

УДК 547.341

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,2-ПРОПАДИЕНИЛФОСФОНАТА С ДИАМИНАМИ

*Н.Г. Хусаинова, С.М. Рыбаков, Е.А. Бердников,
Д.Б. Криволапов, И.А. Литвинов*

Аннотация

Присоединение открытоцепных первичных диаминов – 1,2-диаминоэтана, 4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамина, 4,9-диокса-1,12-додекандиамина – к дибутиловому эфиру 1,2-пропадиенилфосфоновой кислоты приводит к образованию стабильных β,β -диаминодифосфонатов енаминовой структуры, содержащих диаминоорганический мостик, симметрично связывающий две фосфорил-1,2-пропеновые группировки.

Ключевые слова: 1,2-пропадиенилфосфонат, 1,2-диаминоэтан, 4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамин, 4,9-диокса-1,12-додекандиамин, нуклеофильное присоединение, β,β -диаминодифосфонаты, енамины.

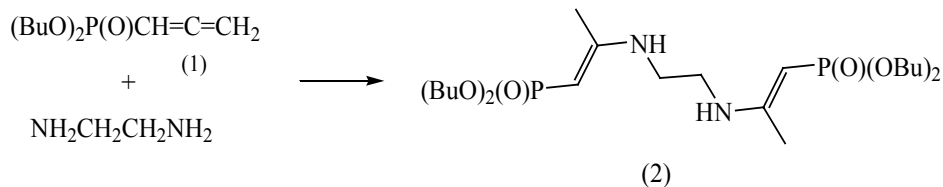
Введение

Развитие методов синтеза производных аминокислот является одним из важнейших направлений современной химии фосфорорганических соединений, что связано прежде всего с широкими возможностями их практического применения [1, 2]. Среди этих соединений найдены вещества, проявляющие антибактериальную, противовирусную, противогрибковую активность, экстрагенты металлов, комплексообразователи и т. д. Синтез и исследование свойств этих соединений способствует решению ряда фундаментальных проблем теоретической элементоорганической химии, таких, как установление взаимосвязи электронной и пространственной структур молекул с их реакционной способностью и спецификой, вносимой присутствием фосфорильной группы, влияющей на регио- и стереохимию реакций. Высокая реакционная способность алленовых производных кислот четырехкоординированного фосфора открывает возможность эффективного синтеза новых β -аминофункционализированных фосфорорганических соединений на основе ранее не изученных реакций присоединения к ним азотсодержащих бифункциональных нуклеофильных реагентов. Можно ожидать, что введение в молекулу фосфоната более одной аминогруппы приведет к появлению у него новых полезных свойств.

Результаты и их обсуждение

В настоящей статье представлены результаты исследования реакций 1,2-пропадиенилфосфоната с диаминами. Так, взаимодействие двукратного избытка дибутилового эфира 1,2-пропадиенилфосфоновой кислоты **1** с 1,2-диаминоэтаном сопровождалось сильным разогреванием и образованием кристаллического

продукта присоединения **2**. В ИК-спектре соединения **2** исчезала полоса валентных колебаний алленовой триады (1960 см^{-1}) и появлялись полосы 1635 (C=C) и $3200\text{--}3360\text{ (NH)}\text{ см}^{-1}$.



Присутствие в спектре ЯМР ^1H соединения **2** синглетного сигнала протонов метильной группы при двойной связи $\delta_{\text{H}} 1.98$ м.д. и сигнала олефинового протона в геминальном положении к атому фосфора $\delta_{\text{H}} 3.61$ м.д. ($^2J_{\text{PH}} 10.2$ Гц) соответствует 1,2-положению двойной связи относительно фосфорильной группы в молекуле аддукта **2**.

Уширенный синглет протонов диаминоэтанового мостика в области 3.03 м.д. свидетельствует об участии обеих аминогрупп в реакции присоединения, что также подтверждается соотношением интегральной интенсивности сигналов. Спектр ЯМР ^{31}P соединения **2** содержит единственный сигнал $\delta_{\text{P}} 27.9$ м.д. Енаминная структура продукта присоединения **2** – 1,2-бис[N-(1-дибутоксифосфорил-2-метил)этен]диаминоэтана – установлена по данным рентгеноструктурного анализа.

