-311G(2df,2pd)	780	801	924	931	945	954
14	6-311G(3df,3pd)	780	802	925	933	946	956
15	Експеримент	799		949		959	

Примітки:

1. Для фосфату  $\text{T}_1$  експериментальна частота  $\nu(\text{P-O}) = 799 \text{ cm}^{-1}$
2. Для фосфату  $\text{T}_2$  експериментальна частота  $\nu(\text{P-O}) = 949 \text{ cm}^{-1}$
3. Для фосфату  $\text{T}_3$  експериментальна частота  $\nu(\text{P-O}) = 959 \text{ cm}^{-1}$

Як видно з табл. 3.9, розраховані частоти  $\nu(\text{P}=\text{O})$  істотно залежать від базисного набору, що використовується. Так, розкид значень становить приблизно  $40 \text{ см}^{-1}$  для всіх хлорфосфатів. При цьому точність розрахунку хвильового числа  $\nu(\text{P}=\text{O})$  вище (на  $10\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ ) при використанні функціоналу PBE0, ніж при застосуванні функціоналу B3LYP незалежно від базисного набору.

Раніше при віднесенні коливань було показано, що частоти  $\nu(\text{P}-\text{Cl})$  і  $\nu(\text{P}-\text{O})$  залежать від конформації молекули (№ 10–14 в табл. 3.6, № 16, 21, 23, 25, 26 в табл. 3.7, № 18–21, 28, 30 в табл. 3.8). Проте, в результаті близькості частот  $\nu(\text{P}-\text{O})$  коливання можуть проявлятися у вигляді однієї сильної смуги поглинання. Навпаки, частоти  $\nu(\text{P}-\text{Cl})$  різних конформерів істотно різняться між собою, що дозволяє віднести експериментально спостережувані смуги поглинання конкретним ротамерам.

Розраховані частоти  $\nu(\text{P-Cl})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) для дихлорметилфосфату ( $T_1$ ), дихлорфенілфосфату ( $T_2$ ) та хлордифенілфосфату ( $T_3$ )

№	Коливання Функціонал Базис	Сполука									
		$T_1^1$				$T_2^2$				$T_3^3$	
		$\nu_{\text{as}}(\text{P-Cl})$		$\nu_{\text{s}}(\text{P-Cl})$		$\nu_{\text{as}}(\text{P-Cl})$		$\nu_{\text{s}}(\text{P-Cl})$		$\nu(\text{P-Cl})$	
		B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	6-31G(d)	579	597	515	528	587	602	532	539	540	551
2	6-31G(d,p)	580	599	516	531	588	604	533	542	542	554
3	6-31+G(d,p)	574	592	513	527	582	599	528	537	538	549
4	6-31G(2d,2p)	575	593	513	527	585	596	532	542	538	550
5	6-31G(2df,p)	575	592	516	529	584	594	532	541	543	551
6	6-31G(2df,2pd)	577	595	518	532	586	603	533	543	542	553
7	6-31G(3df,3pd)	580	598	521	533	589	605	535	544	544	554
8	6-311G(d)	567	588	508	525	579	594	525	536	536	550
9	6-311G(d,p)	567	589	509	526	580	594	525	537	536	550

Продовж. табл. 3.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	6-311G(2d,2p)	569	588	511	526	583	594	529	540	537	549
11	6-311G(2df,p)	573	592	515	529	584	595	531	541	541	553
12	6-311+G(2df,p)	575	594	516	530	586	596	533	542	543	555
13	6-311G(2df,2pd)	574	592	515	529	584	596	531	541	542	552
14	6-311G(3df,3pd)	576	595	519	533	587	598	534	544	546	556

Примітки:

1. Для фосфату T<sub>1</sub> експериментальні частоти  $\nu_{as}(P-Cl) = 608 \text{ см}^{-1}$  і  $\nu_s(P-Cl) = 545 \text{ см}^{-1}$
2. Для фосфату T<sub>2</sub> експериментальна частота  $\nu_{as}(P-Cl) = 612 \text{ см}^{-1}$  і  $\nu_s(P-Cl) = 561 \text{ см}^{-1}$
3. Для фосфату T<sub>3</sub> експериментальна частота  $\nu_{as}(P-Cl) = 569 \text{ см}^{-1}$

З таблиць 3.10, 3.11 (№ 1, 2, 5, 6, 8, 9, 12, 13) видно, що додавання поляризаційних функцій на атоми водню (зберігаючи кількість поляризаційних функцій на інших атомах) незначно збільшує точність розрахованих частот  $\nu(\text{P-O})$  і  $\nu(\text{P-Cl})$  (в середньому на  $2 \text{ cm}^{-1}$ ). З іншого боку, додаткові поляризаційні функції для важких атомів істотно підвищують точність розрахованих частот  $\nu(\text{P-O})$  і  $\nu(\text{P=O})$  (№ 2, 5, 9, 11 в табл. 3.9 і 3.10). Надійні величини коливальних частот було отримано при моделюванні з використанням базисних наборів, що містять мінімум дві  $d$  і одну  $f$  поляризаційну функцію для важких атомів. Однак, для розрахованих частот  $\nu(\text{P-Cl})$ , при використанні дубль-зета базисів не дотримується загальна тенденція зростання розрахованих частот з додаванням поляризаційних функцій (№ 1–7 в табл. 3.11). Застосування малих (6-31G(d), 6-31G(d,p)) і великих (6-31G(3df,3pd), 6-311G(3df,3pd)) базисних наборів дає значення частот  $\nu(\text{P-Cl})$  приблизно однакової точності. Незважаючи на це, частоти отримані з використанням таких малих базисів істотно поступаються в точності результатам обчисленим з застосуванням великих наборів, внаслідок значних помилок при оцінці частот інших коливань.

Використання дифузних функцій необхідно при моделюванні систем, що містять іони або водневі зв'язки [116], в інших випадках їх застосування може бути недоцільно, оскільки істотно збільшує час розрахунку. Для вивчених систем додавання дифузних функцій для атомів відмінних від водню призвело до падіння точності розрахованих ІЧ спектрів. Величини розрахованих частот  $\nu(\text{P=O})$  знизилися на  $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$  (№ 3, 12 в табл. 3.9), а  $\nu(\text{P-O})$  – на  $\approx 4 \text{ cm}^{-1}$  (№ 3, 12 в табл. 3.10). Вплив дифузних функцій на розраховані частоти  $\nu(\text{P-Cl})$  залежав від величини базисного набору. Так, поєднання малих базисних наборів з дифузними функціями (6-31G(d,p)) призводило до зниження точності на  $3\text{--}7 \text{ cm}^{-1}$  (№ 3 в табл. 3.11), однак при використанні значно розширеного базисного набору (6-311G(2df,p)) було зафіксовано збільшення точності на  $1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$  (№ 12 в табл. 3.11).

Кількість додаткових валентних функцій в комбінації з малими наборами поляризаційних функцій ((d) і (d,p)) сильно впливає на частоти (№ 1, 2, 8, 9 в табл. 3.9–3.11). Подальше збільшення числа поляризаційних функцій призводить до зниження впливу кількості валентних функцій на розраховані коливальні частоти. Використання великих наборів поляризаційних функцій (3df,3pd) з дубль-зета базисом може призводити до завищення частот  $\nu(\text{P}=\text{O})$  (№ 7 в табл. 3.9). У зв'язку з цим такі набори доцільніше використовувати з три-зета валентно-розщепленим базисом (6-311G).

Для всіх розрахованих ІЧ спектрів було визначено величини *rms* (табл. 3.12). Ці значення дозволили охарактеризувати вплив функціоналу і базисного набору на точність розрахованих коливальних частот всієї молекули в цілому. Таким чином, було отримано загальну кількісну оцінку методів моделювання.

Як видно з даних табл. 3.12, точність розрахунків зростає із збільшенням базисного набору. Прийнятні значення відхилень розрахованих ІЧ спектрів ( $rms < 30 \text{ cm}^{-1}$ ) отримано для B3LYP і PBE0 функціоналів у поєднанні з будь-яким використаним базисним набором. Однак, PBE0 є більш прийнятним вибором у порівнянні з B3LYP, оскільки у всіх випадках характеризується меншими величинами *rms*.

При розрахунках ІЧ спектрів практикується застосування двох масштабуючих множників [138]. Додатковий множник застосовується до області низькочастотних коливань (хвильове число менше  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Точність розрахованих частот в цій області особливо важлива для обчислення термодинамічних величин. Нами було окремо розглянуто вплив додаткового масштабуючого множника на точність розрахованих спектрів. Як видно з рис. 3.18 використання низькочастотного множника істотніше впливає на точність B3LYP розрахунків, приводячи до зменшення величини  $rms_{\text{заг}}$  в середньому на  $5 \text{ cm}^{-1}$ , проти  $2 \text{ cm}^{-1}$  для PBE0. Але навіть при масштабуванні двома множниками ІЧ спектри отримані з B3LYP поступаються в точності спектрам розрахованим з PBE0 і одним множником.

Таблиця 3.12

Масштабуючі множники та величини *rms* отримані для розрахованих ІЧ спектрів хлорфосфатів (Т<sub>1</sub>, Т<sub>2</sub>, Т<sub>3</sub>)

№	Функціонал Базис	Масштабуючий множник		Сполука						<i>rms</i> <sub>заг</sub> , см <sup>-1</sup>	
				Т <sub>1</sub>		Т <sub>2</sub>		Т <sub>3</sub>			
				<i>rms</i> <sub>мол</sub> , см <sup>-1</sup>							
		B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	6-31G(d)	0,9613 *	0,9512 *	27	18	25	20	21	17	24	18
2		0,9627	0,9536	27	17	25	19	21	17	24	18
3	6-31G(d,p)	0,9627	0,9553	26	16	24	19	21	17	23	18
4	6-31+G(d,p)	0,9648 *	0,9547 *	32	22	28	22	24	20	28	22
5		0,9683	0,9602	31	22	28	21	24	20	28	21
6	6-31G(2d,2p)	0,9654	0,9576	24	15	22	17	18	15	21	16
7	6-31G(2df,p)	0,9652 *	0,9561 *	20	16	18	15	16	12	18	14
8		0,9675	0,9592	19	15	18	14	15	12	17	13
9	6-31G(2df,2pd)	0,9680	0,9601	19	15	18	13	15	12	17	13
10	6-31G(3df,3pd)	0,9715	0,9625	17	15	16	13	15	11	16	13

Продовж. табл. 3.12

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
11	6-311G(d)	0,9672 *	0,9593	29	17	24	18	20	16	24	17
12	6-311G(d,p)	0,9682 *	0,9609	29	18	24	17	19	16	23	17
13	6-311G(2d,2p)	0,9682	0,9602	26	14	22	15	18	13	21	14
14	6-311G(2df,p)	0,9677	0,9593	21	16	19	14	16	12	18	14
15	6-311+G(2df,p)	0,9686 *	0,9602 *	23	16	20	14	17	12	20	14
16		0,9698	0,9641	23	15	20	14	17	12	20	14
17	6-311G(2df,2pd)	0,9681	0,9601	21	16	19	14	16	12	18	13
18	6-311G(3df,3pd)	0,9691	0,9609	19	15	17	13	15	11	16	13

Примітка. \* Значення взяті з роботи [138]

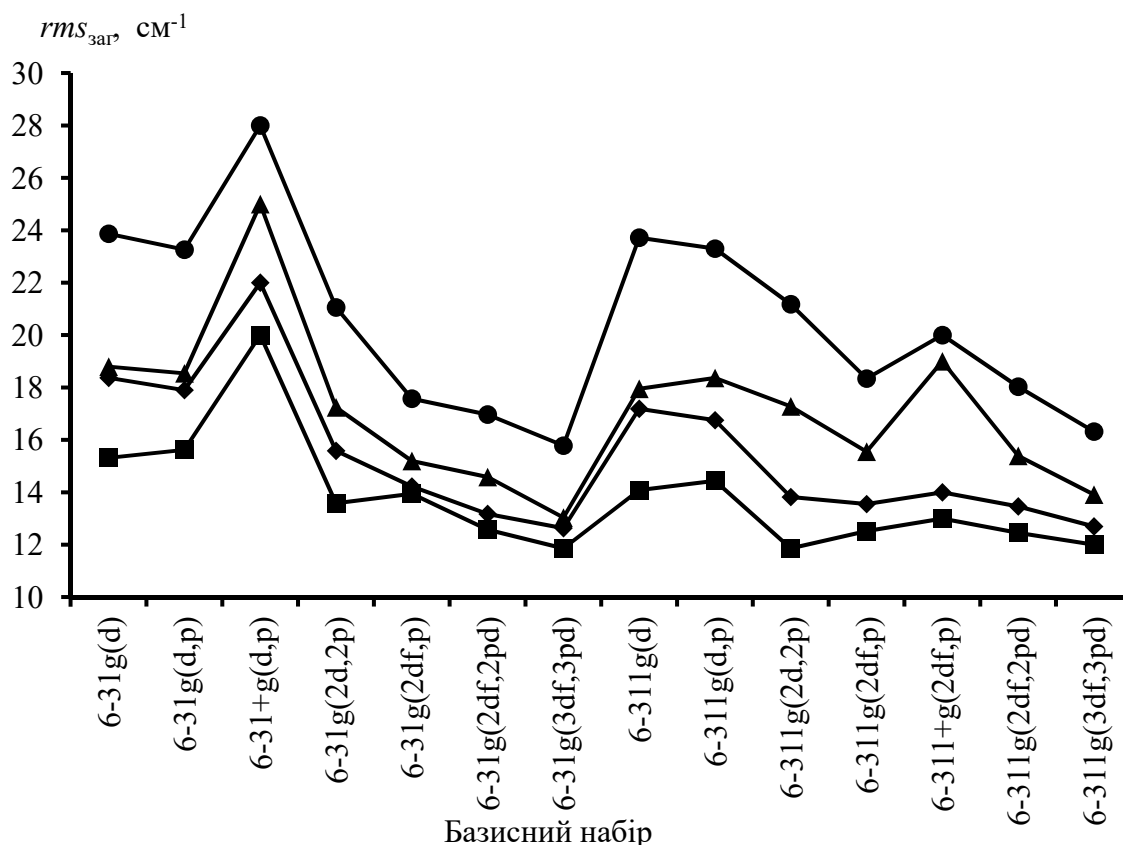


Рис. 3.18 Вплив додаткового масштабуючого множника на точність розрахованих ІЧ спектрів ( $rms_{zar}$ ) (● – V3LYP з одним множником, ▲ – V3LYP з двома множниками, ◆ – PBE0 з одним множником, ■ – PBE0 з двома множниками)

Використання V3LYP призводить до сильного зниження розрахованих частот валентних коливань за участю атома фосфору (табл. 3.9–3.11). Мабуть, три емпіричних коефіцієнта, що використані в параметризації V3LYP, погано підходять для квантово-механічних розрахунків молекул, що містять фосфатну групу. Для підтвердження цього припущення було отримано  $rms_{zar,фос}$  без урахування частот, основний внесок (згідно PED) в які, вносять  $\nu(P=O)$ ,  $\nu(P-O)$  і  $\nu(P-Cl)$ . Потім за рівнянням (3.36) було розраховано  $\Delta rms_{zar}$  і  $\Delta rms_{zar,фос}$  (рис. 3.19).

$$\Delta rms_{\text{заг}} = rms_{\text{заг}}^{B3LYP} - rms_{\text{заг}}^{PBE0}, \quad (3.36)$$

де  $rms_{\text{заг}}^{B3LYP}$  – величина  $rms_{\text{заг}}$  для розрахунків з функціоналом B3LYP;

$rms_{\text{заг}}^{PBE0}$  – величина  $rms_{\text{заг}}$  для розрахунків з функціоналом PBE0.

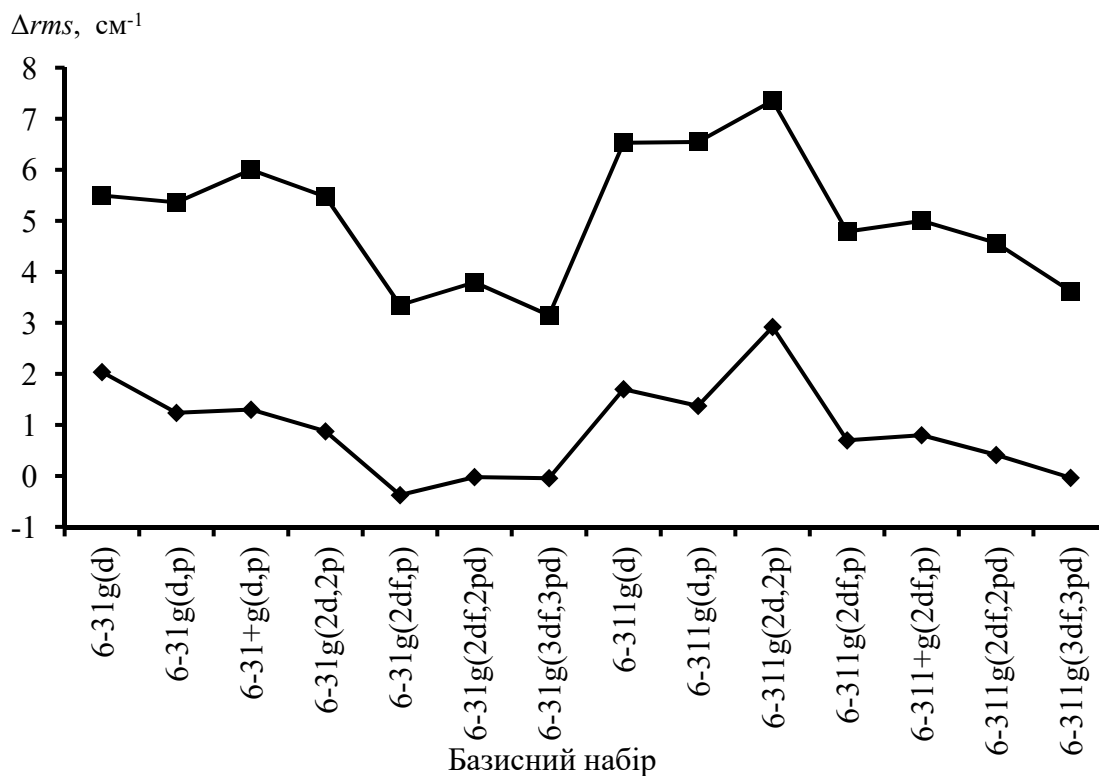


Рис. 3.19 Співставлення точності розрахунку частот ІЧ спектрів функціоналами B3LYP и PBE0 (■ – враховуючи  $\nu(\text{P}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O})$  і  $\nu(\text{P}-\text{Cl})$  ( $\Delta rms_{\text{заг}}$ ); ◆ – не враховуючи  $\nu(\text{P}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O})$  і  $\nu(\text{P}-\text{Cl})$  ( $\Delta rms_{\text{заг,фос}}$ )

З рис. 3.18 видно, що без урахування  $\nu(\text{P}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O})$  і  $\nu(\text{P}-\text{Cl})$  різниця в точності розрахованих ІЧ спектрів з використанням PBE0 і B3LYP ( $\Delta rms_{\text{заг,фос}}$ ) зменшується до 0–2  $\text{cm}^{-1}$ . З цього випливає, що основні відмінності в результатах розрахунків частот з функціоналами PBE0 і B3LYP пов'язані з правильністю моделювання валентних коливань фосфатної групи. Таким чином, це додатково підтверджує, що функціонал PBE0 більш придатний для розрахунків ІЧ спектрів органічних фосфатів ніж функціонал B3LYP.

