

УДК 547.241

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ФОСФОНАЦЕТАТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

**Г.Г.ИБРАГИМОВА^{*}, В.М.ИСМАИЛОВ^{*}, И.А.МАМЕДОВ,
Н.Д.САДЫХОВА^{*}, Н.Н.ЮСУБОВ¹, В.В.МОСКВА^{**}**
^{}Бакинский Государственный Университет,
^{**}Московский Химико-Технологический Университет
niftali-yusubov@rambler.ru*

Методом ЯМР ¹H и ¹³C изучены конформации триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты и его амида. Выявлено, что в силу малых величин барьеров вращения вокруг P–C связи конформеры фосфонацетата легко переходят друг в друга, тогда как для его амида характерно наличие стабильных гош- и транс изомеров. Показана возможность протонизации фосфонацетата по двум возможным центрам: по карбонильному и фосфорному кислороду. Предложен новый подход координации фосфонацетата с ZnCl₂. Установлено, что триэтиловый эфир фосфонуксусной кислоты образует молекулярные соединения с пиридином, гидразин гидрохлоридом и с оксимом 1,4-диэтокси-2-этанолбензолом. Предложены механизмы образования молекулярных соединений.

Ключевые слова: конформация, триэтиловый эфир фосфонуксусной кислоты, амид фосфонацетата, пиридин, гидразин гидрохлорид, оксим

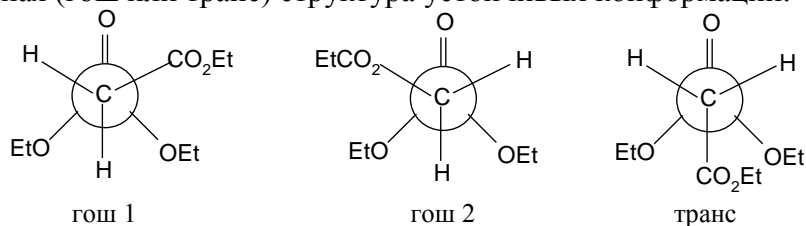
При интерпретации физических свойств молекул важен способ описания их конформаций. Любое вещество может быть представлен набором молекул, характеризующихся углом внутреннего вращения τ , непрерывно меняющимся в интервале 0-360°. Однако, можно считать, что устойчивыми являются только конформеры, соответствующие минимумам энергии, т.е. молекулы вещества находящихся в нескольких дискретных взаимно превращающихся конформациях, характеризующихся торсионными углами. Безусловно, заселенность каждой конформации, выраженная в мольных долях определяется разностью свободных энергий конформеров.

Для изучения внутреннего вращения и поворотной изомерии широко используют метод ядерного магнитного резонанса. Следует учесть, что этот метод даёт эффект в случае, когда конформеры с очень большими (в шкале времени конформационных переходов) временами жизни. Метод ЯМР имеет неоспоримые преимущества, связанные с возможностью

получения различных конформационно зависимых параметров – химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия [1, 2].

Фосфонацетаты и их производные являются удобными объектами для изучения их строения и конформационной особенности методом ЯМР [3, 4].

Связь P–C (sp^3) по условиям симметрии образующихся её атомов должна иметь трехкратный барьер вращения и для неё предполагается шахматная (гош или транс) структура устойчивых конформаций.



В результате малых величин барьеров внутреннего вращения вокруг связи P–C (sp^3) все возможные конформеры легко переходят друг в друга, вследствие чего в ПМР спектре водороды метиленового звена являются эквивалентными и расщепляясь атомом фосфора дает дублет с $J_{HP} = 22.06$ Гц (рис.1).

