

KİMYA

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ
4-(1-МЕТИЛ-1-ДИМЕТОКСИФОСФОРИЛЭТИЛ)ФЕНОЛА
С ЭТИЛАЦЕТАТОМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ТИПАА.М.МАГЕРРАМОВ, М.Р.БАЙРАМОВ, И.А.АЛИЕВ, Г.М.БАЙРАМОВА,
М.А.АГАЕВА, М.А.ДЖАВАДОВ, И.Г.МАМЕДОВ*Бакинский Государственный Университет*
rektor @ bsu,az

При разделении продуктов гомолитического фосфорилирования 4-изопропенилфенола диметилфосфитом методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагели впервые обнаружено образование устойчивого комплексного соединения донорно-акцепторного типа между 4-(1-метил-1-диметоксифосфорилэтил) фенолом и этилацетатом, использованным в качестве элюента.

ЯМР-спектроскопией, а также двумерными спектрами COSY установлено, что комплексобразование происходит вследствие координации между карбонильной группой молекулы этилацетата и свободной d-орбитали атома фосфора. Проведенные всесторонние термические исследования показали, что указанный комплекс устойчив до 170°C.

Как известно, фосфорсодержащие органические соединения находят разнообразное применение при получении огнестойких материалов, стабилизаторов высокополимеров, лигандов при создании новых катализаторов и др. [1-4].

Одним из известных методов введения атома фосфора в структуру ненасыщенного соединения (с двойной или тройной связью) является реакция гомолитического присоединения к нему диалкилфосфита [5].

В работах [6, 7] нами было показано, что используя в качестве субстрата алкенилзамещенный фенол, можно легко осуществить реакцию гомолитического присоединения диалкилфосфита к его кратной связи, не затрагивая при этом фенольного гидроксильного с образованием фенольного фосфоната преимущественно по правилу Марковникова, вопреки имеющимся в этой области сведениям, указывающих на образование продукта фосфорилирования алкенов в основном против правила Марковникова. Эта реакция достаточно эффективно протекает в присутствии свободно-радикальных инициаторов и немного медленнее термически или под действием УФ-облучения.

Интересный факт был обнаружен нами при разделении продуктов фос-

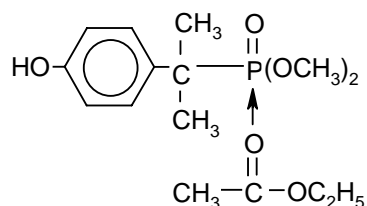
форилирования 4-изопропенилфенола диметилфосфитом методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагели при использовании в качестве элюента этилацетата (в смеси с гексаном в соотношении 1:5 об.).

В условиях разделения, как показали последующие спектральные исследования, происходит образование комплексного соединения. И несмотря на то, что образцы целевых соединений, полученные после фракционирования, подвергались тщательной очистке путем испарения элюента в роторном испарителе и последующим вакуумированием, тем не менее, в спектрах ^1H и ^{13}C -ЯМР были обнаружены сигналы, не характерные целевому фосфорсодержащему производному 4-изопропенилфенола, а характерные этилацетату.

Так, в ^1H -спектре обнаружены (м.д.): 1,15-триплет ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,99-синглет ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$), 4,05-квадруплет ($\text{O}-\text{CH}_2-$).

В ^{13}C -спектре: 13,773 (метильная группа), 28,961 (метильная группа при карбонильном фрагменте), 59,892 (метильная группа, находящаяся рядом с атомом кислорода), 172,466 (сигналы ядра углеродного атома карбонильной группы).

Полученные данные указывают на образование достаточно устойчивого комплекса между целевым фосфорсодержащим соединением и элюентом (этилацетатом), образование которого, очевидно, происходит за счет координации карбонильного кислорода молекулы этилацетата (элюента) и свободной d-орбитали атома фосфора:



Отдельными опытами было подтверждено, что образование комплексного соединения происходит достаточно быстро, даже при комнатной температуре при их смешивании и температура и время практически не играют существенной роли.

Образование комплекса можно обнаружить и визуально (происходит изменение окраски в розовый цвет).

Образование комплексного соединения донорно-акцепторного типа также подтверждается и двумерными (COSY) ЯМР-спектрами. Наличие в спектре COSY СВ-диагональных и AD-пересекающихся пиков, характерных этилацетату, указывает на наличие спин-спинового взаимодействия между метильной и соседней с ней метиленовой группами.