Результати проведених досліджень опубліковані в роботі [A3].

### 3.2.2 Квантово-хімічне моделювання реакції утворення іонного інтермедіата

З літератури відомо, що для органічних фосфатів властива ізомерія обертання [129–131], тому попередньо було проведено серію розрахунків для визначення рівноважних значень мольних часток окремих конформерів хлордифенілфосфата в середовищі дихлорметану. При подальшому моделюванні реакції враховували всі конформери та їх внесок згідно розрахованим мольним часткам (рис. 3.20).

Метод розрахунку обирали з урахуванням результатів проведеного порівняння точності, що дають різні комбінації базисних наборів та функціоналів. Крім того, іонна структура продукту та інтермедіату робить необхідним використання дифузійних функцій в базисному наборі. Тому було обрано функціонал PBE0 та базисний набір def2-TZVPD, що є близьким до 6-311+G(2df,2pd).

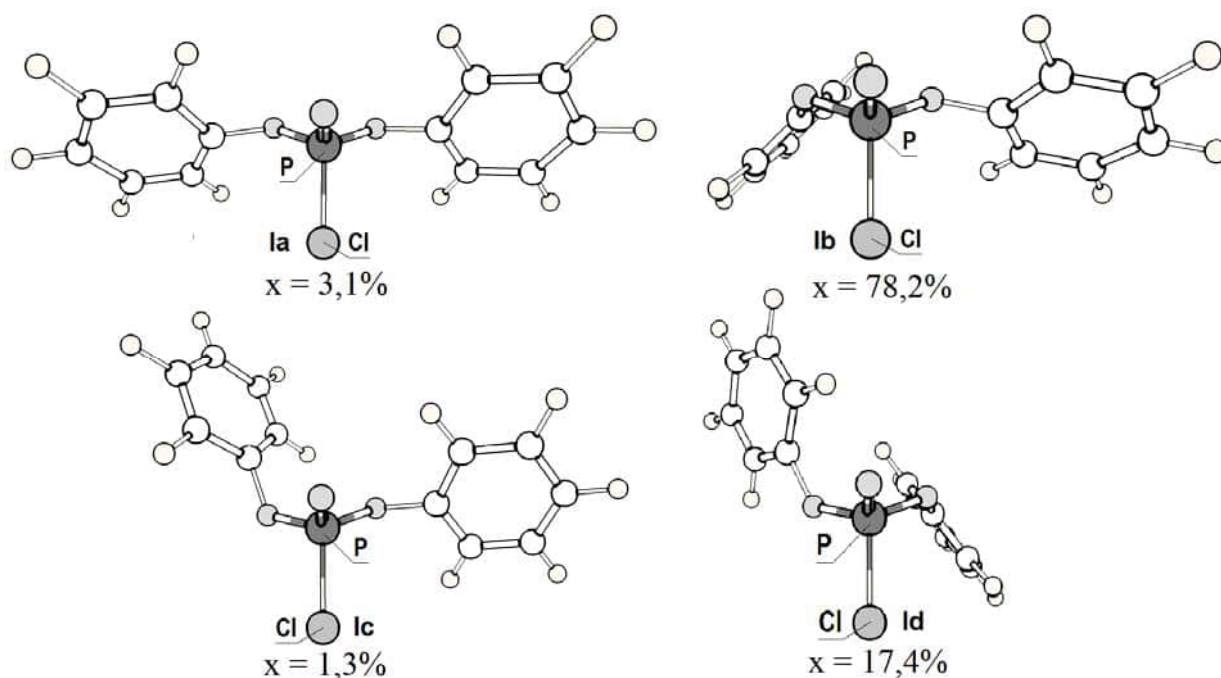


Рис. 3.20 Конформери хлордифенілфосфату (**Ia-Ic**) та їх рівноважні мольні частки (x) в розчині дихлорметану (T = 298 K), розраховані методом PBE0/def2-TZVPD/SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/RI-PBE/def2-TZVPD.

Як показали розрахунки, геометрія перехідних станів (рис. 3.21) відповідає тригональній біпіраміді. Атом хлору займає аксіальне, а фосфорильний атом кисню і атом кисню піридин N-оксиду - екваторіальні положення.

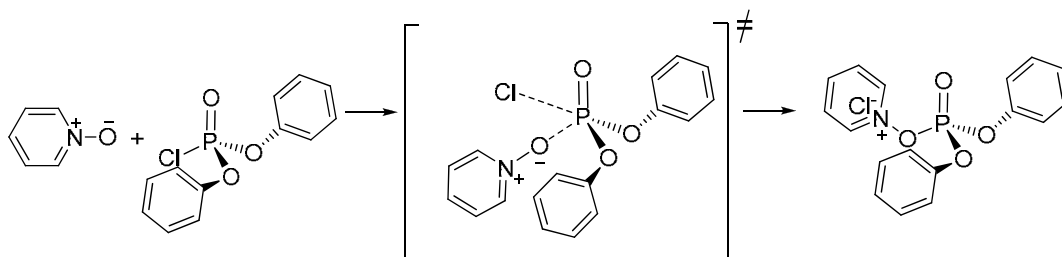


Рис. 3.21 Схема реакції утворення іонного інтермедіату

Після цього для всіх конформерів було знайдено перехідні стани (рис. 3.22).

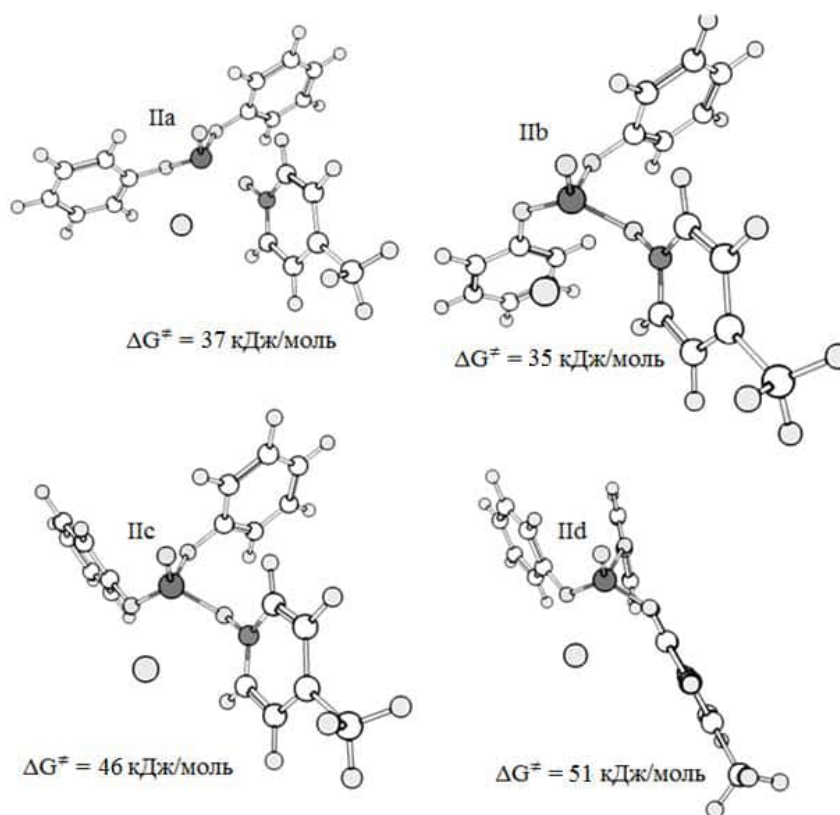


Рис. 3.22 Перехідні стани для різних конформерів хлордифенілфосфату (IIa-IId) та вільні енергії активації ( $\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль), отримані методом PBE0/def2-TZVPD/SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/RI-PBE/def2-TZVPD

Вільна енергія активації реакції істотно залежить від просторового розташування фенільних кілець, так антиперипланарна конформація має вищу вільну енергію активації і, отже, такий конформер менш реакційноздатний. У перехідних станах довжина зв'язку  $P \cdots Cl \approx 2,6 \text{ \AA}$ , довжина зв'язку  $P \cdots O \approx 1,8 \text{ \AA}$ , величина уявної частоти коливається від  $-25$  до  $-101 \text{ см}^{-1}$ .

Подальше сканування поверхні потенційної енергії уздовж координати реакції показало, що проміжні структури IIa і IIc (рис. 3.22) далі перетворюються в АОС з конформацією IIIc (рис. 3.23). Перехід зі структури IIa в IIIc супроводжується зміною просторового розташування фенільного кільця:  $-sc \rightarrow sr \rightarrow +sc$ . З іншого боку, в структурах IIb, IIc і IIд не відбувається суттєвих змін конформацій при перетворенні на АОС.

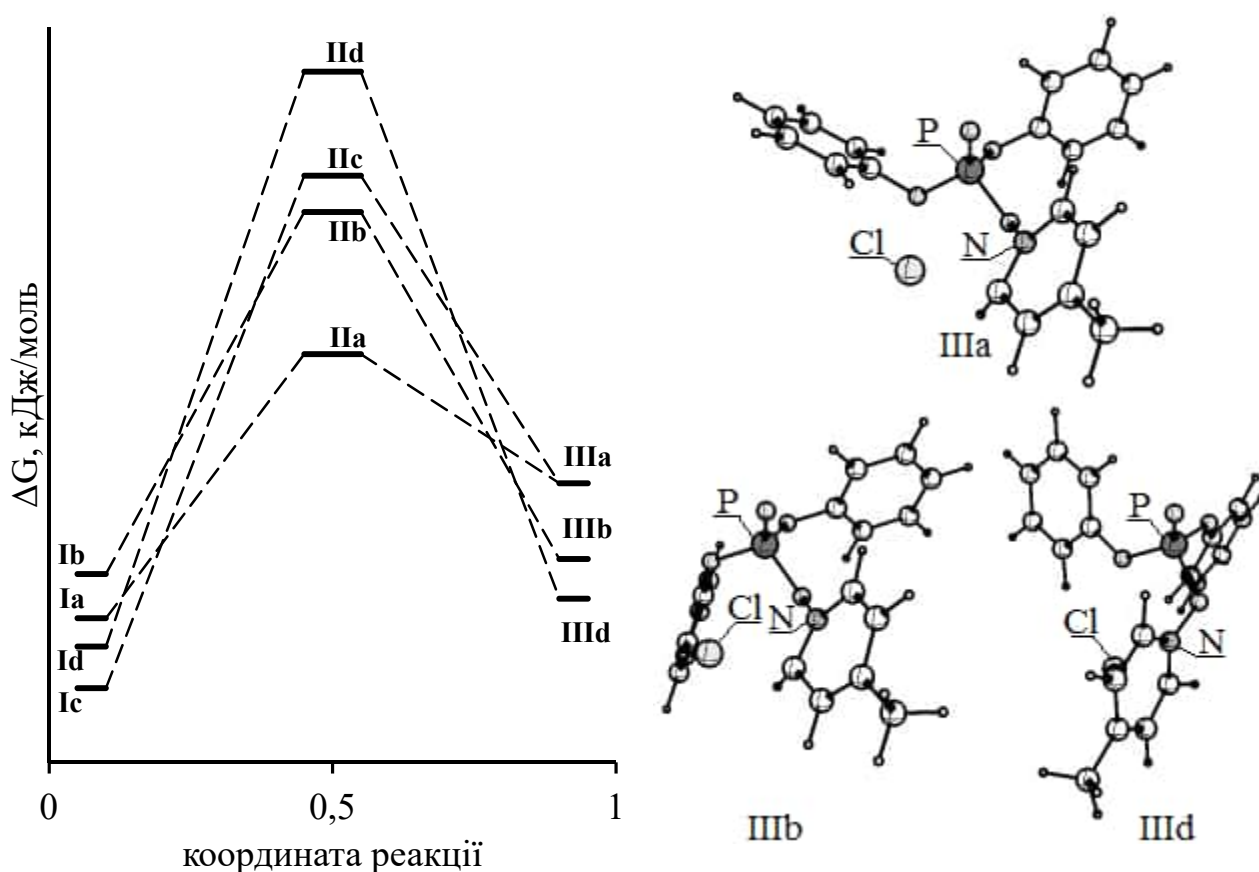


Рис. 3.23 Зміна вільної енергії ( $\Delta G$ , кДж/моль) в ході реакції конформерів хлордифенілфосфату (Ia-Ic) з 4-метилпіридин N-оксидом та структури відповідних АОС (IIIa, IIIb, IIId), що отримано методом PBE0/def2-TZVPD/SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/RI-PBE/def2-TZVPD

Як показано на рис. 3.24, теоретично розраховані вільні енергії активації добре корелюють з експериментально отриманими значеннями вільних енергій активації (3.37).

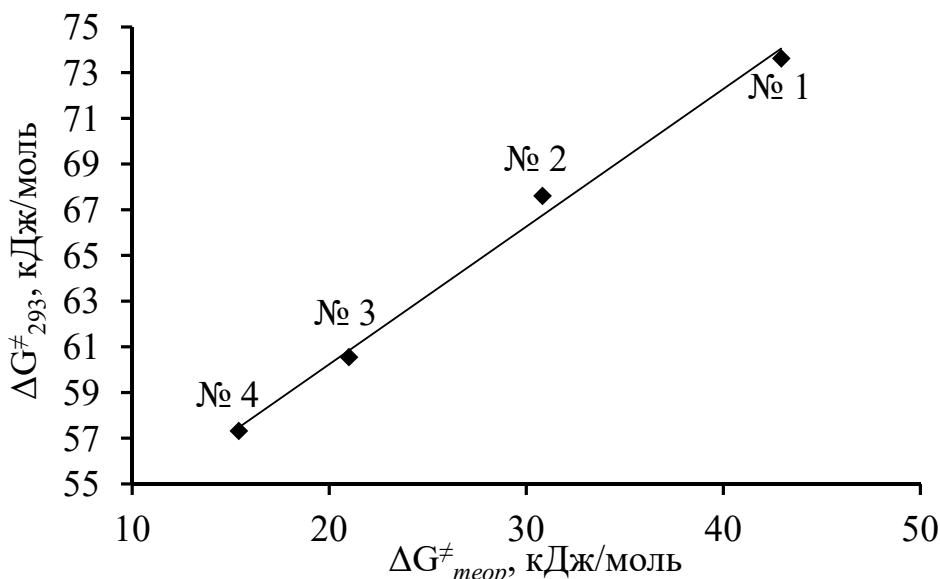


Рис. 3.24 Кореляція експериментальних вільних енергій активації ( $\Delta G_{293}^{\ddagger}$ ) і теоретичних вільних енергій активації ( $\Delta G_{теор}^{\ddagger}$ ) для реакції (3.4), отриманих методом PBE0/def2-TZVPD/SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/RI-PBE/def2-TZVPD (нумерація піридин N-оксидів наведена в табл. 3.4)

$$\Delta G_{293}^{\ddagger} = (0,602 \pm 0,034) \cdot \Delta G_{теор}^{\ddagger} + (48,2 \pm 1,0), \quad (3.37)$$

$$r = 0,997; S_0 = 0,713; n = 4$$

Таким чином, використаний метод розрахунку дозволяє оцінювати реакційну здатність окремих конформерів хлордифенілфосфату відносно піридин N-оксидів. Отримане кореляційне рівняння (3.37) можна використовувати для прогнозування каталітичної активності піридин N-оксидів в реакціях фосфорилування фенолів.

Результати проведених досліджень опубліковані в роботах [A3–A4].

### 3.3 Дослідження впливу конформації на спектральні характеристики арилдифенілфосфатів

Вивчення структури сполук є однією з важливих фундаментальних задач хімії й дозволяє виявляти її вплив на фізико-хімічні властивості. Спектральні методи дослідження є джерелом тих експериментальних даних, що дозволяють вирішувати цю вкрай актуальну проблему. Однак, для підтвердження правильності інтерпретації результатів часто є необхідним залучення методів квантової хімії. Такий підхід значно розширює можливості з дослідження структури сполук. Комбінація ІЧ та ЯМР спектроскопії з квантово-хімічними розрахунками дозволило в нашому випадку підтвердити будову синтезованих сполук, а також проаналізувати вплив конформації на спектральні характеристики арилдифенілфосфатів.

На підставі виконаного конформаційного аналізу хлорфосфатів і даних робіт [128], можна констатувати, що для триарилфосфатів (за умови, що замісники однакові) існує 5 конформерів (рис. 3.25).

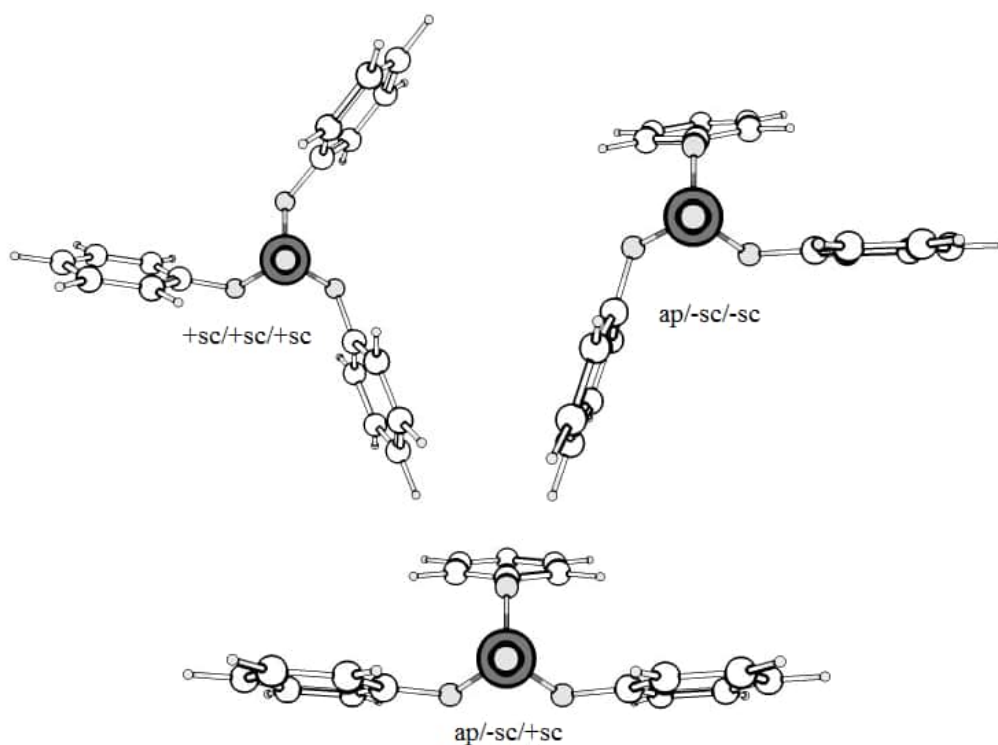


Рис 3.25 Конформери трифенілфосфату

Конформери  $ap/+sc/+sc$  і  $-sc/-sc/-sc$  є дзеркальними відображеннями  $ap/-sc/-sc$  і  $+sc/+sc/+sc$  конформерів, відповідно, і тому не наведені на рис. 3.25. Кількість конформерів збільшується, якщо замісники різні. Так для арилдифенілфосфатів можливо 11 конформерів, з яких 5 є дзеркальними відображеннями.