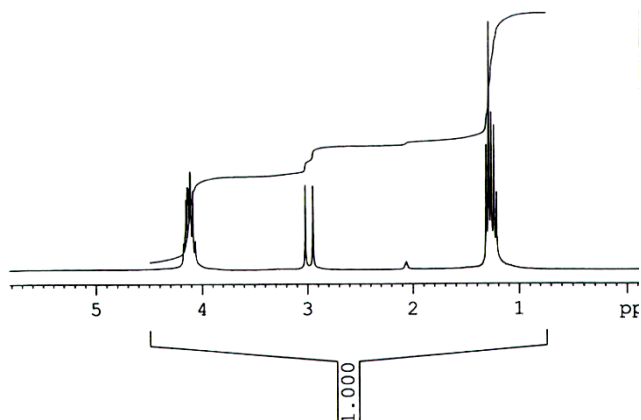
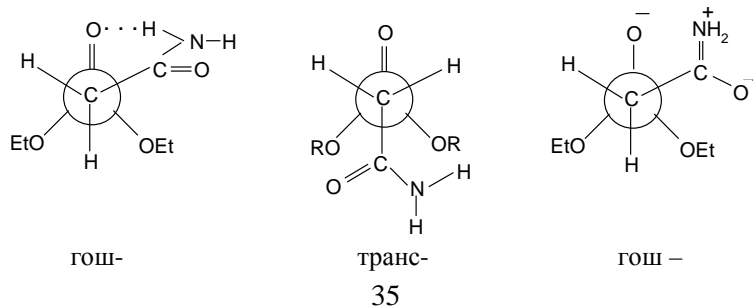
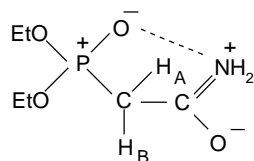


Рис.1. Спектр ПМР триэтилового эфира фосфоновкислоты.

Для амидов фосфонацетатов в силу специфических причин (образование водородной связи или проявление +M-эффекта) обнаружено равновесие двух не заслоненных поворотных изомеров: гош и транс примерно 75:25% .





В ЯМР спектре метиленовая группа при фосфоре проявляется в виде дублет дублетов с разной интенсивностью (рис. 2). В первом случае показана стабилизация системы за счет водородной связи, а во втором случае (+M эффект, гош- конформация) стабилизация достигнута за счет электростатического взаимодействия.

Было изучено положение и характер химических сдвигов резонансных сигналов метиленовой группы фосфонацетата при различных концентрациях соляной кислоты.

В спектре ПМР триэтилфосфонацетата, при наличии следов соляной кислоты, наблюдаются появления различных сигналов в области 5.2 и 6.6 м.д. отнесенные к ОН-группе и связанной воды. Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты смещает эти сигналы в довольно слабое поле с δ 7.2 и 9.5 м.д.

Сигнал, характеризующий метиленовую группу (рис. 3), проявляется в области 2.84 и 2.86 м.д. в виде двух дублетов разной интенсивности, что подтверждает наличие в смеси двух изомеров разной концентрации.

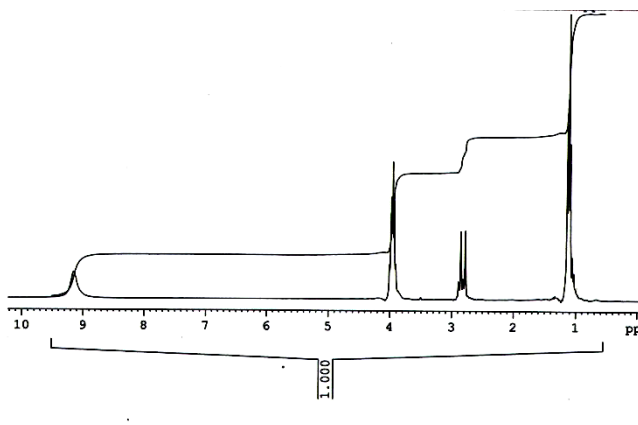
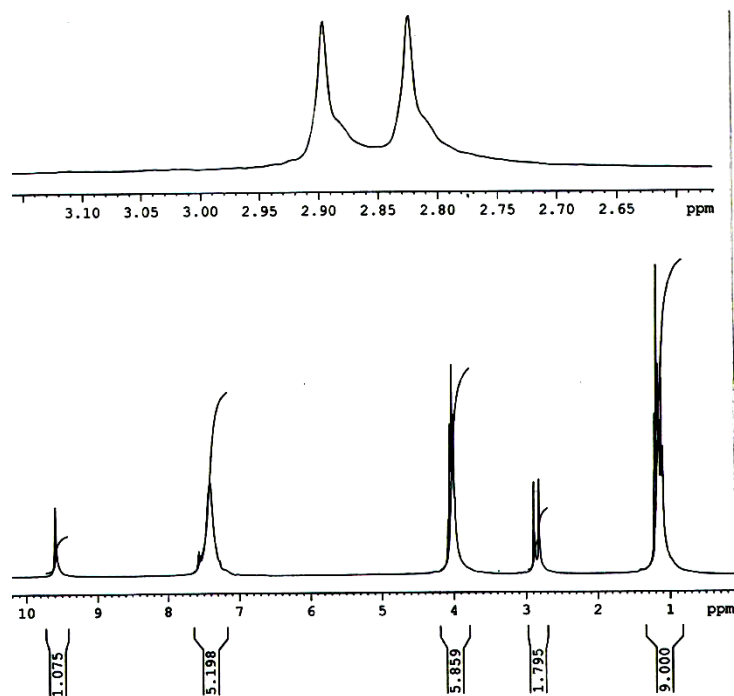
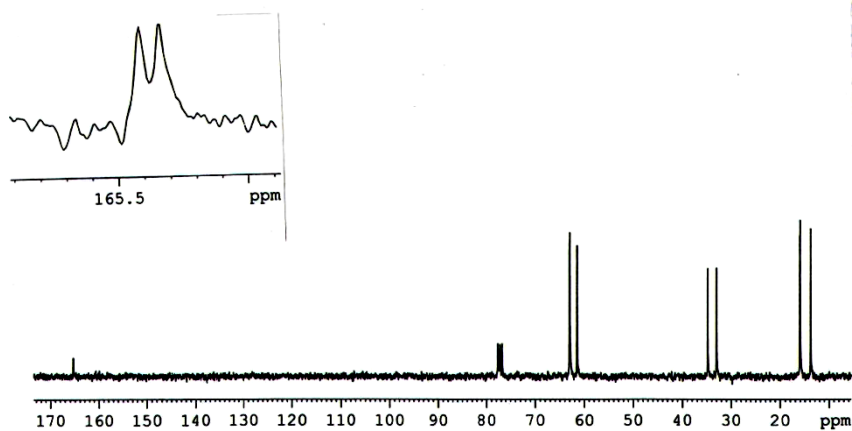