Эти результаты, а также обнаруженные в ^1H ЯМР-спектре характерные сигналы и после двухчасового вакуумирования (при температуре 50°C и остаточном давлении 0,5мм рт.ст.) показывают, что, образующееся в результате донорно-акцепторного взаимодействия, комплексное соединение является устойчивым в интервале $100-150^\circ\text{C}$ и разрушается при температурах выше 170°C .

Характерные для комплекса сигналы обнаружены и у образцов, подвергнутых вакуумированию при температуре 150-160⁰С в течение 0,5 часа. Лишь дальнейшее нагревание (до 170⁰С) приводит к его полному разложению.

Очевидно, в подобные реакции комплексообразования с фенольным фосфонатом могут быть вовлечены и другие карбонилсодержащие соединения.

Таким образом, результаты проведенных исследований могут служить предпосылкой для получения новых комплексных соединений донорно-акцепторного типа, содержащих в своих структурах одновременно фосфор, фенольный гидроксил и сложноэфирную группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат 6740732 США. Фосфорсодержащие сшивающие агенты и огнестойкие фосфорсодержащие эпоксидные смолы и композиции на их основе. МПК⁷ С 086-65/08, 2004// РЖХ 2005, 05.04 – 19С414П.
2. Marosi György, Keglevich György. Фосфорилированные и фосфинированные гидроксифенолы как компоненты, повышающие огнестойкость. Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem, - 2002, 177, №8-9, 1993// РЖХ 2004, 04.15 – 19Ж328.
3. Пат 6630604 США. Лиганды фосфора на полимерной подложке для катализа. МПК⁷ С07 F 9/02, 2003// РЖХ, 2005, 05.15 – 19Н.143П.
4. Заявка 10159015 Германия. Лиганды, применяемые в каталитических процессах. МПК⁷ G07F 15/00, 2003// РЖХ, 2005, 05.15 – 19Н.14П
5. Коновалова И.П., Бураева Л.А. Реакция Пудовика. Казань, Изд. Казанского Государственного Университета, 1991, 144с.
6. Магеррамов А.М., Байрамова Г.М., Мамедов И.Г. Исследование реакции гомолитического фосфорилирования 4-изопропенилфенола диметилфосфитом. // Kimya problemləri jurnalı, 2005, №2, с.131-134.
7. Магеррамов А.М., Байрамова Г.М., Мамедов И.Г. Исследование гомолитического фосфорилирования диметилфосфитом этилового эфира п-изопропенилфенола. // BDU xəbərləri, 2005, №2, с.55-58.

4-(1-METİL-1-DİMETOKSİFOSFORİLETİL)FENOLUN ETİLASETATLA KOMPLEKS ƏMƏLƏ GƏTİRMƏSİ

A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.R.BAYRAMOV, İ.Ə.ƏLİYEV, G.M.BAYRAMOVA,
M.A.AĞAYEVA, M.Ə.CAVADOV, İ.Q.MƏMMƏDOV

XÜLASƏ

Silikagel doldurulmuş adsorbsiya kolonunda 4-izopropenilfenolun dimetilfosfitlə homolitik reaksiya məhsulunu ayıran zaman ilk dəfə 4-(1-metil-1-dimetoksifosforiletıl)fenolla etilasetatın donor-akseptor tipli kompleks əmələ gətirməsi müşahidə edilmişdir.

Bir- və ikiölçülü NMR-spektroskopiyasının köməyilə kompleksəmələgəlmənin etilasetatın karbonil qrupu ilə fosforun d-orbitalı hesabına baş verməsi müəyyən olunmuşdur. Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, kompleks 170⁰С-ə qədər davamlıdır.

**THE COMPLEXFORMATION
OF 4-(1-METHYL-2-DIMETOXYPHOSPHORYLETHYL)PHENOL
WITH ETHYLACETATE BY DONOR-ACCEPTOR TYPE**

**A.M.MAHARRAMOV, M.R.BAYRAMOV, I.A.ALIYEV, G.M.BAYRAMOVA,
M.A.AGAYEVA, M.A.JAVADOV, I.G.MAMMADOV**

SUMMARY

For the first time was found the formation of stable complex – compound of donor-acceptor type between 4-(1-methyl-1-dimetoxyphosphorylethyl)phenol with ethylacetate, which used as eluent, during separation of products of hemolytic phosphorylation of 4-isopropenylphenol by dimethylphosphite by column adsorptions chromatography on silicagel.

By NMR-spectroscopy and also twomeasured spectrums COSY was established that coplexformation took place in consequence of coordination between carbonyl group of ethylfctate free d-orbital of phosphorus atom. As a result of all-round thermal investigations was demonstrated that indicating complex was stable till 170⁰C.