Було отримано ряд арилдифенілфосфатів: 4-метоксифеніл- (МОФФ), 4-метилфеніл- (МФФ), феніл- (ТФФ), 4-хлорфеніл- (ХФФ), 4-нітрофеніл- (НФФ), 4-пропіонілфеніл- (ПФФ), 4-ціанофеніл- (ЦФФ) і 4-формілфеніл- (ФФФ) дифенілфосфати. Структура виділених арилдифенілфосфатів підтверджена методами ІЧ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  і  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопій.

### 3.3.1 Аналіз ІЧ спектрів арилдифенілфосфатів

ІЧ спектри твердих арилдифенілфосфатів (НФФ, ТФФ і ЦФФ) було зареєстровано в таблетках KBr (рис. 3.26–3.28), а рідких (МОФФ, МФФ, ХФФ і ПФФ) - в тонких плівках (рис. 3.29–3.32).

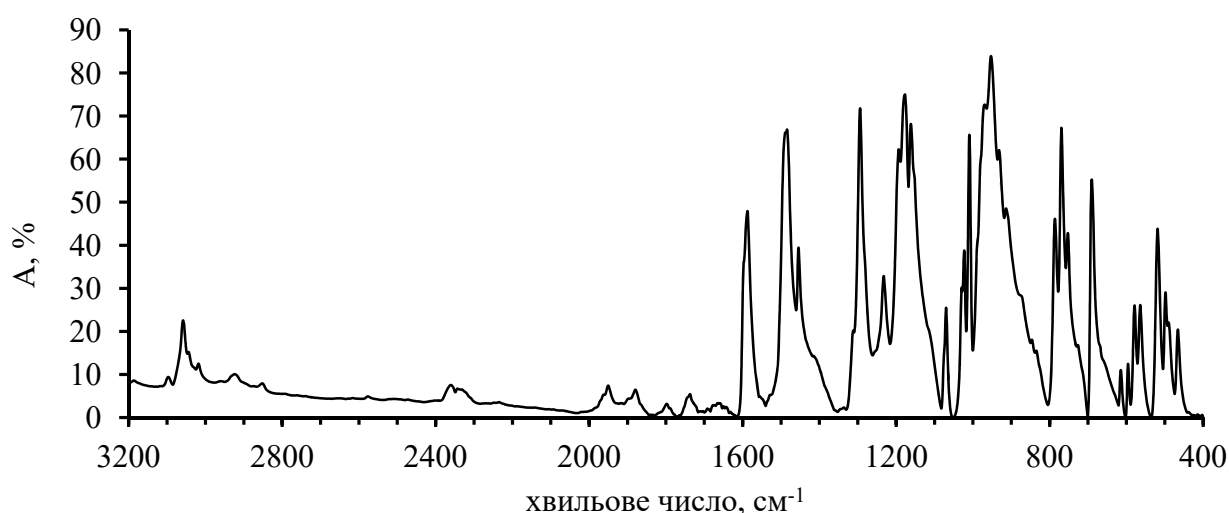


Рис. 3.26 ІЧ спектр трифенілфосфату (таблетка KBr)

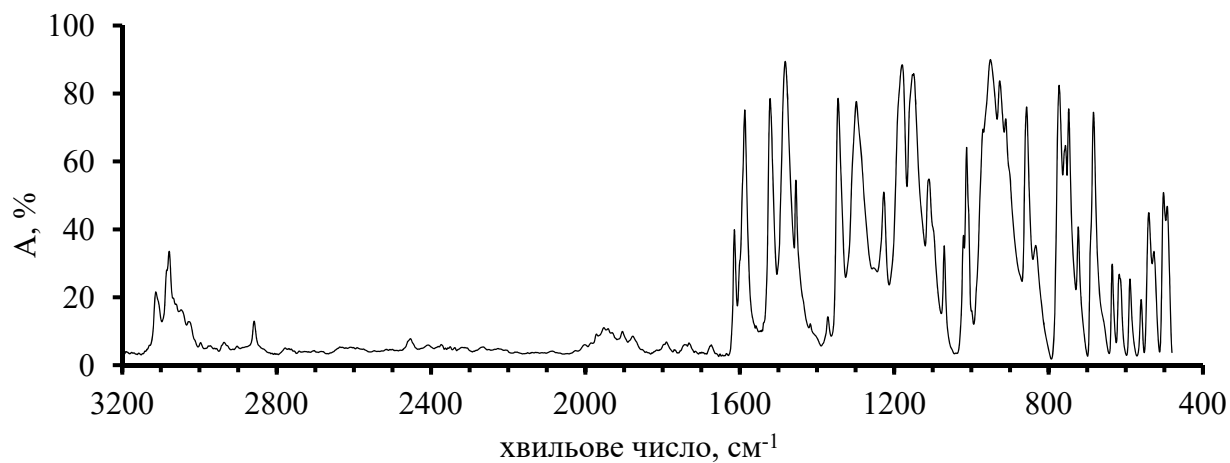


Рис. 3.27 ІЧ спектр 4-нітрофенілдіфенілфосфату (таблетка KBr)

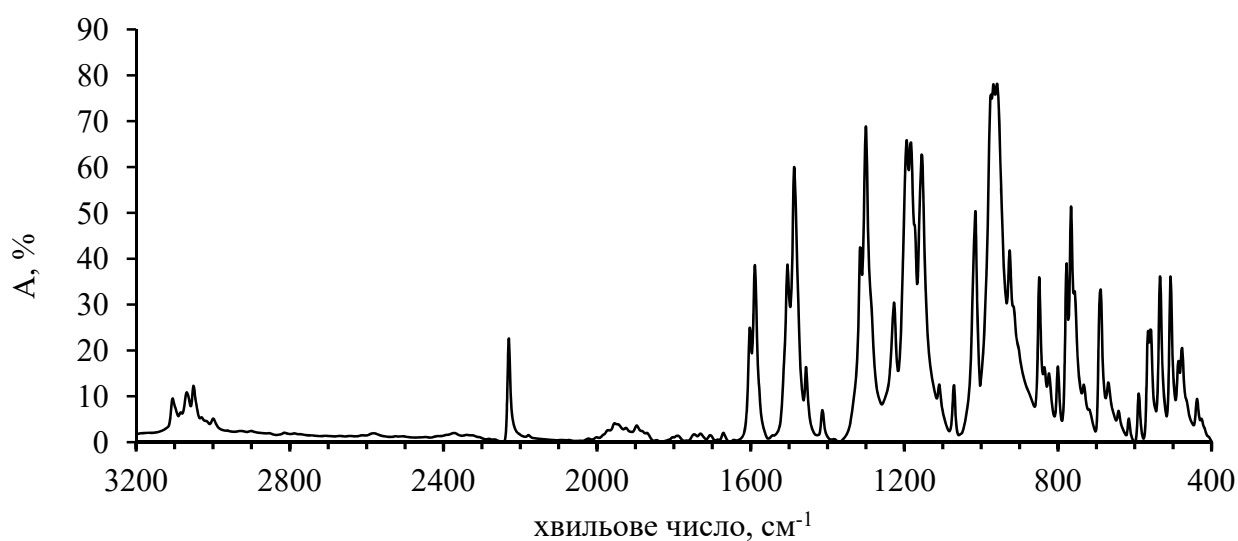


Рис. 3.28 ІЧ спектр 4-ціанофенілдіфенілфосфату (таблетка KBr)

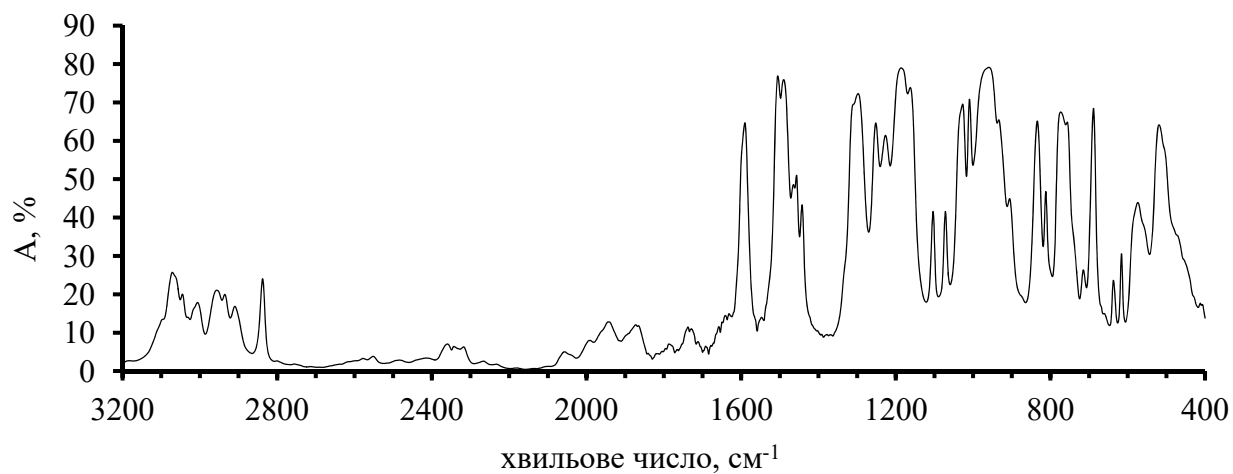


Рис. 3.29 ІЧ спектр 4-метоксифенілдіфенілфосфату (тонка плівка)

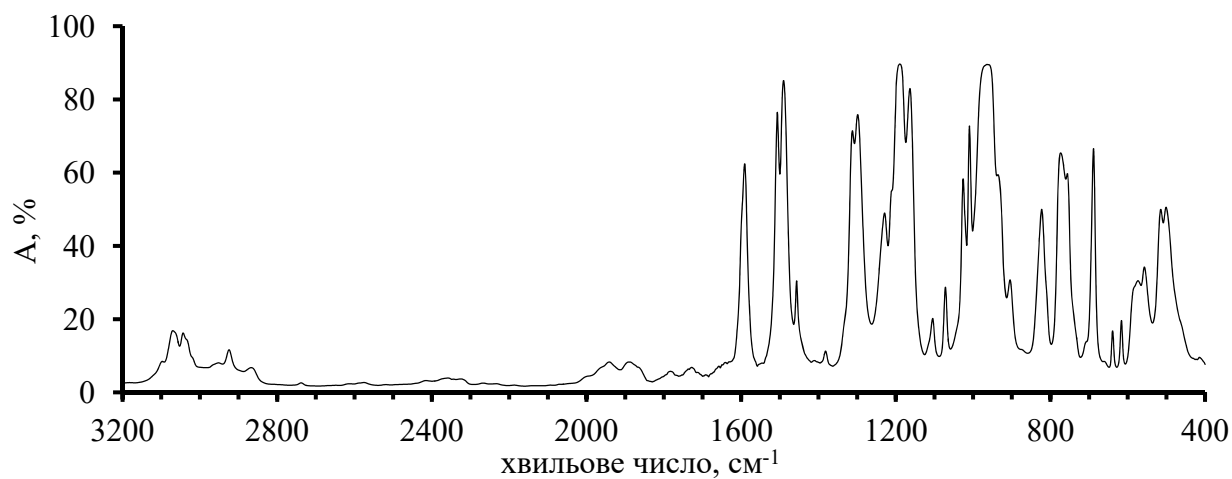


Рис. 3.30 ІЧ спектр 4-метилфенілдіфенілфосфату (тонка плівка)

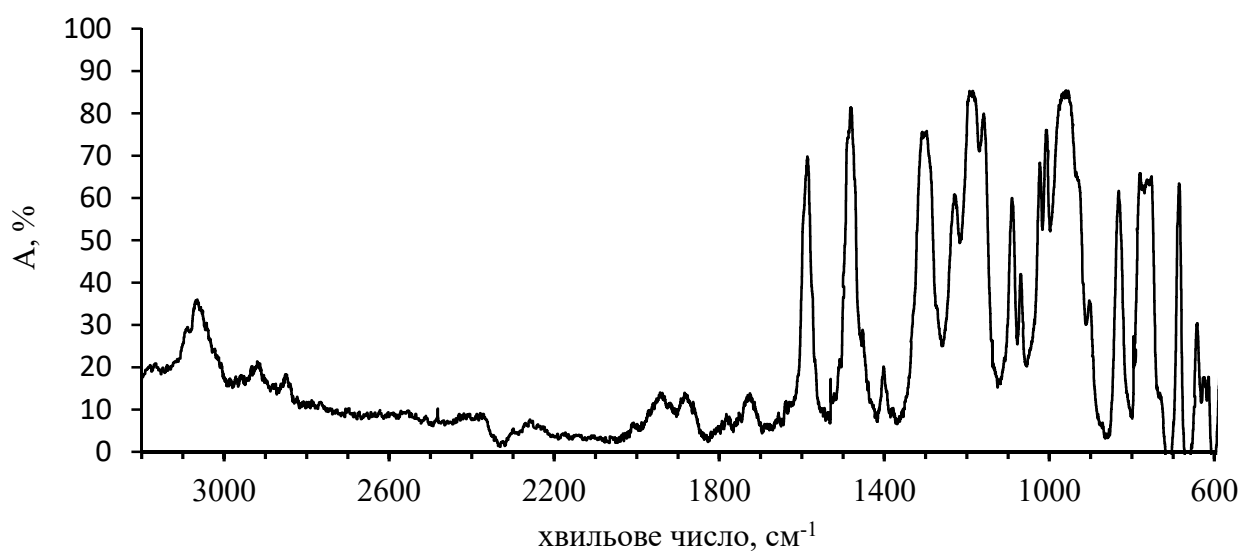


Рис. 3.31 ІЧ спектр 4-хлорфенілдіфенілфосфату (тонка плівка)

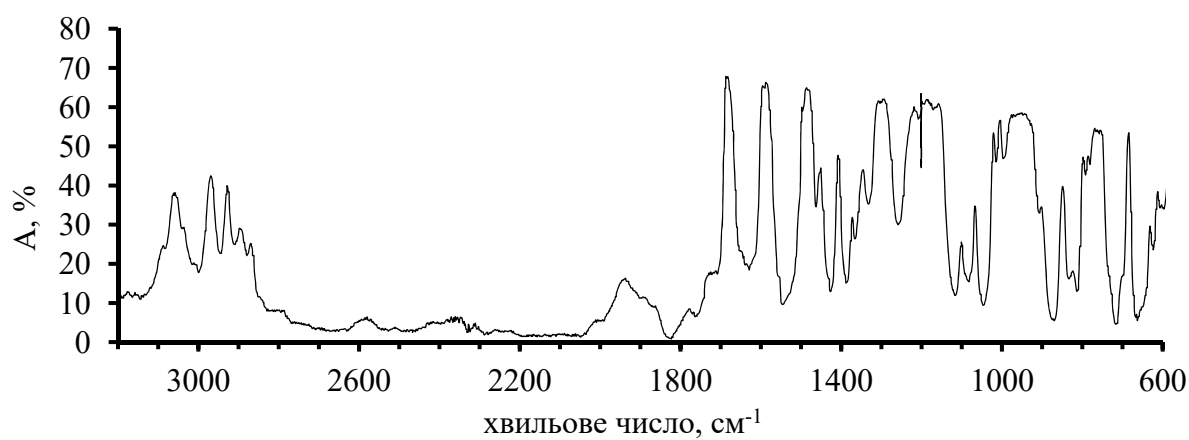


Рис. 3.32 ІЧ спектр 4-пропіонілфенілдіфенілфосфату (тонка плівка)

Частоти смуг поглинання, що підтверджують будову синтезованих продуктів, наведено в табл. 3.13.

В ІЧ спектрах всіх арилдифенілфосфатів присутні інтенсивні смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням за участю атома фосфору ( $\nu(\text{P}=\text{O})$  і  $\nu(\text{P}-\text{O})$ ). Розщеплення смуги поглинання валентних коливань  $\nu(\text{P}=\text{O})$  (№ 1, 2 і 6 в табл. 3.13) є наслідком присутності в рідкій фазі поворотних ізомерів [129]. Також наявність декількох конформерів приводить до розширення смуги  $\nu(\text{P}=\text{O})$  в ХФФ і НФФ.

Таблиця 3.13

**Частоти смуг поглинання ІЧ спектрів арилдифенілфосфатів (МОФФ, МФФ, ТФФ, ХФФ, НФФ, ПФФ і ЦФФ)**

№	Сполука	$\nu(\text{P}=\text{O}),$ $\text{см}^{-1}$	$\nu(\text{P}-\text{O}),$ $\text{см}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{O}),$ $\text{см}^{-1}$	$\delta_{\text{ip}}(\text{CH}),$ $\text{см}^{-1}$	$\delta_{\text{op}}(\text{CH}),$ $\text{см}^{-1}$	$\nu(\text{R}),$ $\text{см}^{-1}$
1	МОФФ	1312 1297	959	1185 1163	1103	834	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1465 1457
2	МФФ	1312 1299	964	1190 1164	1105	833	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1457 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1382
3	ТФФ	1294	953 (970,932)	1194 1177 1162	-	-	-
4	ХФФ	1300	956	1180 1152	1083	825	-

1	2	3	4	5	6	7	8
5	НФФ	1298	951 (970,927)	1180 1150	1110	856	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$ 1521 $\nu_s(\text{NO}_2)$ 1345
6	ПФФ	1308 1294	960	1187 1158	1102	844	$\nu(\text{C=O})$ 1685
7	ЦФФ	1307 1293	958	1195 1183 1157	1100	838	$\nu(\text{CN})$ 2224

Примітка. Види коливань:  $\nu$  – валентні,  $\delta$  – деформаційні,  $s$  – симетричні,  $as$  – антисиметричні,  $i_p$  – площинні,  $o_p$  – позаплощинні  $\nu(\text{R})$  – валентні коливання замісника в пара- положенні

Дуже сильні смуги поглинання в діапазоні  $960\text{--}950\text{ см}^{-1}$  відповідають  $\nu(\text{P--O})$ . В ІЧ спектрах зареєстрованих в тонкій плівці ці коливання проявляються у вигляді однієї широкої смуги (рис. 3.29–3.32), а в спектрах ТФФ і НФФ зареєстрованих в таблетках КВг – вузької смуги з декількома плечима (№ 3 і 5 в табл. 3.13). Наявність плечей на основній смузі може бути пояснено незначними відмінностями частот  $\nu(\text{P--O})$  для різних конформерів.