Рис. 2. Спектр ПМР амида диэтилового эфира фосфонукусной кислоты.

Сигнал, характеризующий метиленовую группу (рис. 3), проявляется в области 2.84 и 2.86 м.д. в виде двух дублетов разной интенсивности, что подтверждает наличие в смеси двух изомеров разной концентрации. Помимо этого, эти размытые сигналы отнесенные к ОН- группе и связанной воды смещаются в довольно слабое поле с δ 7.2 и 9.5 м.д.



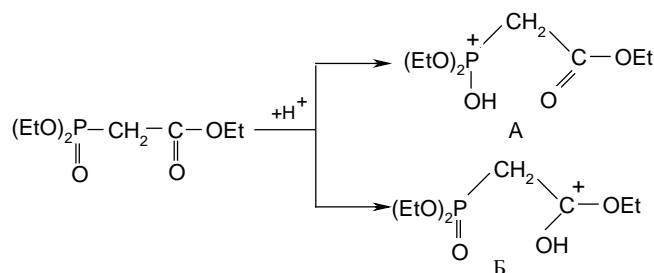
а)



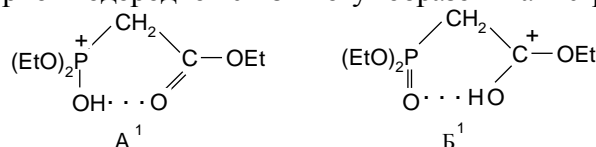
б)

Рис.3. Спектр ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) протонизированного триэтилфосфоната.

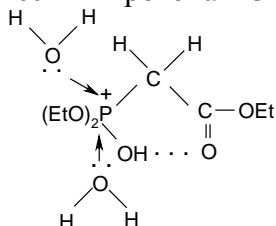
В спектре ЯМР C^{13} резонансный сигнал карбонильного углерода проявляется в виде дублета при 165.5 и 165 м.д. Такой факт очень легко объясняется в рамках теории молекулярных комплексов, так как координация протона с фосфорильной или карбонильным кислородом даст два неэквивалентных соединения А и Б и должна вызывать дезэкранирование протонов метиленового звена при фосфоре.