Молекулы аддукта **2** образуют в кристалле двумерную сетку за счет присутствия межмолекулярных водородных связей N–H \cdots O-типа.

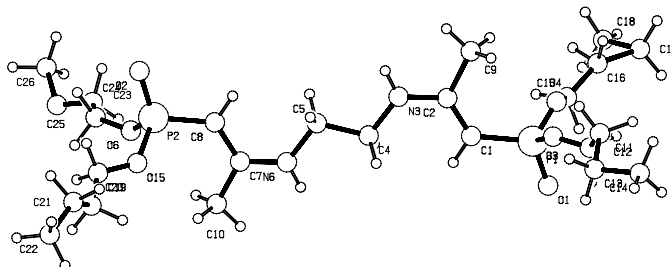


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **2** в кристалле

Табл. 1

Избранные длины связей и углы в кристалле соединения **2**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
$\text{C}^1\text{--C}^2$	1.35	$\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^9$	124.0
$\text{C}^1\text{--P}^1$	1.71	$\text{N}^3\text{C}^2\text{C}^1$	123.0
$\text{C}^2\text{--N}^3$	1.36	$\text{N}^3\text{C}^2\text{C}^9$	112.5
$\text{C}^2\text{--C}^9$	1.44	$\text{N}^3\text{C}^4\text{C}^5$	108.3
$\text{C}^4\text{--N}^3$	1.47	$\text{C}^2\text{N}^3\text{C}^4$	125.5
$\text{C}^4\text{--C}^5$	1.48		

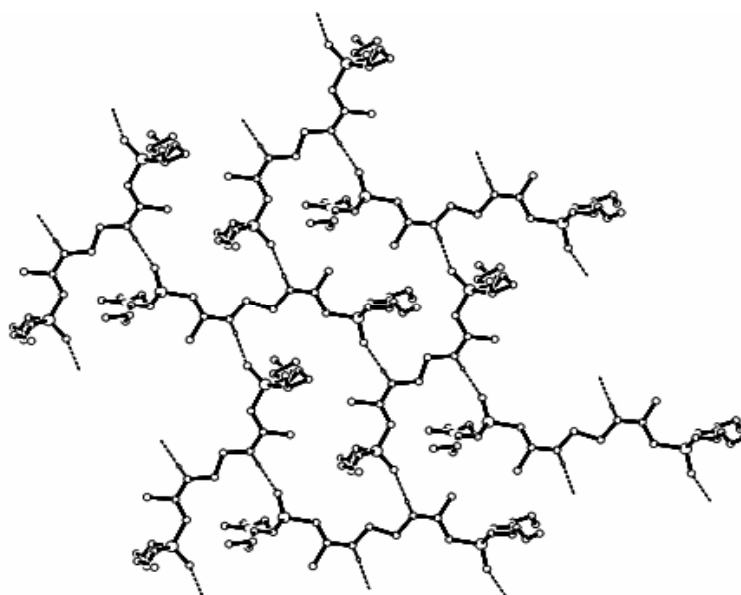
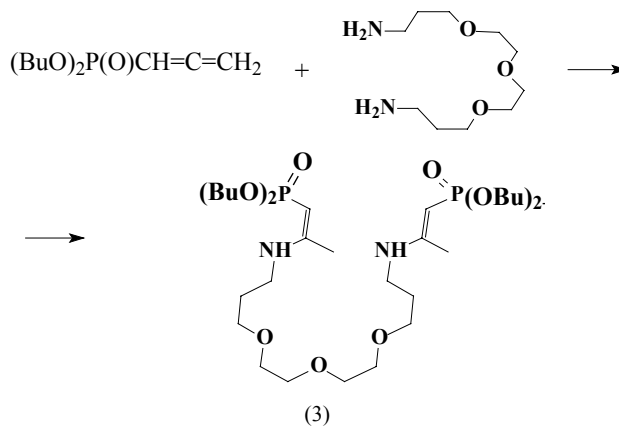


Рис. 2. Водородные связи в кристалле соединения 2

Вероятно, взаимодействие фосфоната **1** с диаминоэтаном происходит с ориентацией атома азота нуклеофильного реагента на центральный sp -гибридизованный атом углерода кумулена с образованием продукта присоединения по 2, 3-кратной связи. В условиях эксперимента не исключена возможность первоначальной изомеризации 1,2-пропадиенилфосфоната в пропирилфосфонат [3] с дальнейшим присоединением диамина по его тройной связи.