Наявність у виділених фосфатах пара-заміщених кілець підтверджується спостереженням в ІЧ спектрах смуг поглинання деформаційних коливань  $\delta_{i_p}(\text{CH}) \approx 1105\text{ см}^{-1}$  і  $\delta_{o_p}(\text{CH}) \approx 830\text{ см}^{-1}$  характерних для такого типу заміщення [149]. Спостереження смуг поглинання, що відповідають коливанням ( $\nu(\text{R})$  в табл. 3.13) замісника, що знаходиться в пара- положенні, також підтверджує наявність цих фрагментів в синтезованих арилдифенілфосфатах.

Для співставлення на рис. 3.33–3.38 наведені розраховані та експериментальні ІЧ спектри арилдифенілфосфатів. Розраховані ІЧ спектри є суперпозицією спектрів окремих конформерів.

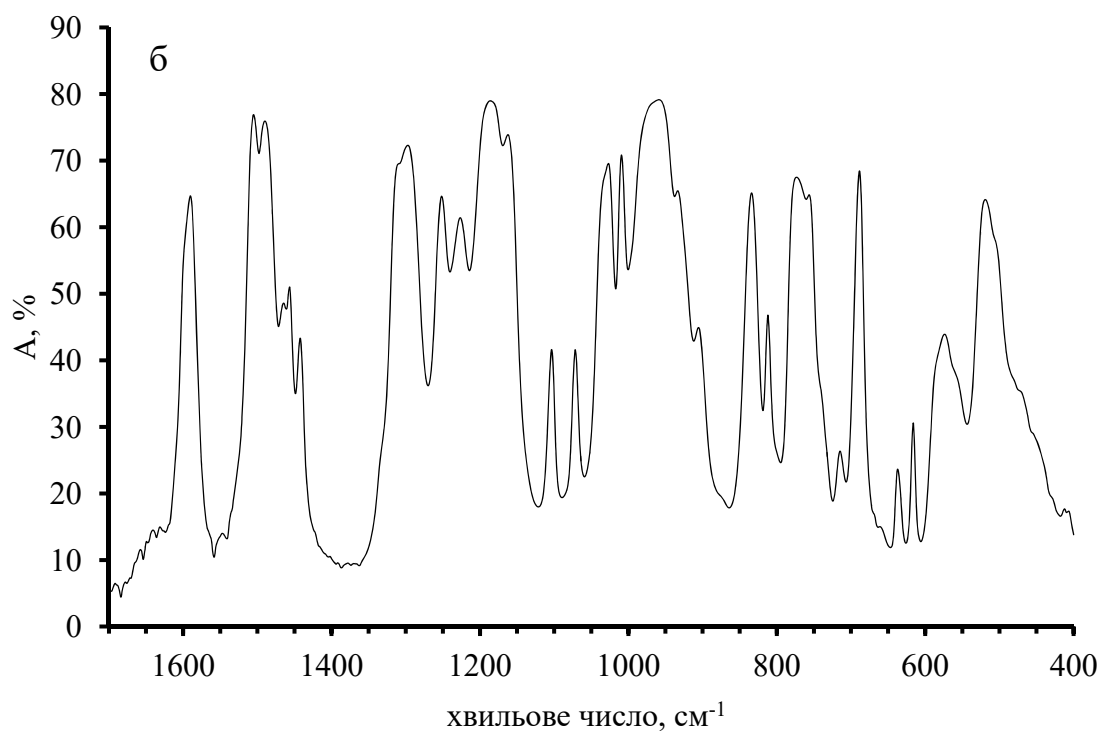
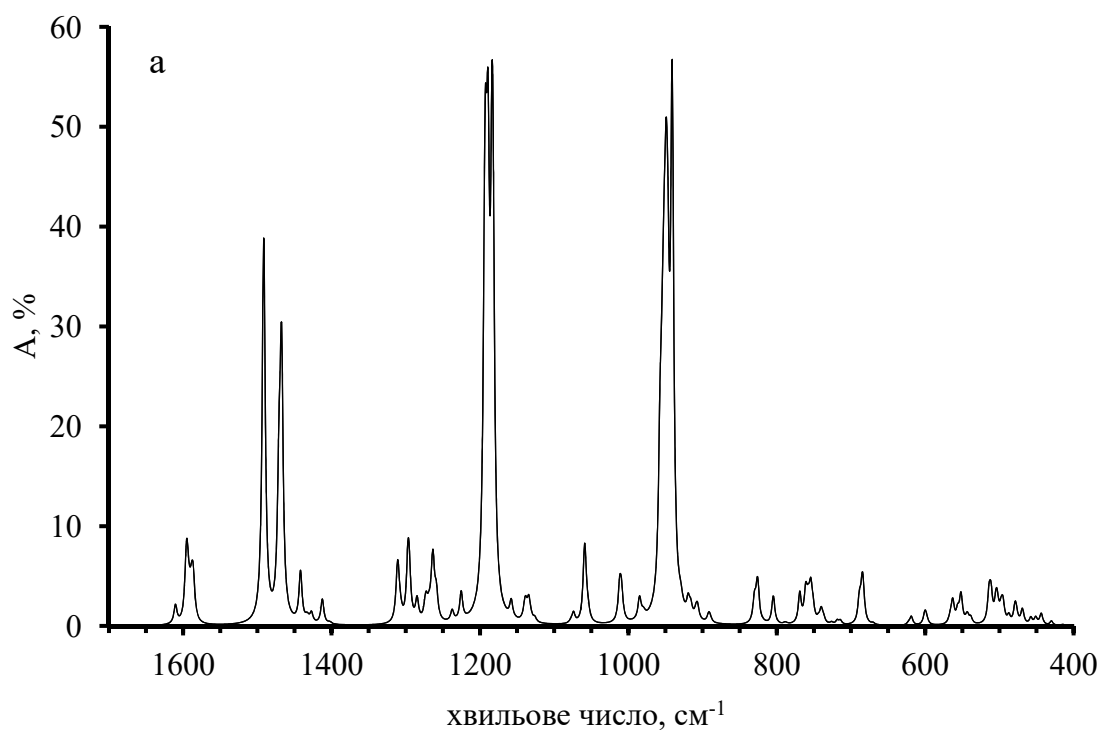


Рис. 3.33 Розрахований методом РВЕ0/6-31G(2df,p) (а) та експериментальний (б) ІЧ спектри 4-метоксифенілдіфенілфосфату

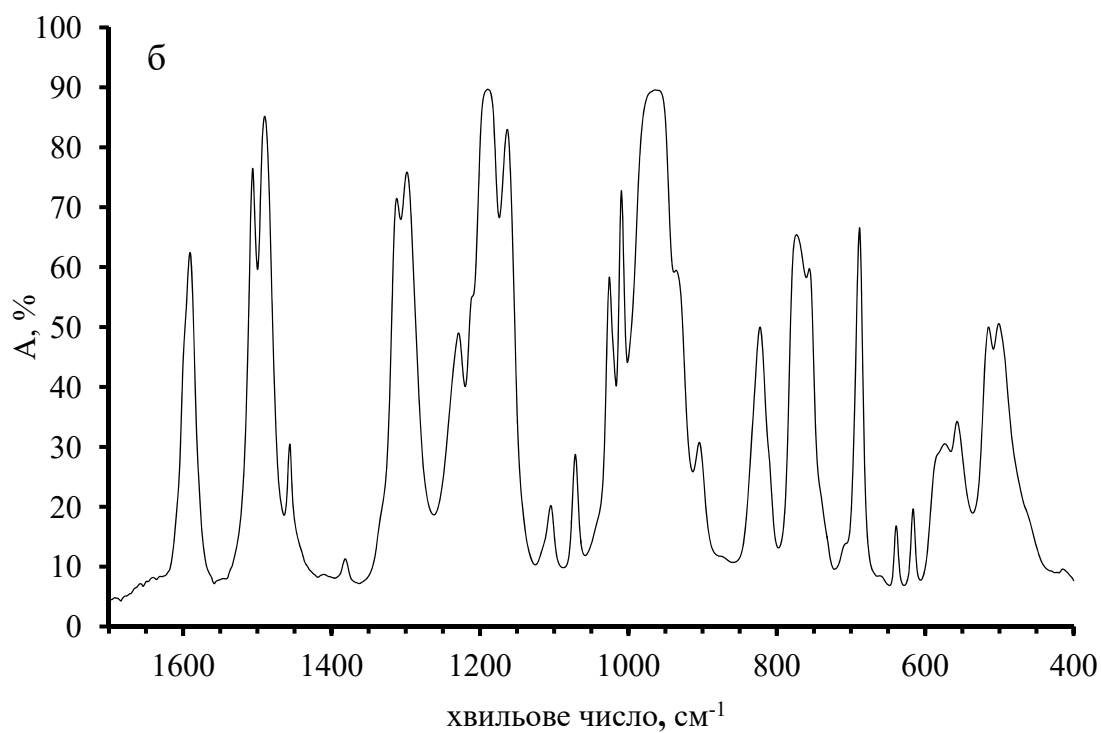
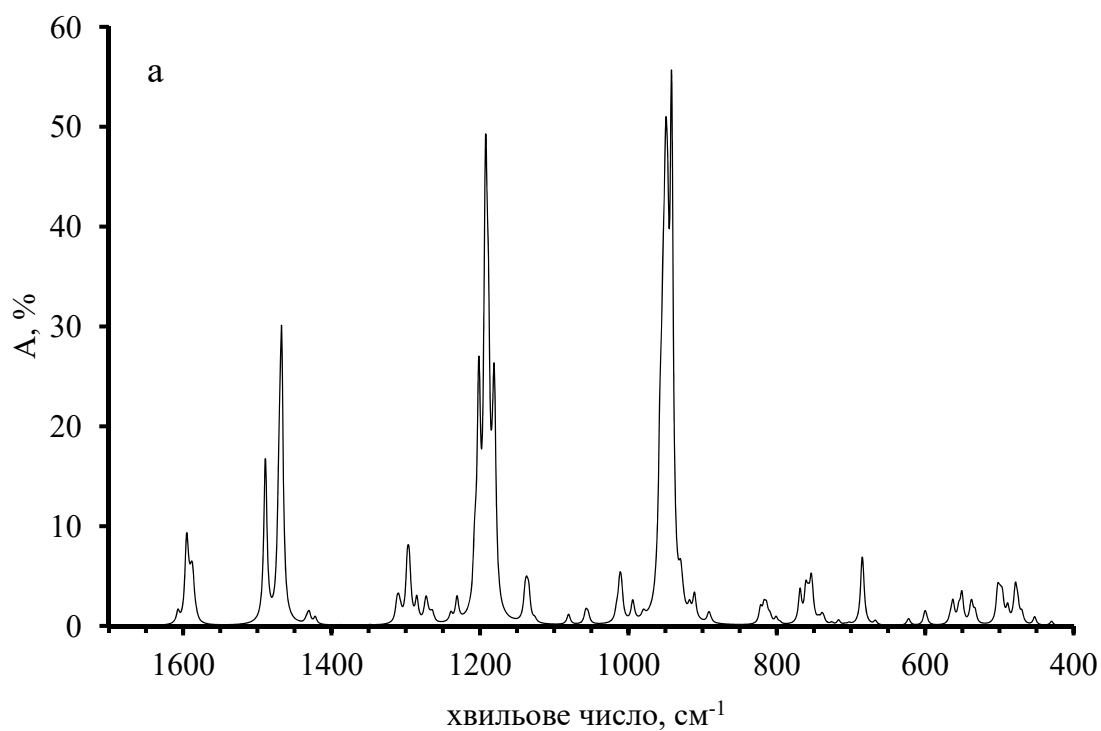


Рис. 3.34 Розрахований методом РВЕ0/6-31G(2df,p) (а) та експериментальний (б) ІЧ спектри 4-метилфенілдіфенілфосфату

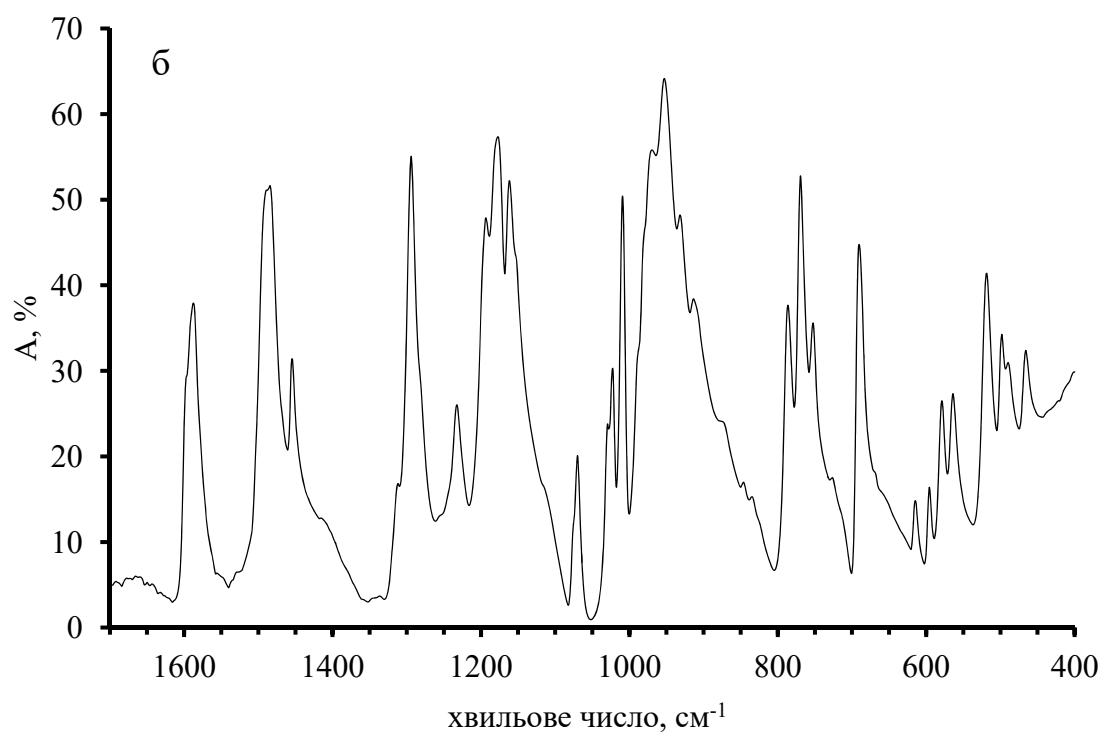
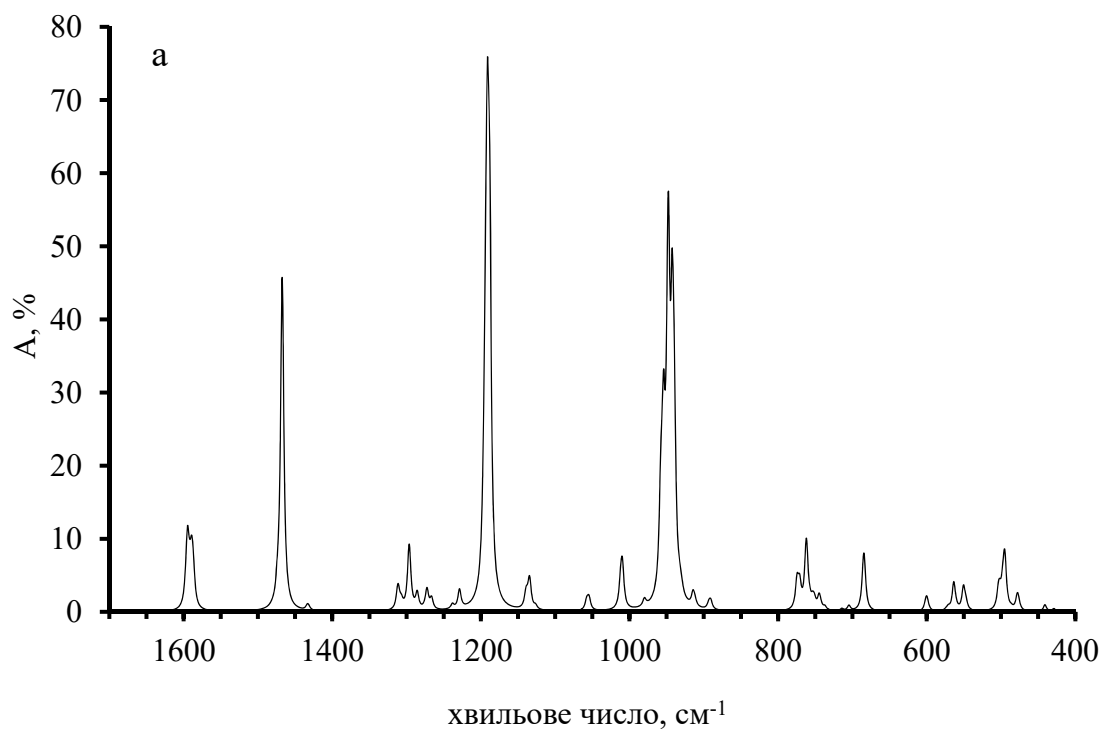


Рис. 3.35 Розрахований методом РВЕ0/6-31G(2df,p) (а) та експериментальний (б) ІЧ спектри 4-трифенілфосфату