С другой стороны, протонизированные соединения А и Б за счет внутримолекулярной водородной связи могут образовывать структуры А¹ и Б¹



Анализ спектров ЯМР ¹Н и ¹³С триэтилфосфонацетата снятых в хлороформе в присутствии соляной кислоты дает предпочтение структурам А и А¹, так как наблюдается значительный сдвиг протонов этоксигрупп при фосфоре в слабое поле. Такие заряженные частицы А и А¹ способны координировать с одним или несколькими молекулами воды. Именно интенсивный резонансный сигнал в области 7.2 м.д. следует отнести протонам координированной молекуле воды, а синглет в области 9.5 м.д. следует отнести к протонам ОН группы в соединении.

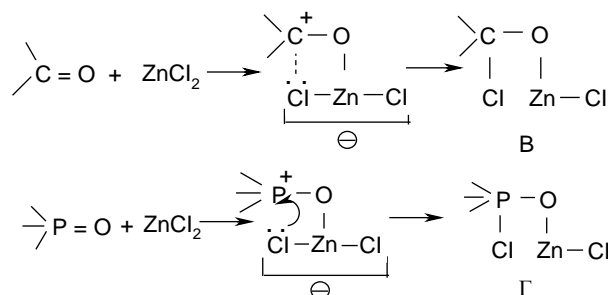


Также изучено влияние кислот Льюиса (в частности, ZnCl₂) на химические сдвиги протонов триэтилфосфонацетата.

Безусловно, ZnCl₂ может образовать два типа молекулярных комплексов с триэтил-фосфонацетатом с карбонильным и фосфорильным кислорода. Если представить себе образование классического комплексов типов C = O : ZnCl₂ и P = O : ZnCl₂, то можно ожидать, что водороды метиленовых звеньев P-CH₂ и P - OCH₂ будут сильно дезэкранированы так как при таком представлении комплексов положительный заряд на атомах Р и С будут увеличены, и тогда сигналы протонов Р - CH₂ и Р - OCH₂ будут сдвинуты в более слабое поле. Однако, анализ ЯМР Н и ¹³С спектров комплекса триэтилфосфонацетата с ZnCl₂ показывает обратный эффект, т.е. сигналы указанных протонов значительно смещены в более сильное поле, а это дает нам основание предположить другой тип комплекса с участием фосфонацетатов с ZnCl₂.

Можно предположить, что молекула фосфонацетата связывается с ZnCl₂ таким образом, что атомы кислорода при фосфоре или углероде, на

которых имеется частичный отрицательный заряд связывается с атомом Zn, при этом увеличивается доля заряда на карбонильном углероде или на фосфоре и эти центры связывают отрицательно заряженный хлор давая комплексы типа В и Г:

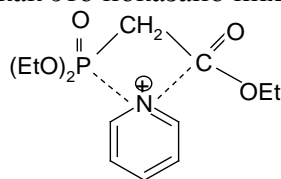


Предположение о таком специфическом взаимодействии фосфонацетата с ZnCl_2 подтверждается результатами ЯМР ^1H и ^{13}C .

В спектре ЯМР ^1H аддукта с ZnCl_2 , снятого на дейтерированном хлороформе приведены показатели резонансных сигналов протонов: 2.45 м.д. (2H, P-CH₂); 3.5-3.7 м.д. (6H, 3OCH₂); 0.5-0.9 м.д. (9H, 3CH₃). Как видно из приведенных данных, все сигналы протонов в указанном комплексе сильно смещены в сильное поле (см. рис.1).

С целью изучения влияния соединений основного характера на конформационные характеристики и на химические сдвиги протонов изучены комплексы фосфонацетата с пиридином и гидразин гидрохлоридом.

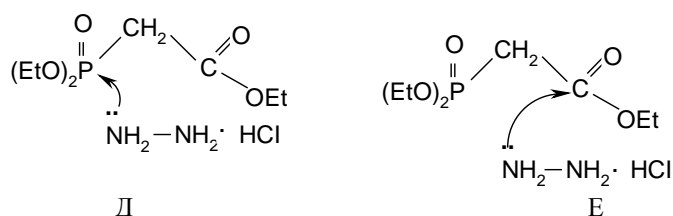
Противоположность кислой среде разбавление триэтилфосфонацетата пиридином мало сказывается на конформационные особенности и химические сдвиги протонов метиленовой и алкильных групп, что, видимо, обусловлено образованием неустойчивого молекулярного соединения между триэтилфосфонацетатом и пиридином. Видимо, в комплексе пиридин – триэтилфосфонацетат молекуле пиридина ориентирована таким образом, что одновременно связывается с атомом фосфора и карбонильным углеродом как это показано ниже:



Такое расположение должно приводить вследствие характера анизотропии магнитной восприимчивости пиридина преимущественно к сдвигам в слабое поле, что и наблюдалось в экспериментах (химический сдвиг протонов метиленового звена при фосфоре смещены от 2.9 до 3.1 м.д.).

