

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ  
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: МОДЕЛИРОВАНИЕ  
МЕХАНИЗМА, РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ  
И ПАРАМЕТРОВ ЯМР**

**Л. И. Савостина<sup>1</sup>, Р. М. Аминова<sup>2</sup>**

*1. Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского*

*2. Казанский (Приволжский) федеральный университет*

Современные возможности компьютерного моделирования позволяют теоретическими методами находить структуры интермедиатов и переходных состояний химических реакций с участием сложных фосфорсодержащих соединений. В тех случаях, когда молекулы растворителя участвуют в качестве реагентов в химической реакции с молекулами растворенного вещества, актуальным становится также изучение межмолекулярных взаимодействий и их влияния на спектры ЯМР растворенного вещества. Такая ситуация имеет место в реакции взаимодействия молекулы  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$  с двумя молекулами хлораля, которые присутствуют в растворе в качестве растворителя. Результаты проведенного нами компьютерного моделирования с использованием методов функционала плотности DFT показали, что механизм реакции тримолекулярного взаимодействия одной молекулы  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$  с двумя молекулами хлораля – концертный, который приводит к образованию устойчивых циклических пятичленных фосфоранов со связью P-C (I). Экспериментально ранее была установлена высокая степень стереоселективности таких пятичленных фосфоранов [Коновалова И.В., Бурнаева Л.А., Миронов В.Ф. и др. // Изв. АН СССР, Сер. Хим. 1990. №12. С. 2876]. Однако расчеты структуры *цис*- и *транс*-изомеров продукта реакции показали, что энергии изомеров лишь незначительно отличаются друг от друга. Нами были проведены расчеты структуры молекулярных кластеров продукта (I) с дополнительными молекулами растворителя (хлораля). Анализ результатов вычислений разности химических сдвигов протонов в группах РСН и РОСН в различных изомерах и сравнение с экспериментальными данными ЯМР позволили установить наиболее предпочтительные конфигурации изучаемых фосфоранов.

Работа поддержана грантом НШ-6267.2010.2.