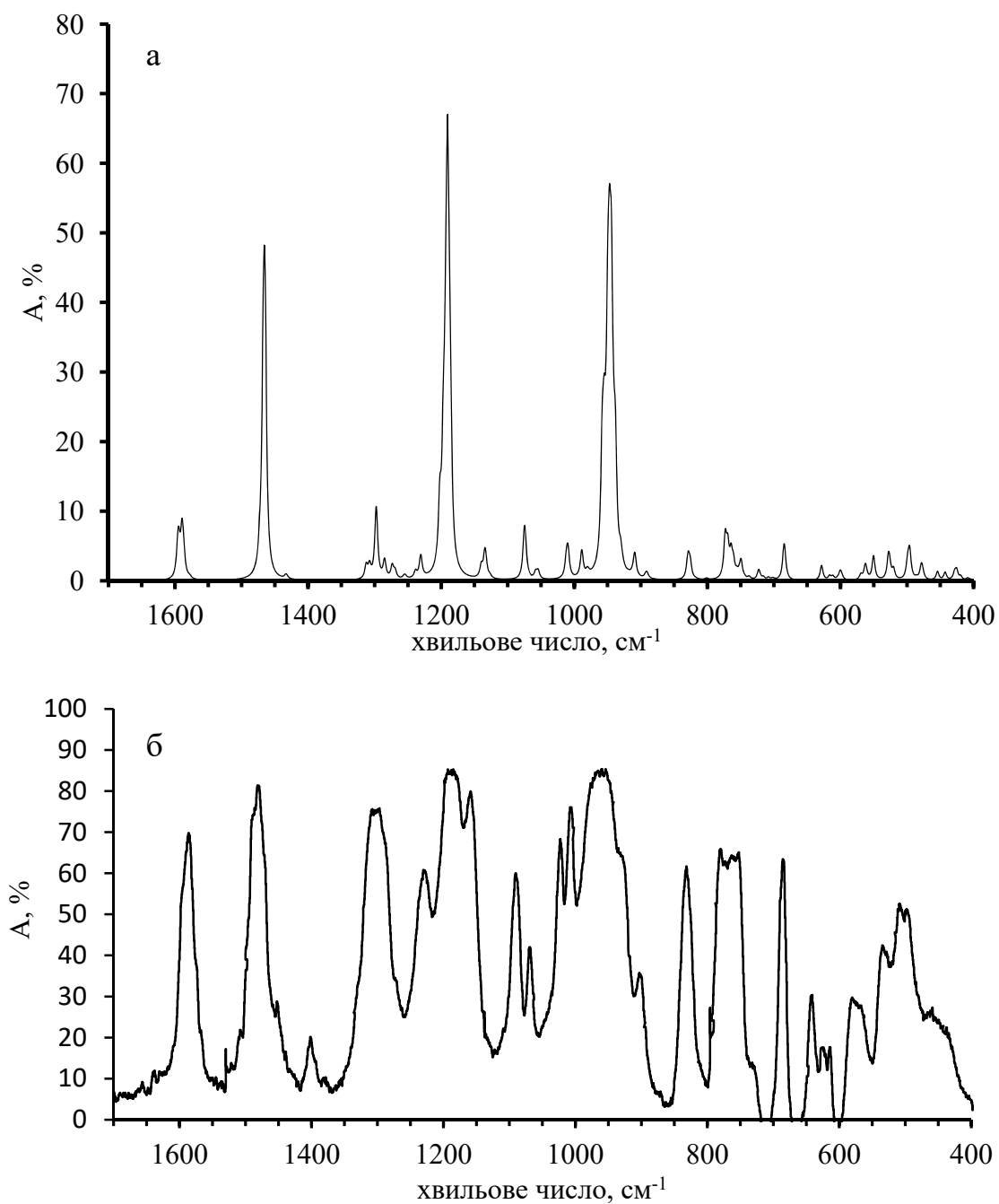


Рис. 3.36 Розрахований методом РВЕ0/6-31G(2df,p) (а) та експериментальний (б) ІЧ спектри 4-хлорфенілдифенілфосфату

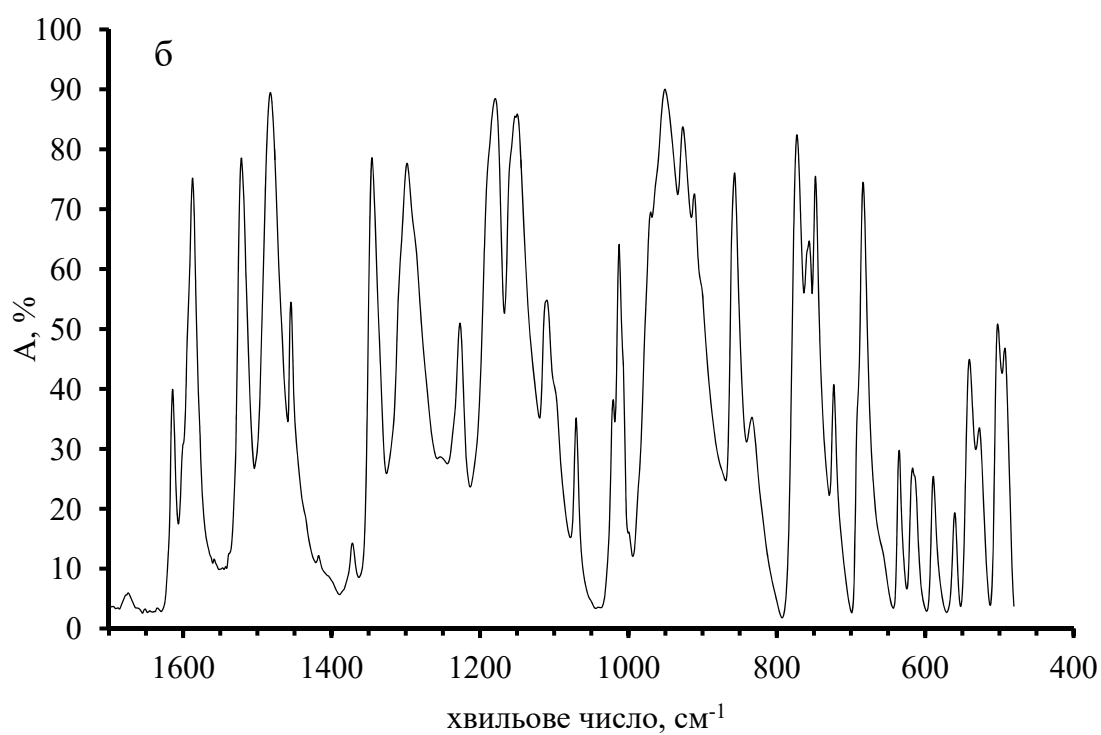
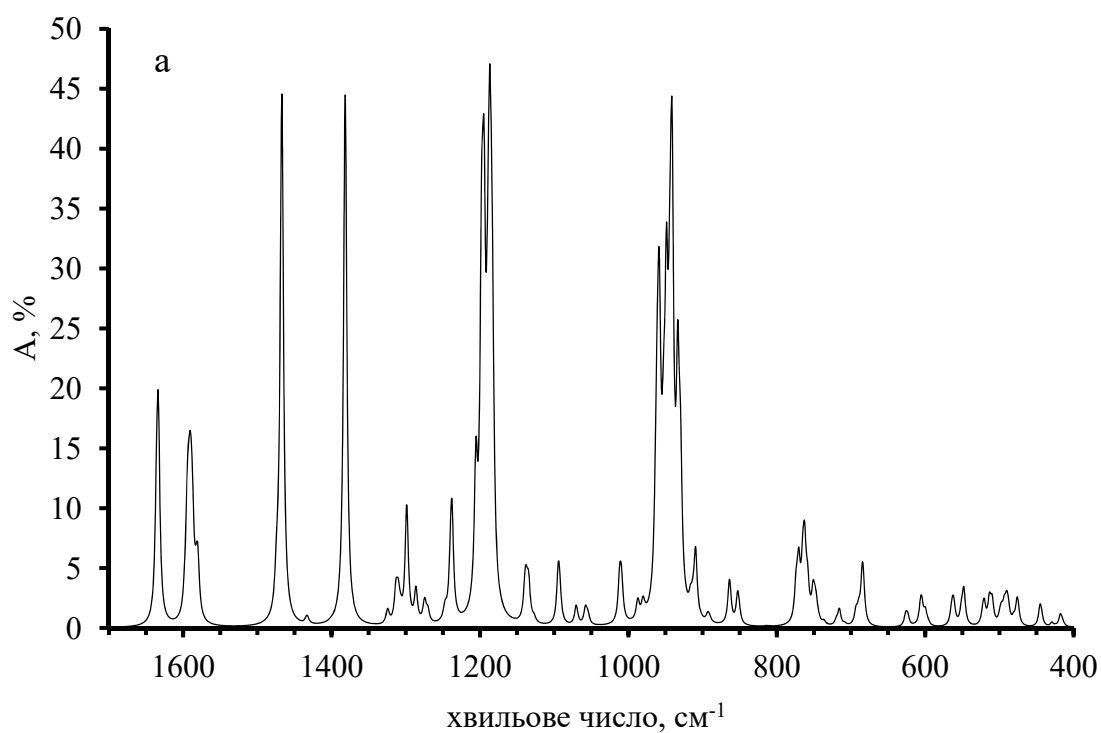


Рис. 3.37 Розрахований методом РВЕ0/6-31G(2df,p) (а) та експериментальний (б) ІЧ спектри 4-нітрофенілдіфенілфосфату

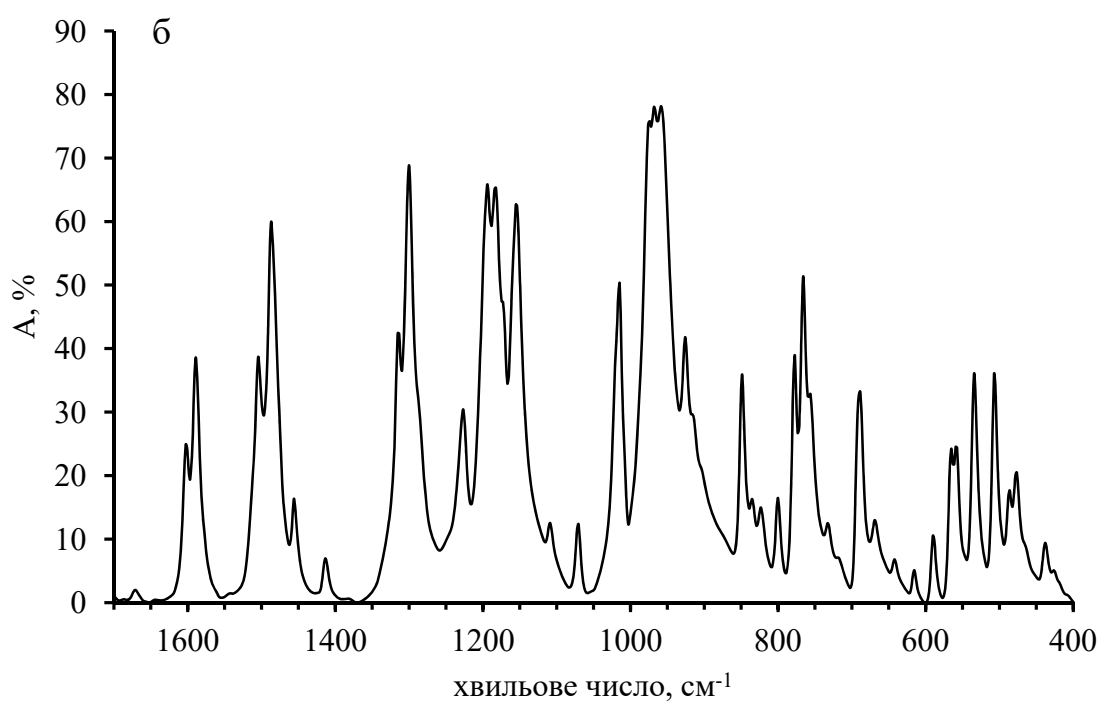
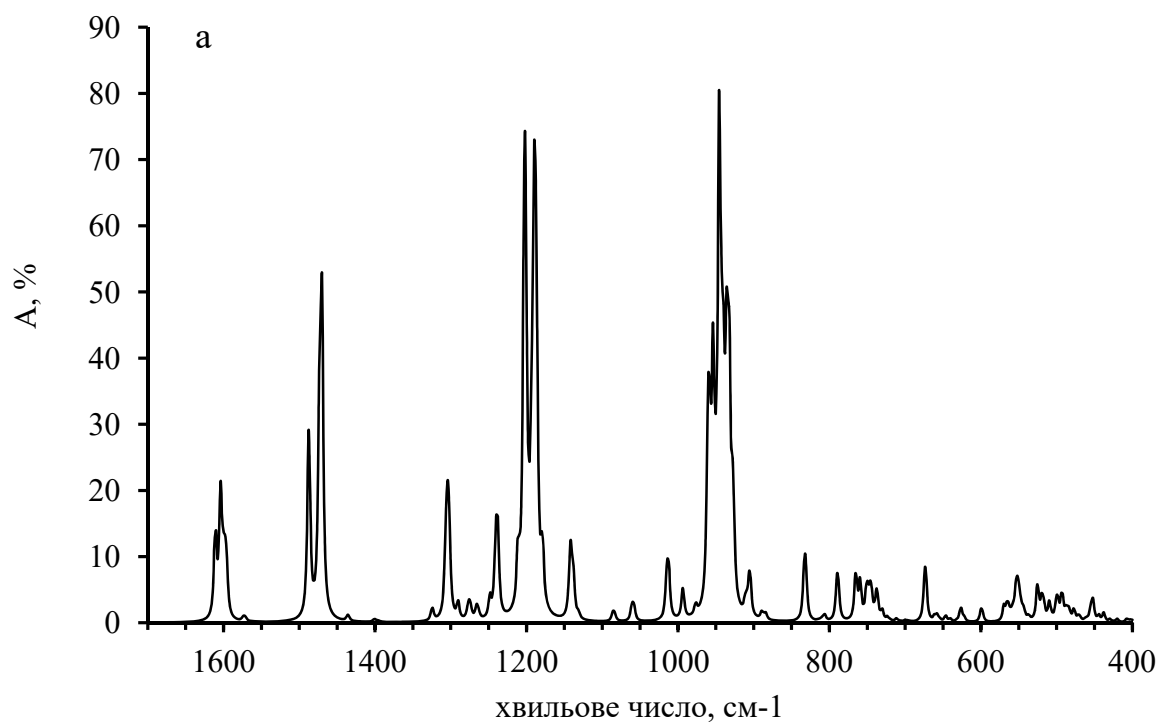


Рис. 3.38 Розрахований методом PBE0/6-31G(2df,p) (а) та експериментальний (б) ІЧ спектри 4-ціанофенілдіфенілфосфату

Таким чином, обраний метод розрахунку дозволяє моделювати ІЧ спектри арилдифенілфосфатів з прийнятним відхиленням ( $\approx 30 \text{ см}^{-1}$ ). Змодельовані спектри підтвердили наявність декількох конформерів і дозволяють, при необхідності, встановити відповідність смуги поглинання тому чи іншому конформеру.

### 3.3.2 Аналіз ЯМР спектрів арилдифенілфосфатів

Дані  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  і  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрів арилдифенілфосфатів і хлордифенілфосфату представлено в табл. 3.14, 3.15. При аналізі ЯМР спектрів використовували нумерацію атомів, наведену на рис. 3.39.

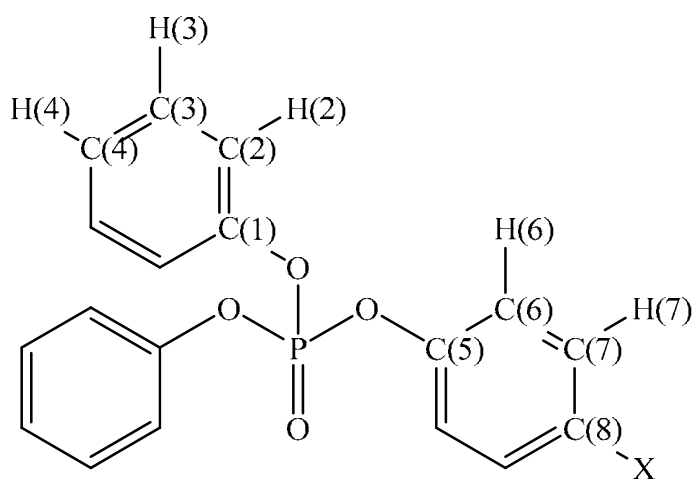


Рис. 3.39 Нумерація атомів в арилдифенілфосфаті

З наведених у табл. 3.14 даних видно, що природа замісника в пара-положенні фактично не впливає на хімічний зсув ядер  $^1\text{H}$  в незаміщених кільцях. Сигнали ядер  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  заміщеного кільця зміщені відносно сигналів в спектрах вихідних фенолів у відповідності з електроноакцепторним ефектом фосфатної групи ( $-\text{P}=\text{O}$ ) [149]. У спектрах  $^{31}\text{P}$  спостерігається зсув сигналу атома фосфору в сильне поле зі зростанням електроноакцепторних властивостей замісника. Це пояснюється тим, що збільшення акцепторних властивостей замісника призводить до зростання впливу неподілених пар електронів атома кисню на

екранування ядра фосфору [159, 160].

Таблиця 3.14

**Хімічні зсуви атомів  $^1\text{H}$  і  $^{31}\text{P}$  (м.ч.) арилдифенілфосфатів в  $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$   
(стандарти: ТМС для  $^1\text{H}$  ЯМР, трифенілфосфіноксид для  $^{31}\text{P}$  ЯМР;  
нумерацію атомів наведено на рис. 3.40)**

№	Сполука	Хімічний зсув, м.ч.						
		H(2)	H(3)	H(4)	H(6)	H(7)	H(X)	P
1	МОФФ	7,26	7,37	7,23	7,18	6,87	(H <sub>3</sub> CO-) 3,80	-16,9
2	МФФ	7,25	7,37	7,24	7,13	7,16	(H <sub>3</sub> C-) 2,35	-17,2
3	ТФФ	7,27	7,38	7,23	-	-	-	-17,6
4	ХФФ	7,27	7,39	7,28	7,22	7,35	-	-17,5
5	НФФ	7,25	7,38	7,25	7,40	8,25	-	-18,4
6	ЦФФ	7,25	7,38	7,26	7,33	7,99	(-CH <sub>2</sub> -) 2,99 (H <sub>3</sub> C-) 1,23	-18,2
7	ФФФ	7,29	7,40	7,27	7,44	7,93	(HC(O)-) 10,00	-18,3

Примітка. H(X) – атоми  $^1\text{H}$  заміснику

Таблиця 3.15

**Хімічні зсуви атомів  $^{13}\text{C}$  (м.ч.) арилдифенілфосфатів в  $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$  (стандарт  
ТМС, нумерацію атомів наведено на рис. 3.40)**

№	Сполука	Хімічні зсуви, м.ч.								
		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(X)
1	МОФФ	150,8	120,3	130,0	125,6	145,2	120,9	115,4	158,5	56,1
2	МФФ	150,7	120,3	130,0	125,7	148,4	120,0	130,4	135,4	20,9
3	ТФФ	150,6	120,2	130,0	125,7	-	-	-	-	-
4	ХФФ	150,4	120,1	130,0	125,9	149,0	121,6	130,0	131,1	-
5	НФФ	150,2	120,1	130,2	126,2	155,1	120,9	125,9	145,2	-
6	ЦФФ	150,2	120,1	130,1	126,1	153,7	121,3	134,3	109,7	118,1
7	ФФФ	150,2	120,1	130,1	126,0	154,9	120,8	131,8	133,8	190,8

Примітка. C(X) – атоми  $^{13}\text{C}$  заміснику

Окремо було вивчено можливість отримання адекватних розрахованих величин хімічних зсувів ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  і  $^{31}\text{P}$  в органічних фосфатах шляхом квантовохімічних розрахунків на рівні теорії DFT із застосуванням методу GIAO. У табл. 3.16 представлено значення ізотропних ядерних екранувань для трьох різних конформерів ТФФ, а також рівноважної суміші конформерів з мольними частками, отриманими з квантохімічних розрахунків за рівнянням (3.35). Як видно з даних таблиці 3.16, конформація найбільш сильно впливає на величину екранування ядра фосфору. Це пояснюється тим, що  $\pi$  електронна хмара фенільного кільця може істотно підвищувати екранування ядра фосфору при антиперипланарному розташуванні цього кільця.