При проведении аналогичных исследований с гидразин гидрохлоридом обнаружено изменение конформационной особенности фосфонацетата. Сигналы метиленового звена при фосфоре в виде двух дублетов разной интенсивности (рис. 4) говорит в пользу наличия в смеси двух изомеров (или конформеров), хотя возможно, что число конформационных и стереохимии-

ческих возможностей в этой системе будет слишком велико, однако, две из них составляют основу данного молекулярного соединения. Нельзя исключить, конечно, возможность образования двух комплексных соединений на основе взаимодействия фосфонацетата с гидразин гидрохлоридом по двум возможным центрам: по фосфорильному и карбонильному центрам с образованием соответствующих комплексов Д и Е:



Безусловно, в комплексах Д и Е свободное вращение вокруг связи Р–С будет ограничено, что приведет к заторможенным конформерам, каждому из которых присущи свои сигналы.

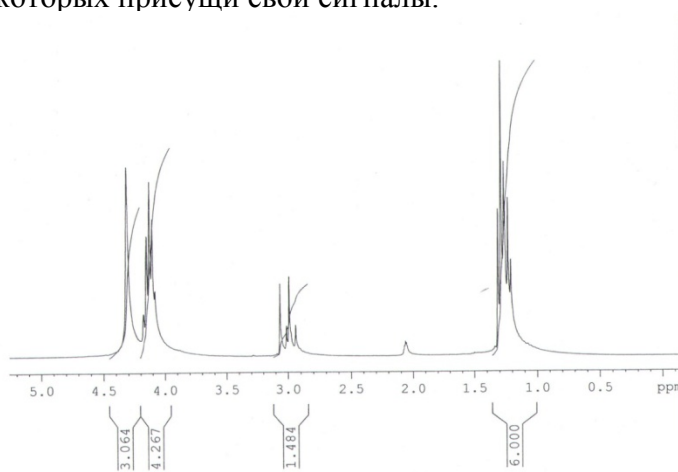


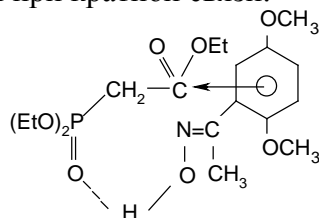
Рис.4. Спектр ПМР молекулярного соединения триэтилфосфонацетата с гидразин гидрохлоридом.

Особо следует отметить факт образования стеклообразных монокристаллов оксима 1,4-диметоксиетаноилбензола в эквимолекулярном количестве триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты. Установлено, что оксим образует с фосфонацетатом молекулярное соединение с участием гидроксильной группы оксима и фосфорильной группы фосфонацетата. Стабилизация данного молекулярного соединения обеспечивается и за счет взаимодействия фенильного радикала со сложно-эфирным фрагментом.

Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C полностью подтверждает образование молекулярного соединения оксима с триэтилфосфонацетатом. В ПМР спектре полученного молекулярного соединения полностью отсутствует сигнал гидроксильного протона исходного оксима в области 9.8 м.д. Появляется уширенный синглет с δ 6.4 м.д. Имеются существенные смещения сигналов всех составляющих данного молекулярного соединения в

ЯМР ^1H и ^{13}C спектрах. Эти сдвиги, видимо, обусловлены с одной стороны, анизотропией магнитной восприимчивости ароматического ядра оксима, с другой стороны, образованием довольно стабильного молекулярного комплекса между оксимом и триэтилфосфонацетатом. Допускается, что фосфорильная группа связывается с молекулой оксима таким образом, что атом азота координирует с фосфором, на котором имеется положительный заряд, а гидроксильный водород с кислородом фосфорильной группы, образуя, таким образом, 5-ти членный гетероцикл. Другой положительный центр – карбонильный углерод располагается около области высокой π - электроннои плотности ароматического ядра.

Поэтому, если сравнить ПМР спектры чистого триэтилфосфонацетата и его соединения с оксимом можно видеть, что резонансный сигнал метиленовой группы комплекса претерпевает значительно больший сдвиг в слабое поле (2.95 м.д.), чем в исходном фосфонате (2.75 м.д.). Наблюдаются значительные сдвиги метоксигруппы в бензольном ядре и метильной группы при кратной связи.



При длительном хранении, комплекс оксима 1,4- диметоксиацетилбензола с триэтилфосфонацетатом претерпевает обратный процесс с образованием монокристаллов оксима только E- формы.

Экспериментально установлено, что указанный оксим не образует комплекса со сложными эфирами. Это также является подтверждением факта образования молекулярного соединения оксима с фосфонацетатом с участием фосфорильной группы.

В заключении следует отметить, что в настоящее время необходимо исследование широкого круга фосфорорганических соединений в различных растворителях, обладающими кислыми и основанными свойствами методом ЯМР. Вероятно, что измерения в различных растворителях могут дать информацию об относительных расстояниях в молекулах от протонов до полярных групп, а также о возможности существующих конформаций.

ЯМР спектры соединений сняты на спектрометре Bruker 300A (300 и 75 МГц) относительно ТМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ишмаева Э.А. Конформации фосфорорганических соединений / В сб. Конформационный анализ элементоорганических соединений. М.: Наука, 1983, с. 86-109.
2. Кузнецова М.В. Конформационные превращения фосфорных производных ацеталей // ЖОХ, 2013, т. 83 (145), вып. 5, с. 886-887.
3. Ишмаева Э.А. Конформационный анализ 1,3,2-диоксафосфолан-2-ил и 4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфол-2-ил-2,2,2-трифторацетатов // ЖОХ. 2012, т. 82 (144), в. 11, с. 1785-1788.

FOSFONASETAT VƏ ONUN TÖRƏMƏLƏRİNİN KONFORMASIYA XASSƏLƏRİ

H.H.İBRAHİMOVA*, B.M.İSMAYILOV*, İ.A.MƏMMƏDOV,
N.D.SADIXOVA*, N.N.YUSUBOV*, B.B.MOSKVA**

XÜLASƏ

Fosforsirkə turşusunun trietil efirinin və onun amidinin konformasiyaları ^1H və ^{13}C NMR metodu tədqiq olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, P–C rabitəsinin ətrafında kiçik həcmli qular olduqda fosfonasetatın konformerləri birində digərinə asanlıqla keçdiyi halda, onun amidi üçün qoş- və trans izomerlərin mövcudluğu seçiyəvidir.

Fosforsirkə turşusunun trietil efirinin piridinlə, hidrazin hidroxloridlə və 1,4- dietoksi-2-etanoilbenzolun oksimi ilə molekulyar birləşmə əmələ gətirməsi göstərilmişdir.

Fosfonasetatın protonlaşmasının iki mərkəz üzrə - karbonil qrupunda olan və fosfor atomuna birləşən oksigen atomu üzrə getməsinin mümkünlüyü göstərilmişdir. Fosfonasetatın ZnCl_2 ilə əmələ gətirdiyi koordinasiyaya yeni yanaşma təklif olunmuşdur.

Açar sözlər: konformasiya, fosfon sirkə turşusunun trietil efiri, fosfonasetatın amidi, piridin, hidrazin hidroxlorid, oksim

CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF PHOSPHON ACETATATES AND THEIR DERIVATIVES

G.G.IBRAHIMOV, B.M.İSMAYILOV, İ.A.MAMMADOV, N.D.SADIKHOVA,
N.N.YUSUBOV, B.B.MOSKVA

SUMMARY

Conformation of triethyl ester of phosphon acetic acid and its amide has been studied by NMR ^1H and ^{13}C spectroscopy. It has been revealed that phosphon acetate conformers easily transform to each other owing to small value of the rotation barrier around P–C bond, whereas the presence of stable gauche- and trans isomers is typical for its amide.

The possibility of phosphon acetate protonation in two directions: on carbonyl and phosphorous oxygen was shown. The new way of phosphon acetate coordination with ZnCl_2 has been suggested.

It has been shown that triethyl ester of phosphon acetic acid interacts with pyridine, hydrazin chloride and 1,4-diethoxy-2- ethanoil benzene oxime to produce the associated compounds.

Key words: conformation, triethyl ester of phosphon acetic acid, phosphon acetatesamide, pyridine, hydrazine chloride, oxime

Поступила в редакцию: 03.05.2014 г.

Подписано к печати: 11.06.2014 г.