Таблиця 3.16

**Розраховані значення ізотропних екранувань ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  і  $^{31}\text{P}$  конформерів трифенілфосфату, отримані методом GIAO-PBE0/TZV2P/PCM//PBE0/6-311G(2df,2p)/SMD, (нумерація атомів наведена на рис. 3.40)**

№	Конформер	Хімічний зсув, м.ч.							
		H(2)	H(3)	H(4)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	P
1	$\pm\text{sc}/\pm\text{sc}/\pm\text{sc}$	23,85	23,71	23,84	30,35	59,66	51,85	55,72	338,2
2	$\pm\text{sc}/\text{ap}/\bar{\mp}\text{sc}$	23,93	23,75	23,91	29,31	62,85	51,53	56,98	347,0
3	$\pm\text{sc}/\text{ap}/\pm\text{sc}$	23,82	23,73	23,87	29,83	60,41	51,94	56,06	344,9
4	Рівноважна суміш конформерів	23,84	23,72	23,85	30,16	59,98	51,87	55,86	340,6

Рівняння (3.38) описує зв'язок між розрахованим ізотропним екрануванням ( $IS_{p.ct.}$ ) і хімічним зсувом:

$$\delta_{p.p.} = IS_{p.ct.} + \delta_{\text{експ.ст}} - IS_{p.p.}, \quad (3.38)$$

де  $\delta_{p.p.}$  – розрахований хімічний зсув ядра, м.ч.;

$\delta_{\text{експ.ст}}$  – експериментальний хімічний зсув вибраної стандартної речовини, м.ч.;

$IS_{\text{р.ст.}}$  – розраховане значення ізотропного екранування ядра в стандартній речовині, м.ч.;

$IS_{\text{р.р.}}$  – розраховане значення ізотропного екранування ядра в досліджуваній речовині, м.ч.

В подальшому співставлення розрахованих величин з експериментально отриманими було використано регресивний аналіз (3.39) [161].

$$\delta_{\text{експ.р}} = a \cdot \delta_{\text{р.р.}} + b, \quad (3.39)$$

де  $a, b$  – параметри регресії;

Підставивши (3.39) в (3.38) отримали (3.40а), а після спрощення (3.40б).

$$\delta_{\text{експ.р}} = a \cdot (IS_{\text{р.ст.}} + \delta_{\text{експ.ст}}) + b - a \cdot IS_{\text{р.р.}} \quad (3.40а)$$

$$\delta_{\text{експ.р}} = a^* - a \cdot IS_{\text{р.р.}} \quad (3.40б)$$

де  $a^*$  – новий параметр регресії;

Рівняння (3.40б) було використано для описання залежностей (3.41а)–(3.41в) між експериментальними хімічними зсувами та розрахованими величинами ізотропного екранування, наведених на рис. 3.40–3.42.

$$\delta_{\text{р.р.}}^{1\text{H}} = (29,45 \pm 0,21) - (0,930 \pm 0,009) \cdot IS_{\text{р.р.}}^{1\text{H}}, \quad (3.41а)$$

$$r = 0,999; S_0 = 0,063; n = 36$$

$$\delta_{\text{р.р.}}^{13\text{C}} = (178,54 \pm 0,48) - (0,949 \pm 0,008) \cdot IS_{\text{р.р.}}^{13\text{C}}, \quad (3.41б)$$

$$r = 0,998; S_0 = 1,53; n = 56$$

$$\delta_{\text{p.p.}}^{31\text{P}} = (470 \pm 16) - (1,43 \pm 0,05) \cdot IS_{\text{p.p.}}^{31\text{P}}, \quad (3.41\text{B})$$

$$r = 0,997; S_0 = 0,048; n = 7$$

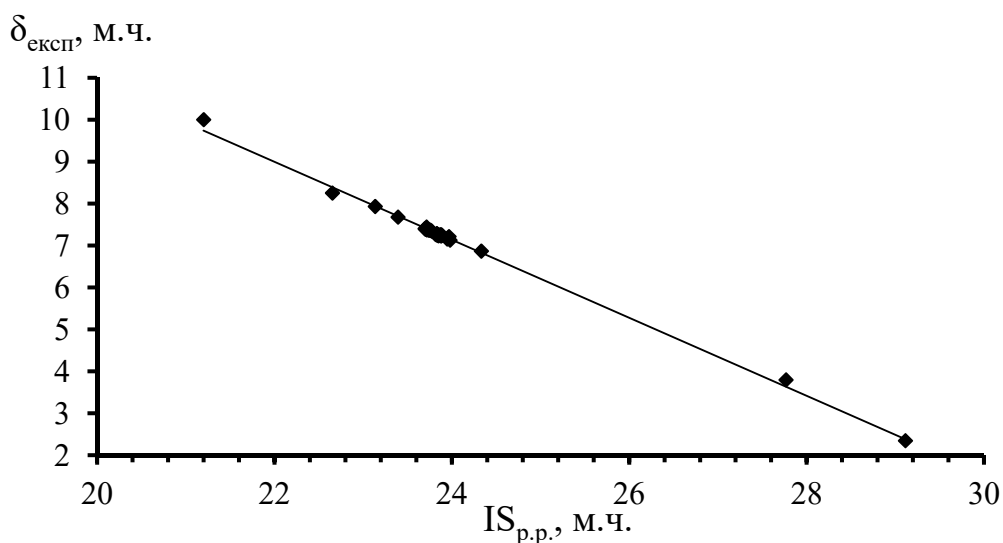


Рис. 3.40 Залежність між розрахованими ізотропними екрануваннями ( $IS_{\text{p.p.}}$ ) та експериментальними хімічними зсувами ( $\delta_{\text{експ}}$ ) ядер  $^{31}\text{P}$  в синтезованих арилдифенілфосфатах (метод розрахунку GIAO-PBE0/TZV2P/PCM//PBE0/6-311G(2df,2p)/SMD)

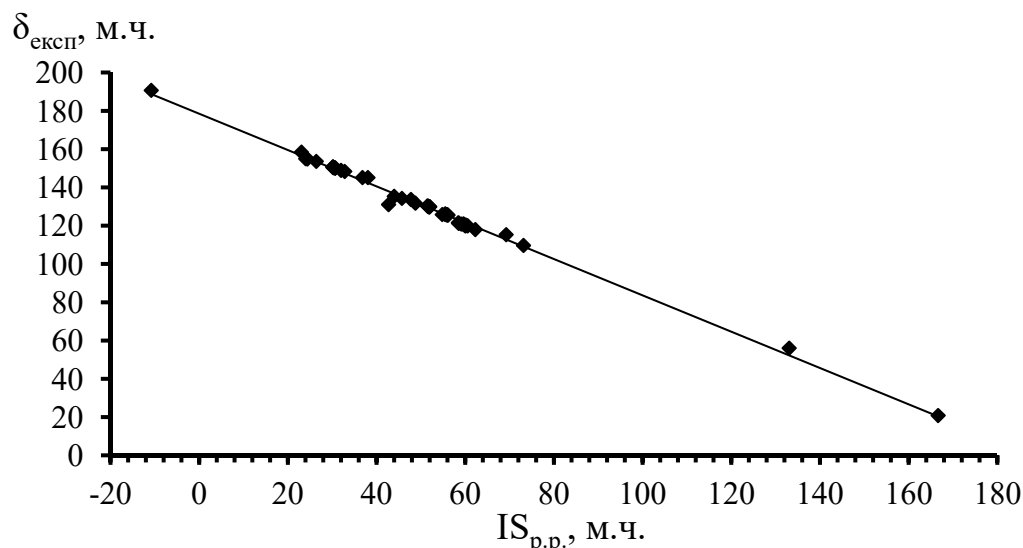


Рис. 3.41 Залежність між розрахованими ізотропними екрануваннями ( $IS_{\text{p.p.}}$ ) та експериментальними хімічними зсувами ( $\delta_{\text{експ}}$ ) ядер  $^{13}\text{C}$  в синтезованих арилдифенілфосфатах (метод розрахунку GIAO-PBE0/TZV2P/PCM//PBE0/6-311G(2df,2p)/SMD)

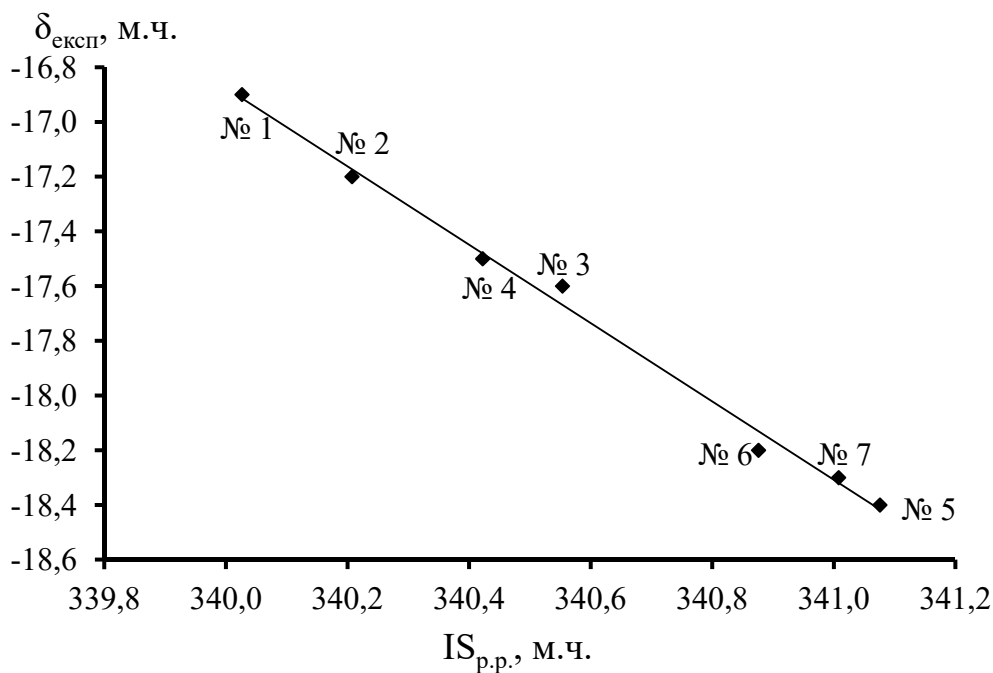


Рис. 3.42 Залежність між розрахованими ізотропними екрануваннями ( $IS_{p.p.}$ ) та експериментальними хімічними зсувами ( $\delta_{\text{експ}}$ ) ядер  $^{31}\text{P}$  в арилдифенілфосфатах (метод розрахунку GIAO-PBE0/TZV2P/PCM//PBE0/6-311G(2df,2p)/SMD; нумерація сполук наведена в табл. 3.14)

Кутовий коефіцієнт в рівнянні (3.41в) значно більше одиниці, це є наслідком неврахованого релятивіського ефекту, а саме спіно-орбітальної взаємодії [162]. Тим не менш, отримані дуже добрі кореляції підтверджують правильність віднесення сигналів в ЯМР спектрах.

Дані ІЧ та ЯМР спектроскопій проаналізовані з урахуванням результатів квантово-хімічних розрахунків дозволили не тільки підтвердити будову отриманих сполук, але й виявити залежність між спектральними характеристиками арилдифенілфосфатів та просторовим розташуванням фенольних кілець й донорно-акцепторними властивостями замісника, що дає нові можливості при аналізі ІЧ та ЯМР спектрів подібних ОФ. Крім того, були отримані кореляційні рівняння, що можуть бути використані для прогнозування хімічних зсувів ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^{31}\text{P}$  в ЯМР спектрах інших ОФ з аналогічними структурними фрагментами.

Результати проведених досліджень опубліковані в роботах [A5].

## ВИСНОВКИ

1. Із застосуванням методів хімічної кінетики, квантової хімії, ІЧ- і ЯМР- спектроскопії вирішено важливу фізико-хімічну задачу зі створення теоретико-експериментального підґрунтя для проведення реакції фосфорилування в двофазних середовищах методом ІТК і продемонстровано ефективний синтез низки арилдифенілфосфатів з використанням піридин N-оксидів як каталізаторів.

2. Проведено аналіз впливу низки чинників (швидкість перемішування, температура, структура та концентрація каталізатору) на перебіг ІТК фосфорилування фенолів у двофазній системі вода/дихлорметан в присутності похідних піридин N-оксиду. Так реакція перебігає в кінетичній області лише за швидкості перемішування вищої за граничну ( $1,5 \text{ c}^{-1}$ ), зниження температури призводить до підвищення виходу внаслідок зміни співвідношення констант швидкостей реакції гідролізу іонного інтермедіату та інтермедіату з фенолят іоном, підвищення основності каталізатору призводить до зростання як швидкості процесу так і виходу продукту, в той же час концентрація каталізатора впливає лише на швидкість процесу.

3. Показано, що швидкість визначальною стадією ІТК фосфорилування є реакція утворення фосфорилоксіпіридиневих солей. Для 4-диметиламінопіридин N-оксиду такі солі виділені препаративно. Їх структуру встановлено методами ІЧ- і ЯМР- спектроскопій. Визначено кінетичні характеристики реакції хлордифенілфосфату з піридин N-оксидами, також за допомогою квантово-хімічного моделювання розраховані вільні енергії активації Гіббсу цієї реакції.

4. Встановлено кореляцію між константами швидкості каталітичної реакції та константами основності каталізаторів. Показано, що найкращий вихід продуктів ( $\approx 95\%$ ) дає використання 4-диметиламінопіридин N-оксиду при  $5^\circ\text{C}$ .

5. Методом ІТК вперше синтезовано 8 сполук: 4-метоксифеніл-, 4-метилфеніл-, феніл-, 4-хлорфеніл-, 4-нітрофеніл-, 4-ціанофеніл-, 4-формілфеніл-

і 4-пропіонілфеніл- дифенілфосфат. Із застосуванням методів ІЧ-, ЯМР-спектроскопії і DFT вивчено їх будову.

6. Показано, що зростання електроноакцепторних властивостей замісника в пара- положенні арильного фрагменту арилдифенілфосфату призводить до зсуву в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах сигналу ядра  $^{31}\text{P}$  в сильне поле, що обумовлено підсиленням екранування цього ядра неподіленою електроною парою фосфорильного атому кисню.

7. За допомогою ІЧ спектроскопії та DFT розрахунків показано вплив поворотної ізомерії на ІЧ спектри хлорфосфатів. Знайдено стійкі конформери і встановлено рівноважні молярні частки окремих ротамерів в газовій фазі. На основі PED виконано віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрах дихлорметилфосфату, дихлорфенілфосфату і хлордифенілфосфату та встановлено внесок окремих конформерів.

8. Отримано дуже добрі кореляції ( $r > 0,99$ ) між ізотропним екрануванням та експериментальними хімічними зсувами ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  і  $^{31}\text{P}$ . Шляхом теоретичних розрахунків показано, що антиперипланарне розташування кілець суттєво підвищує екранування ядер  $^{31}\text{P}$  і частоти смуг поглинання  $\nu(\text{P}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O})$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ .

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Mathias, L. Inverse phase transfer catalysis. First report of a new class of interfacial reactions / L. J. Mathias, R. A. Vaidya // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1986. – Vol. 108, № 2. – P. 1093–1094.
2. Makosza, M. Reactions of Organic Anions – IX: Competitive alkylation of acetonitrile derivatives / M. Makosza // *Tetrahedron.* – 1968. – Vol. 24, № 1. – P. 175–183.
3. Makosza, M. Crown Ethers as Catalysts in Reactions of Carbanions and Halocarbenes / M. Makosza, M. Ludwikow // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1974. – Vol. 13, № 10. – P. 665–666.
4. Starks, C. M. Phase Transfer Catalysis, Principles and Techniques / C. M. Starks, C. Liotta. – London, NY : Academic Press. – 1978. – 670 p.
5. Kosolapoff, G. Organic phosphorus compounds / G. Kosolapoff, L. Maier. NY : John Wiley & Sons, Inc. – 1975. – Vol. 6. – 575 p.
6. Reghunadhan Nair, C. P. Effects of solvent and temperature on the copolymerizations of 2-acryloyloxyethyl diethyl phosphate with methyl methacrylate and styrene / C. P. Reghunadhan Nair, G. Clouet // *Eur. Polym. J.* – 1989. – Vol. 25, № 3. – P. 251–257.
7. Synthesis and properties of amphiphilic phospholipid analogous polyacrylamidic gels / T.-M. Chen, Y.-F. Wang, Y.-J. Li, M. Kitamura, T. Nakaya [et al.] // *Eur. Polym. J.* – 1997. – Vol. 33, № 3. – P. 273–276.
8. Russell, M. J. H. Water soluble thodium catalysts / M. J. H. Russell // *Platinum Met. Rev.* – 1988. – Vol. 32, № 4. – P. 179–186.
9. Paetzold, E. Synthese von Diphenyl-(2-kaliumsulfonatonatobenzyl)-phosphin; Ein neuer wasserlöslicher Ligand für katalytisch wirksame Übergangsmetallkomplexe / E. Paetzold, G. Oehme, B. Castisella // *Z. Chem.* – Vol. 29, № 12. – P. 447–448.

10. Safi, M. Palladium(0)-Catalyzed Substitution of Allylic Substrates in a Two-Phase Aqueous-Organic Medium / M. Safi, D. Sinou // *Tetrahedron Lett.* – 1991. – Vol. 32, № 18. – P. 2025–2028.
11. Ito, H. Wacker Oxidation in an Aqueous Phase through the Reverse Phase-Transfer Catalysis of a Self-Assembled Nanocage / H. Ito, T. Kusukawa, M. Fujita // *Chem. Lett.* – 2000. – Vol. 29, № 6. – P. 598–599.
12. Inverse phase-transfer catalysis. I: Reduction of ketones in a micellar two-phase medium / B. Boyer, J.-F. Betzer, G. Lamaty [et al.] // *New J. Chem.* – 1995. – Vol. 19, № 7. – P. 807–811.
13. Inverse phase-transfer catalysis. II: Epoxidation of alpha-beta-unsaturated ketones by hydrogen-peroxide in a micellar 2-phase medium / B. Boyer, A. Hambardzoumian, G. Lamaty [et al.] // *New J. Chem.* – 1996. – Vol. 20, № 9. – P. 985–988.
14. Inverse Phase Transfer Catalysis. III.-Optimization of the epoxidation reaction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones by hydrogen peroxide / B. Boyer, A. Hambardzoumian, J.-P. Roque, N. Beylerian // *Tetrahedron.* – 1999. – Vol. 55, № 19. – P. 6147–6152.
15. Reaction in biphasic water/organic solvent system in the presence of surfactant: inverse phase transfer catalysis versus interfacial catalysis / D. Boyer, A. Hambardzoumian, J.-P. Roquea, N. Beyleria // *Tetrahedron.* – 2000. – Vol. 56, № 5. – P. 303–307.
16. Excursions into multiphase reactions / T. Ido, N. Ohyama, S. Goto, H. Teshima // *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* – 1983. – Vol. 9. – P. 58–63.
17. Пат. 3820979 Германия, МКИ4 С07С 47/55, С07С 45/63. Verfahren zur Herstellung von fluorsubstituierten Benzaldehyden / J. Wild, N. Goetz (Германия) ; заявитель BASF AG. (Германия). – № 3820979.9 ; заявл. 22.6.88 ; опубл. 28.12.89 // *ep.espacenet.com.* – 7 с.
18. Fleche, G. Dibenzalsorbitol as an Example of Sucrochemistry from Sorbitol / G. Fleche // *Starch.* – 1990. – Vol. 42, № 1. – P. 31–35.

19. Пат. 2219292 Великобритания, МКИ4 С07 С 41/77. Process of preparing 1,2,2,2-tetrafluoroethyl-difluoromethyl ether / Т. Kawai, (Япония) ; заявитель Central Glass Company Limited (Япония). – № 8912072.9 ; заявл. 25.05.1989 ; опубл. 28.12.89 ; приоритет 31.05.1988, № 63131453 (Япония) // *ep.espacenet.com*. – 9 с.
20. Khalaf, H. I. Effect of quaternary ammonium salt as a phase transfer catalyst for the microwave depolymerization of polyethylene terephthalate waste bottles / H. I. Khalaf, O. A. Hasan // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 192, № 1. – P. 45–48.
21. Yadav, G. D. Synthesis of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: novelties of kinetics of inverse phase transfer catalysis / G. D. Yadav, Y. B. Yadhav // *J. Mol. Cat.* – 2002. – Vol. 184, № 1. – P. 151–160.
22. Trifonov, A. Cyclodextrins as phase-transfer catalysts in a nucleophilic displacement reaction / A. Trifonov, T. Nikiforov // *J. Mol. Cat.* 1984. – Vol. 24, № 1. – P. 15–18.
23. Horada, A. Cyclodextrin-Palladium Chloride. New Catalytic System for Selective Oxidation of Olefins to Ketones / A. Horada, Y. Hu, S. Takahashi // *Chemistry Letters.* – 1986. – Vol. 15, №12. – P. 2083 – 2084.
24. Zahalka, H. Olefin oxidation catalyzed by palladium chloride using cyclodextrins as phase-transfer agents / H. Zahalka, K. Januszkiewicz, H. Alper // *J. Mol. Cat.* – 1986. – Vol. 35, № 2. – P. 249 – 253.
25. Barak, G.  $\beta$ -Cyclodextrin as a revers phase tratsfer catalyst in the isomerization of 4-allyl anisole / G. Barak, Y. Sasson // *Bull.Soc.Chim.Fr.* – 1988. – Vol. 3. – P. 584–590.
26. Lee, J. T. Regioselective hydrogenation of conjugated dienes catalyzed by hydridopentacyanocobaltate anion using  $\beta$ -cyclodextrin as the phase transfer agent and lanthanide halides as promoters / J. T. Lee, H. Alper // *J. Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55, № 6. – P. 1854–1856.

27. Trotta, F. The Haloform Reaction in the Presence of Cyclodextrins / F. Trotta, D. Cantamessa, M. Zanetti // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2000. – Vol. 37, № 1-4. – P. 83–92.
28. Vilar, M.  $\beta$ -cyclodextrin as inverse phase transfer catalyst on the electrocatalytic hydrogenation of organic compounds in water / M. Vilar, M. Navarro // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol. 59. – P. 270–278.
29. Cooperativity in Aqueous Organometallic Catalysis: Contribution of Cyclodextrin-Substituted Polymers / J. Potier, S. Menuel, D. Fournier [et al.] // *ACS Catal.* – 2012. – Vol. 2, № 7. – P. 1417–1420.
30. Cyclodextrin-grafted polymers functionalized with phosphanes: a new tool for aqueous organometallic catalysis / J. Potier, S. Menuel, D. Mathiron [et al.] // *Beilstein. J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 10. – P. 2642–2648.
31. Vanbesien, T. Supramolecular Emulsifiers in Biphasic Catalysis: The Substrate Drives Its Own Transformation / T. Vanbesien, E. Monflier, F. Haplot // *ACS Catal.* – 2015. – Vol. 5, № 7. – P. 4288–4292.
32. A self-emulsifying catalytic system for the aqueous biphasic hydroformylation of triglycerides / T. Vanbesien, A. Savede, E. Monflier, F. Hapiot // *Catal. Sci. Tech.* – 2016. – Vol. 6, № 9. – P. 3064–3073.
33. Wacker oxidation of 1-decene to 2-decanone in the presence of a chemically modified cyclodextrin system: A happy union of host-guest chemistry and homogeneous catalysts / E. Monflier, E. Blouet, Y. Barbaux, A. Mortreux // *Angew Chem. Int. Ed.* – 1994. – Vol. 33, № 20. – P. 2100–2102.
34. Molecular Recognition between Chemically Modified  $\beta$ -Cyclodextrin and Dec-1-ene: New Prospects for Biphasic Hydroformylation of Water-Insoluble Olefin / E. Monflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1995. – Vol. 34, № 20. – P. 2269–2271.
35. A further breakthrough in biphasic, rhodium-catalyzed hydroformylation: the use of Per(2,6-di-O-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin as inverse phase transfer catalyst / E. Monflier, S. Tilloy, G. Fremy [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36, № 52. – P. 9481–9484.

36. Chemically modified  $\beta$ -cyclodextrins: Efficient supramolecular carriers for the biphasic hydrogenation of water-insoluble aldehydes / E. Monflier, S. Tilloy, Y. Castanet, A. Mortreux // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – Vol. 39, № 19. – P. 2959–2960.
37. Chemically Modified  $\beta$ -Cyclodextrins as Supramolecular Carriers in the Biphasic Palladium-Catalyzed Cleavage of Allylic Carbonates: Activity Enhancement and Substrate-Selective Catalysis / T. Lacroix, H. Bricout, S. Tilloy, E. Monflier // *Eur. J. Org. Chem.* – 1999. – Vol. 1999, № 11. – P. 3127–3129.
38. Calix[n]arenes in Action: Useful Host-Guest Catalysis in Organic Chemistry / J. B. Simoes, D. L. da Silva, A. de Fatima, S. A. Fernandes // *Cur. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 16. – P. 949–971.
39. Convenient Cleavage of Water-Insoluble Allylic Substrates in the Presence of Per(2,6-di-O-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin / R. Widehem, T. Lacroix, H. Bricout, E. Monflier // *Synlett.* – 2000. – Vol. 2000, № 5. – P. 722–724.
40. Chemically modified  $\beta$ -cyclodextrins in biphasic catalysis: a fruitful contribution of the host–guest chemistry to the transition-metal catalyzed reactions / S. Tilloy, F. Bertoux, A. Mortreux, E. Monflier // *Catal. Today.* – 1999. – Vol. 48, № 1-4. – P. 245–253.
41. Rhodium catalyzed hydroformylation of water insoluble olefins in the presence of chemically modified  $\beta$ -cyclodextrins: evidence for ligand-cyclodextrin interactions and effect of various parameters on the activity and the aldehydes selectivity / T. Mathivet, C. Meliet, Y. Castanet [et al.] // *J. Mol. Catal., A Chem.* – 2001. – Vol. 176, № 1-2. – P. 105–116.
42. Dessoudeix, M. Catalytic Activity Enhancement of a Cyclodextrin/Water-Soluble-Rhodium Complex System Due to its Gradual Supramolecular Organization in the Interphase / M. Dessoudeix, M. Urrutigkeit, P. Kalck // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – Vol. 2001, № 7. – P. 1797–1800.
43. Reetz, M. T. Supramolecular transition metal catalysts in two-phase systems / M. T. Reetz // *Catal. Today.* – 1998. – Vol. 42, № 4. – P. 399–411.

44. Water-soluble calixarenes as new inverse phase-transfer catalysts. Nucleophilic substitution of alkyl and arylalkyl halides in aqueous media / S. Shimizu, K. Kito, Y. Sasaki, C. Hirai // *Chem. Commun.* – 1997. – Vol. 33, № 17. – P. 1629 – 1630.
45. Water-Soluble Calixarenes as New Inverse Phase-Transfer Catalysts. Their Application to C-Alkylations of Active Methylene Compounds in Water / S. Shimizu, T. Suzuki, Y. Sasaki, C. Hirai // *Synlett.* – 2000. – № 11. – P. 1664–1669.
46. Water-soluble calixarenes as new inverse phase-transfer catalysts. Their application to aldol-type condensation and Michael addition reactions in water / S. Shimizu, S. Shirakawa†, T. Suzuki, Y. Sasaki // *Tetrahedron.* – 2001. – Vol. 57, № 29. – P. 6169–6173.
47. Reactivity of carbonyl and phosphoryl groups at calixarenes / R. Cacciapaglia, S.D. Stefano, L. Mandolini, R. Salvio // *Supramol. Chem.* – 2013. – Vol. 25, № 9-11. – P. 537–554.
48. Novel Water-Soluble Calix[4]arene Ligands with Phosphane-Containing Groups for Dual Functional Metal-Complex Catalysts: The Biphasic Hydroformylation of Water-Insoluble Olefins / S. Shimizu, S. Shirakawa, Y. Sasaki, C. Hirai // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39, № 7. – P. 1256–1259.
49. Water-soluble calix[n]arenes as receptor molecules for non-polar substrates and inverse phase transfer catalysts / M. Baur, M. Frank, J. Schatz, F. Schildback // *Tetrahedron.* – 2001. – Vol. 57, № 32. – P. 6985–6991.
50. Oae, S. Rearrangements of t-Amine Oxides / S. Oae, K. Ogino // *Heterocycles.* – 1977. – Vol. 6, № 5 – P. 583–675.
51. Fife, W.K. Inverse Phase-Transfer Catalysis: Probing Its Mechanism with Competitive Transacylation / W. K. Fife, Y. Xin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109, № 4. – P. 1278–1279.

52. Wang, M.-L. Study of the Reaction of Glycine and Benzoyl Chloride Under Inverse Phase Transfer Catalysis / M.-L. Wang, C.-C. Ou, J.-J. Jwo // Chem. Eng. Commun. – 2000. – Vol. 179, № 1. – P. 233–252.
53. March, J. Advanced Organic Chemistry, 2nd ed. / J. March. – NY : McGraw-Hill, 1977. – 227 p.
54. Synthesis of hippuric acid with inverse phase transfer catalyst in heterogeneous liquid-liquid reaction system / S. Asai, H. Nakamura, W. Okada, M. Yamada // Chem. Eng. Sci. – 1995. – Vol. 50, № 6. – P. 943–949.
55. Fife, W. K. Phase managed organic synthesis. A new synthesis of mixed formic anhydrides / W. F. Fife, Z. Zhang // J. Org. Chem. – 1986. – Vol. 51, № 19. – P. 3746–3748.
56. Kuo, C.-S. Inverse Phase Transfer Catalysis. Kinetics and Mechanism of the Pyridine 1-Oxide-Catalyzed Substitution Reaction of Benzoyl Chloride and Benzoate Ion in Two-Phase Water/Dichloromethane Medium / C.-S. Kuo, J.-J. Jwo // J. Org. Chem. – 1992. – Vol. 57, № 5. – P. 1991–1995.
57. Wang, M.-L. Effect of the Organic Solvents on the Pyridine 1-Oxide-Catalyzed Reaction of Benzoyl Chloride and Acetate Ion in a Two-Phase Medium / M.-L. Wang, C.-C. Ou, J.-J. Jwo // Ind. Eng. Chem. Res. – 1994. – Vol. 33, № 6. – P. 2034–2039.
58. Wang, M.-L. Study of the Pyridine 1-Oxide-Catalyzed Two-Phase Reversible Exchange Reaction of Benzoyl Chloride and Butanoate Ion / M.-L. Wang, C.-C. Ou, J.-J. Jwo // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1994. – Vol. 67, № 11. – P. 2949–2955.
59. Wang, M.-L. Kinetics of the reaction of benzoyl chloride and sodium carboxylate under inverse phase-transfer catalysis / M.-L. Wang, C.-C. Ou, J.-J. Jwo // J. Mol. Cat. A: Chem. – 1995. – Vol. 99, № 3. – P. 153–160.
60. Wang, M.-L. Study of the Reaction of Benzoyl Chloride and Sodium Dicarboxylate under Inverse Phase Transfer Catalysis / M.-L. Wang,

- C.-C. Ou, J.-J. Jwo // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1995. – Vol. 68, № 8. – P. 2165–2174.
61. Ou, J.-S. Inverse phase transfer catalysis. Kinetics of the pyridine 1-oxide-catalyzed reaction of chlorobenzoyl chloride and chlorobenzoate ion / J.-S. Ou, R.-H. Chen, J.-J. Jwo // *J. Mol. Cat. A: Chem.* – 1996. – Vol. 110, № 2. – P. 95–103.
62. Wang, M.-L. Effect of the Distribution of Pyridine 1-Oxide on Its Catalyzed Two-Phase Reaction of Benzoyl Chloride and Carboxylate Ion / M.-L. Wang, C.-C. Ou, J.-J. Jwo // *Chem. Eng. Commun.* – 1998. – Vol. 165, № 1. – P. 151–165.
63. Hung, M.-L. Inverse phase transfer catalysis: kinetics of the pyridine 1-oxide-catalyzed two-phase reactions of fluoro- and butyl-benzoyl chlorides and benzoate ions / M.-L. Hung, J.-J. Jwo // *J. Mol. Cat. A: Chem.* – 2000. – Vol. 154, № 1-2. – P. 55–63.
64. Chang, Y.-S. Inverse phase transfer catalysis. Kinetics of the pyridine 1-oxide-catalyzed reactions of dichlorobenzoyl chlorides and benzoate ions / Y.-S. Chang, J.-J. Jwo // *J. Mol. Cat. A: Chem.* – 2000 – Vol. 160, № 2. – P. 357–366.
65. Lu, Y.-L. Inverse phase transfer catalysis: kinetics of the pyridine-1-oxide-catalyzed two-phase reactions of methyl-, methoxy-, iodo-, and nitro-benzoyl chlorides and benzoate ions / Y.-L. Lu, J.-J. Jwo // *J. Mol. Cat. A: Chem.* – 2001. – Vol. 170, № 9. – P. 57–65.
66. Семенова, Р. Г. Изучение реакции ацилирования в двухфазной системе вода-дихлорметан методом калориметрического титрования / Р. Г. Семенова, В. И. Рыбаченко, О. И. Невечеря // *Вестник Новгородского Государственного Университета* – 2013. – Т. 2, № 73. – С. 82–85.
67. Novel synthesis of phosphorus containing polymers under inverse phase transfer catalysis / S. Iliescu, G. Ilia, A. Pascariu [et al.] // *Polymer.* – 2006. – Vol. 47, № 19. – P. 6509–6512.

68. Pascariu, A. The study of the inverse phase transfer catalysis of the phenylphosphonic dichloride with bisphenol C. 1. The influence of alkaline medium [Text] / A. Pascariu, S. Iliescu // *Ann.W.U.T-Ser. Chem.* – 2007. – Vol. 16 № 4. – P. 67–72.
69. Design of experiments applied to the study of the reaction between phenylphosphonic dichloride with bisphenol by inverse phase transfer catalysis method / S. Iliescu, I. Grozav, N. Plesu [et al.] // *Polymer Eng. Sci.* – 2008. – Vol. 48, № 7. – P. 1304–1311.
70. Unconventional method used in synthesis of polyphosphoesters / S. Iliescu, A. Pascariu, N. Plesu [et al.] // *Polym. Bull.* – 2009. – Vol. 63, № 4. – P. 485–495.
71. “Green” Ways of Phosphorus Compounds Preparation / Yu. H. Budnikova, S. A. Krasnov, T. V. Graznova [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* – 2008. – Vol. 183, № 2. – P. 513–518.
72. Annakutty, K. S. Flame retardant polyphosphate esters: 1. Condensation polymers of bisphenols with aryl phosphorodichlorides: synthesis, characterization and thermal studies / K. S. Annakutty, K. Kishore // *Polymer.* – 1988. – Vol. 29, № 4. – P. 756–761.
73. Kannan, P. New flame retardant polyarylo phosphoate and phosphoramidate esters / P. Kannan, K. Kishore // *Eur. Polym. J.* – 1991. – Vol. 27, № 10. – P. 1017–1021.
74. Synthesis and properties of amphiphilic phospholipid analogous polyacrylamidic gels / T.-M. Chen, Y.-F. Wang, Y.-J. Li [et al.] // *Eur. Polym. J.* – 1997. – Vol. 33, № 3. – P. 273 – 276.
75. Cajaiba Da Silva, J. F. “One-pot” synthesis of triaryl phosphates a reaction calorimetry approach / J. F. Cajaiba Da Silva, H. T. Nakayama, C. Costa Neto // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* – 1997. – Vol. 131, № 1. – P. 71–82.

76. Wang, C.-S. Synthesis and properties of epoxy resins containin bis(3-hydroxyphenyl) phenyl phosphate / C.-S. Wang, J.-Y. Shieh // *Eur. Polym. J.* – 2000. – Vol. 36, № 3. – P. 443–452.
77. Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components / R.-J. Jeng, S.-M. Shau, J.-J. Lin [et al] // *Eur. Polym. J.* – 2002. – Vol. 38, № 4. – P. 683–693.
78. Liang, H. Thermal behavior and degradation mechanism of phosphate di/triacrylate used for UV curable flame-retardant coating / H. Liang, W. Shi // *Polym. Degrad. Stab.* – 2004. – Vol. 84, № 3. – P. 525–532.
79. Deng, J. Synthesis and effect of hyperbranched (3-hydroxyphenyl) phosphate as a curing agent on the thermal and combustion behaviors of novolac epoxy resin / J. Deng, W. Shi // *Eur. Polym. J.* – 2004. – Vol. 40, № 6 – P. 1137–1143.
80. Kiritoshi, Y. Synthesis of hydrophilic cross-linker having phosphorylcholine-like linkage for improvement of hydrogel properties / Y. Kiritoshi, K. Ishihara // *Polymer.* – 2004. – Vol. 45, № 22. – 7499–7504.
81. Rameshbabu, K. Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline polyphosphates containing photoreactive moieties / K. Rameshbabu, P. Kannan // *Liq. Cryst.* – 2004. – Vol. 31, № 6. – P. 843–851.
82. Sakthivel, P. Investigation on thermotropic liquid crystalline and photocrosslinkable polyarylidene arylphosphate esters containing cyclohexanone units / P. Sakthivel, P. Kannan // *Polymer.* – 2005. – Vol. 46, № 23. – P. 9821–9830.
83. Huang, Z. Synthesis and properties of poly(bisphenol A acryloxyethyl phosphate) as a UV curable flame retardant oligomer / Z. Huang, W. Shi // *Eur. Poly. J.* – 2006. – Vol. 42, № 7. – P. 1506–1515.
84. Anandakumar, S. Synthesis and thermal characterization of phosphorus containing siliconized epoxy resins / S. Anandakumar, Z. Denchev, M. Alagar // *Eur. Polym. J.* – 2006. Vol. 42, №. 10. – P. 2419–2429.

85. Wang, G.-A. The flame-retardant material – 1. Studies on thermal characteristics and flame retardance behavior of phosphorus-containing copolymer of methyl methacrylate with 2-methacryloxyethyl phenyl phosphate / G.-A. Wang, C.-C. Wang, C.-C. Chen // *Polym. Degrad. Stab.* – 2006. – Vol. 91, № 11. – P. 2683–2690.
86. Characterizations of a new flame-retardant polymer / G.-A. Wang, W.-M. Cheng, Y.-L. Tu [et al.] // *Polym. Degrad. Stab.* – 2006. – Vol. 91, № 12. – P. 3344–3353.
87. Synthesis and characterization of a novel cycloaliphatic epoxy resin starting from dicyclopentadiene / X. Zhang, Z. Zhang, X. Xia [et al.] // *Eur. Polym. J.* – 2007. – Vol. 43, № 5. – P. 2149–2154.
88. Lapienis, G. Functionalized star-shaped polymers having PEO and/or polyglycidyl arms and their properties / G. Lapienis // *Polymer.* – 2009. – Vol. 50, № 1. – P. 77–84.
89. A new intumescent flame retardant containing phosphorus and nitrogen: Preparation, thermal properties and application to UV curable coating / L. Chen, L. Song, P. Lu [et al.] // *Prog. Org. Coat.* – 2011. – Vol. 70, № 1. – P. 59–66.
90. Study of the synthesis of triphenyl phosphate at room temperature / T.-S. Jin, L.-B. Liu, J.-S. Yao [et al.] // *Chin. J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 25, № 5. – P. 595–597.
91. Synthesis and biological activity of organophosphates phenoxy derivatives derived from 2-mercapto benzoxazole / C. Jain, N. Choudhary, M. Nagar, G. Seth // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* – 2014. – Vol. 189, № 11. – P. 1699–1705.
92. One-pot synthesis of organophosphate monoesters from alcohols / L. M. Lira, D. Vasilev, R. A. Pilli, L. A. Wessjohann // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – Vol. 54, № 13. – P. 1690–1692.

93. An efficient synthesis of enol phosphates via organic base-promoted addition of phosphates to 4-oxo-enoates / X.-Yu Zhu, J.-R. Chen, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao // *Tetrahedron*. – 2012. – Vol. 68, № 30. – P. 6032–6037.
94. Synthesis of the Europium Organic Phosphate and Phosphoramidate Complexes / A. V. Zdravkov, E. L. Aleksandrova, V. A. Aseev, N. N. Khimich // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2012. – Vol. 82, № 10. – P. 1654–1658.
95. Johnson, D. W. Phosphate Esters, Thiophosphate Esters and Metal Thiophosphates as Lubricant Additives / D. W. Johnson, J. E. Hils // *Lubricants*. – 2013. – Vol. 1. – P. 132–148.
96. Okamoto, Y. Convenient synthetic route to mono- or dialkyl phosphate from inorganic phosphorus acids / Y. Okamoto, T. Kusano, S. Takamuku // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*. – 1991. – Vol. 55, № 1. – P. 195–200.
97. Ding, Y. A new synthesis of enol phosphates / Y. Ding, W. Wang, Z. Liu // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*. – 1996. – Vol. 118, № 1. – P. 113–116.
98. Synthesis of novel phosphoric esters of flavone and isoflavone by Atherton-Todd reaction / X. Chen, Y. Yu, L. Qu [et al.] // *Synth. Comm.* – 2004. – Vol. 34, № 3. – P. 493–499.
99. Sokolov, L. B. Synthesis of high molecular polyoxamides at a liquid-gas interface / L. B. Sokolov // *J. Polym. Sci.* – 1962. – Vol. 58, № 166. – P. 1253–1261.
100. The study of the vapor-liquid interfacial polycondensation of the cyclohexylphosphonic dichloride with bisphenol A / S. Iliescu, G. Ilia, A. Popa [et al.] // *Polym. Bull.* – 2001. – Vol. 47, № 2. – P. 165–174.
101. Polyphosphonates obtained by vapor-liquid interfacial polycondensation / S. Iliescu, G. Ilia, G. Dehelean, A. Popa // *Polym. Bull.* – 2002. – Vol. 48, № 6. – P. 451–456.
102. Ilia, G. A new method for the synthesis of triaryl phosphates / G. Ilia, S. Iliescu, A. Popa // *Green Chem.* – 2005. – Vol. 7, № 4. – P. 217–218.

103. The vapor-liquid polycondensation of cyclohexylphosphoric dichloride with hydroquinone / S. Iliescu, G. Ilia, A. Popa [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*. – 2003. – Vol. 178, № 8. – P. 1759–1769.
104. Synthesis of polyphosphates related to biopolymers / S. Iliescu, G. Ilia, A. Popa [et al.] // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2004. – Vol. 418, № 1. – P. 205–215.
105. Solvent and catalyst-free synthesis of polyphosphates / S. Iliescu, G. Ilia, N. Plesu [et al.] // *Green Chem.* – 2006. – Vol. 8, № 8. – P. 727–730.
106. Organic solvent-free synthesis of phosphorus-containing polymers / S. Iliescu, G. Ilia, A. Pascariu [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2007. – Vol. 79, № 11. – P. 1879–1884.
107. Sagar, A. D. Microwave-assisted synthesis of triaryl phosphates / A. D. Sagar, N. A. Shinde, B. P. Bandgar // *Org. Prep. Proc. Int.* – 2000. – Vol. 32, № 3. – P. 269–271.
108. New solvent-free organic synthesis using focused microwaves / A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin [et al.] // *Synthesis*. – 1998. – Vol. 1998, № 9. – P. 1213–1234.
109. Zwierzak, A. Phase-transfer-catalysed phosphorylation of alcohols in a two-phase system / A. Zwierzak // *Synthesis*. – 1976. – Vol. 1976, № 5. – P. 305–306.
110. Krishnakumar, V. K. Synthesis of triaryl phosphates via phase-transfer catalysis / V. K. Krishnakumar, M. M. Sharma // *Synthesis*. – 1983. – Vol. 1983, № 7. – P. 558–559.
111. Krishnakumar, V. K. Synthesis of triaryl phosphates catalyzed by polyethylene glycols in a two-phase system: phase transfer catalysis / V. K. Krishnakumar // *Synth. Comm.* – 1984. – Vol. 14, № 2. – P. 189–196.
112. Interfacial polycondensation and characterization of polyphosphates and polyphosphonates / M. Richards, B. I. Dahiyat, D. M. Arm [et al.] // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 1991. – Vol. 29, № 8. – P. 1157–1165.

113. Iliescu, S. Phase transfer catalysis in the synthesis of phosphorus-containing polymers / S. Iliescu, G. Ilia, A. Popa // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 70, № 7. – P. 951–956.
114. Kannan, P. Synthesis and spectral studies of polyamide-phosphate esters from phosphine-oxide-containing diols with aryl phosphorodichloridates and their thermal and flammability behavior / P. Kannan, Gangadhara, K. Kishore // *Polym.* – 1991. – Vol. 32, № 10. – P. 1909–1913.
115. Synthesis of Mixed Alkylphosphites and Alkylphosphates / G. Ilia, A. Popa, S. Iliescu [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* – 2003. – Vol. 178, № 7. – P. 1513–1519.
116. Synthesis of Some Mixed Dialkyl Phosphites and Their Use as Forerunners for Potential Chiral Phosphates / G. Ilia, L. Kurunczi, G. Dehelean [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* – 1999. – Vol. 147, № 1. – P. 191.
117. Synthesis of Mixed Dialkylphosphates by Phase Transfer Catalysis Method / G. Ilia, S. Iliescu, G. Dehelean [et al.] // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* – 2002. – Vol. 177, № 8-9. P. 2049–2050.
118. Phase Transfer Catalysis in Phosphorus Chemistry / G. Ilia, L. Macarie, E. Bálint, G. Keglevich // *Catal. Rev.* – 2011. – Vol. 53, № 2. – P. 152–198.
119. Synthesis of triphenyl phosphate and benzyl benzoate with phase-transfer catalysis in heterogeneous liquid-liquid reaction system / S. Asai, H. Nakamura, M. Tanabe, K. Sakamoto // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1994. – Vol. 33, № 7. – P. 1687–1691.
120. Armstrong, K.M. Catalytic Synthesis of Triaryl Phosphates from White Phosphorus / K.M. Armstrong, P. Kilian // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 13. – P. 2138–2147.
121. Chlorine Free Synthesis Of Organophosphorus Compounds Based On The Functionalization Of White Phosphorus (P<sub>4</sub>) / R. R. Abdreimova, D. N. Akbayeva, G. S. Polimbetova, A.-M. Caminade // *Phosphorus, Sulfur and Silicon.* – 2000. – Vol. 156, № 1. – P. 239–254.

122. Electrochemical Synthesis of Organophosphorus Compounds on the Base of Elemental Phosphorus / A. P. Tomilov, R. I. Martynov, V. V Turygin [et al.] // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 1999. – Vol. 147, № 1. – P. 1.
123. Budnikova, Yu. H. Electrosynthesis from White Phosphorus in Alcohol-Water Solutions / Yu. H. Budnikova, Yu. M. Kargin, O. G. Sinyashin // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 1999. – Vol. 147, № 1. – P. 51.
124. Electrochemical synthesis of organophosphorus compounds with P–O, P–N and P–C bonds from white phosphorus / Yu. M. Kargin, Yu. H. Budnikova, B. I. Martynov [et al.] // J. Elec. Chem. – 2001. – Vol. 507, № 1-2. – P. 157–169.
125. Budnikova, Yu. H. Electrocatalytic eco-efficient functionalization of white phosphorus / Yu. H. Budnikova, D. G. Yakhvarov, O. G. Sinyashin // J. Org. Metal. Chem. – 2005. – Vol. 690. – P. 2416–2425.
126. Mortimer, F. S. Vibrational assignment and rotational isomerism in some simple organic phosphates / F. S. Mortimer // Spectrochim. Acta. – 1957. – Vol. 9, № 4. – P. 270–281.
127. Reva, I. Conformational properties of trimethyl phosphate monomer / I. Reva, A. Simao, R. Fausto // Chem. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 406, № 1-3. – P. 126–136.
128. Raevskii, O. A. Investigation of rotational isomerism of methyl phosphorodichloridate / O. A. Raevskii, R. R. Shagidullin, L. E. Petrova // Russ. Chem. Bull. – 1971. – Vol. 20, № 7. – P. 1331–1333.
129. Raevskii, O. A. Conformational analysis in a series of dichlorides of substituted phenylphosphoric acidsmethylphosphinic acid / O. A. Raevskii, F. G. Khalitov, M. A. Pudovik // Russ. Chem. Bull. – 1971. – Vol. 20, № 10. – P. 2058–2062.
130. Raevskii, O. A. Conformation of some esters of methylphosphinic acid / O. A. Raevskii, F. G. Khalitov // Russ. Chem. Bull. – 1971. – Vol. 20, № 11. – P. 2468–2470.

131. Rudbeck, M. Basis Set Dependence of Phosphate Frequencies in Density Functional Theory Calculations / M. Rudbeck // *Int. J. Quantum Chem.* – 2012. – Vol. 112. – P. 2435–2439.
132. Maryasin, B. Theoretical studies of <sup>31</sup>P NMR spectral properties of phosphanes and related compounds in solution / B. Maryasin, H. Zipse // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13, № 11. – P. 5150–5158.
133. Vibrational Properties of the Phosphate Group Investigated by Molecular Dynamics and Density Functional Theory / V. Andrushchenko, L. Benda, O. Pav [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – Vol. 119, № 33. – P. 10682–10692.
134. Милуков, В. А. Органическая химия элементарного фосфора / В. А. Милуков, Ю. Г. Будникова, О. Г. Синяшин // *Усп. Хим.* – Т. 74, № 9. – С. 859–885.
135. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия / А. Смит. – М. : Мир, 1982. – 328 с.
136. RM1: A reparametrization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I / G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M. Simas, J.J. Stewart // *J. Comput. Chem.* – 2006. – Vol. 26, № 10. – P. 1101–1111.
137. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations / M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind [et al.] // *Comput. Phys. Commun.* – 2010. – Vol. 181, № 9. – P. 1477–1489.
138. Merrick, J. P. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factor / J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111, № 45. – P. 11683–11700.
139. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz // *Comput. Chem.* – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347–1363.
140. The Dalton quantum chemistry program system / K. Aidas, C. Angeli, K. L. Bak [et al.] // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2014. – Vol. 4, № 3. – P. 269–284.

141. Miertuš, S. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of ab initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects / S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi // *Chem. Phys.* – 1981. – Vol. 55, № 1. – P. 117–29.
142. Marenich, A. V. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions / A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113, № 18. – P. 6378–6396.
143. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2012. – Vol. 2, № 1. – P. 73–78.
144. Katritzky, A. R. The electric dipole moments of a series of 4-substituted pyridines and pyridine 1-Oxides / A. R. Katritzky, E. W. Randall, L. S. Sutton // *J. Chem. Soc.* – 1957. – № 4. – P. 1769–1775.
145. Katritzky, A. R. The preparation of some substituted pyridine 1-Oxides / A. R. Katritzky // *J. Chem. Soc.* – 1959. – № 12. – P. 3680–3683.
146. Ochiai, E. Recent Japanese work on the chemistry of pyridine 1-oxide and related compounds. / E. Ochiai // *J. Org. Chem.* – 1953. – Vol. 18, № 5. – P. 534–551.
147. Хлорангидрид дифенилфосфорной кислоты / А. Г. Фадеичева, Л. Г. Руденко, Т. Н. Скуратовская // *Методы получения химических реактивов и препаратов* / [под ред. Л.Б. Демушкина]. – М. : Химия, 1969. – № 18. – 240 с.
148. Рудаков, Е. С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах / Е. С. Рудаков. – К. : Наук. Думка, 1985. – 248 с.
149. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, З. Форд. – М. : Изд-во МГУ, 1969. – 439 с.
150. Орлова, Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е. Ю. Орлова. – М. : ОБОРОНГИЗ, 1960. – 399 с.

151. Шмид, Р. Неформальная кинетика / Р. Шмид, В.Н. Сапунов. – М. : Мир, 1985. – 263 с.
152. Bellamy L. New Data on the IR Spectra of Complex Molecules / L. Bellamy. – М. : Mir, 1971 – 138 p.
153. Linton, E. R. The Dipole Moments of Amine Oxides / E. R. Linton // J. Amer. Chem. Soc. – 1940. – Vol. 62, № 8. – P. 1945–1948.
154. Titov, E. V. Molecular spectra and structure of acylammonium salts / E. V. Titov, V. I. Rybachenko, K. Ju. Chotiy // J. Molec. Struct. – 1990. – Vol. 238. – P. 289–305.
155. Гордон, Дж. Органическая химия растворов электролитов / Дж. Гордон. – М. : Мир, 1979. – 712 с.
156. Ernzerhof, M. Hybrid methods: Combining density functional and wavefunction theory / M. Ernzerhof // Density Functionals: Theory and Applications / [ed. D. Joubert]. – Berlin : Springer, 1998. – Chapter 3. – P. 60–90.
157. Adamo, C. From Classical Density Functionals to Adiabatic Connection Methods. The State of the Art // C. Adamo, A. di Matteo, V. Barone // Adv. Quant. Chem. – 1999. – Vol. 36. – P. 45–75.
158. Ab Initio Molecular Orbital Theory / W. J. Hehre, L. Radom, P. R. Schleyer, J. A. Pople. – NY : John Wiley, 1986. – 548 p.
159. Electronic structure and  $^{31}\text{P}$  NMR chemical shift of substituted triaryl, diaryl methyl and dimethyl aryl phosphates – a semi-empirical molecular orbital approach / J. F. Cаjaiba Da Silva, M. S. Pedrosa, H. T. Nakayama, C. Costa Neto // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 1997. – Vol. 131, № 1. – P. 97–105.
160. Pedrosa, M. S. Ab-initio calculations of  $^{31}\text{P}$  NMR chemical shifts of substituted aryl dialkyl phosphates / M. S. Pedrosa, J. F. Cаjaiba Da Silva // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 2001. – Vol. 170, № 1. – P. 233–246.
161. Беляков, П. А. Моделирование спектров ЯМР и отнесение сигналов с помощью расчетов методом DFT/GIAO в режиме реального времени /

П. А. Беляков, В. П. Анаников // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. – 2011. – № 5. – С. 765–771.

162. Kutzelnigg, W. The IGLO-Method: Ab-initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities / W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler // NMR Basic Principles and Progress / [ed. P. Diehl]. – Berlin : Springer, – 1991. – Vol. 23. – Chapter 3. – P. 165–262.

**СПИСОК АВТОРСЬКИХ ПУБЛІКАЦІЙ**

(в тексті відмічені буквою «А», наприклад [А1] і т.п.)

- A1. Кинетика взаимодействия дифенилхлорфосфата с 4-нитрофенолятионом в условиях инверсионного межфазного катализа / В. Н. Анищенко, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Журн. теорет. и эксперим. химии. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 159–162.
- A2. Применение инверсионного трансфазного катализа для реакций фосфорилирования фенолов / В. Н. Анищенко, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Научные труды Донецкого Национального Технического Университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 23, № 2. – С. 97–104.
- A3. Расчет ИК спектров арил(алкил) хлорфосфатов в приближении DFT / В. Н. Анищенко, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Научные труды Донецкого Национального Технического Университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 21, № 1. – С. 92–97.
- A4. DFT calculation and assignment of vibrational spectra of aryl and alkyl chlorophosphates / V. N. Anishchenko, V. I. Rybachenko, K. Yu. Chotiy, A. N. Redko // Cent. Eur. J. Chem. – 2014. – Т. 12, № 2. – P. 153–163.
- A5. Изучение реакции фосфорилирования фенолов в условиях инверсионного трансфазного катализа / В. Н. Анищенко, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Научные труды Донецкого Национального Технического Университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 21, № 2. – С. 90–96.