Образование продукта присоединения енаминовой структуры отмечено и при взаимодействии фосфоната **1** с 4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамином и 4,9-диокса-1,12-додекандиамином. Так, фосфонат **1** взаимодействует с триоксатридекандиамином в соотношении 2 : 1 с сильным разогреванием реакционной смеси и образованием 1,15-бис[2-N-(1-дибутоксифосфорил-2-метил)этен]-4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамина **3**. В ИК-спектре аддукта **3** наблюдается полоса поглощения P–O–C-связи 975 см^{-1} , валентные колебания P=O-группы проявляются в области 1204 см^{-1} , полоса поглощения NH-группы проявляется в области 3274 см^{-1} .



Наличие в спектре ЯМР ^1H сигнала метильных протонов при $\text{C}=\text{C}$ -связи в области 1.96 м.д. ($^4J_{\text{PH}}$ 1.5 Гц) свидетельствует об отсутствии терминальной двойной связи в молекуле аддукта. Сигналы олефиновых протонов, находящихся в геминальном положении к атому фосфора, закрыты в спектре сигналами протонов поданда – 4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамина. В то же время в спектре не наблюдаются характерные сигналы протонов метиленовой группы в α -положении к атому фосфора с $^2J_{\text{PH}}$ 20–22 Гц, что свидетельствует об отсутствии теоретически возможной иминной формы аддукта [4, 5]. Сигналы протонов бутоксильных групп фосфорильных фрагментов наблюдаются в характерных для них областях. В спектре ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6) присутствует единственный сигнал в области 28.5 м.д.

Аналогично фосфонат **1** реагирует с 4,9-диокса-1,12-додекандиамином с образованием 1,14-бис[2-N-(1-дибутоксифосфорил-2-изопропил)этен]-4,9-диокса-1,12-додекандиамина **4**. В спектре ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6) аддукта **4** присутствует единственный сигнал δ_{P} 28.3 м.д. Вывод о енаминовой структуре аддукта **4** сделан на основе данных спектра ЯМР ^1H . Дублетный сигнал олефинового протона при атоме фосфора проявляется в области 3.53 м.д. ($^2J_{\text{PH}}$ 10.6 Гц). Сигнал протонов метильной группы при sp^2 -гибридизованном атоме углерода наблюдается в виде дублета δ_{H} 1.97 м.д. ($^4J_{\text{PH}}$ 1.4 Гц).

Таким образом, присоединение открытоцепных первичных диаминов к 1,2-пропадиенилфосфонату приводит к образованию стабильных дифосфонатов енаминовой структуры с кратной связью в 1,2-положении алкенилфосфорильных группировок, симметрично связанных между собой диаминоорганическим мостиком. На основе исследованных реакций разработан простой и удобный метод синтеза новых функционализированных дифосфонатов, содержащих β -диаминоорганический фрагмент, с потенциальной биологической активностью.

Экспериментальная часть

ИК-спектры получали на спектрометре Specord M-80. Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P записывали на спектрометре Varian Unity-300 на рабочей частоте 300 и 121.42 МГц соответственно; растворитель – ДМСО- d_6 , химические сдвиги ^1H измеряли относительно растворителя, для ядра ^{31}P использовали внешний стандарт (85%-ная фосфорная кислота).

Рентгено-структурные исследования выполнены на дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4, структура расшифрована прямым методом по программе Sir [6] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов с использованием программного пакета MolEN [7].

1,2-Бис[2-N-(1-дибутоксифосфорил-2-метил)этен]диаминоэтан (2). К 1.2 г фосфоната **1** медленно прикапывали 0.12 г свежеперегнанного 1,2-диаминоэтана. Наблюдали разогревание реакционной смеси до 130 °С. Образовавшиеся бесцветные кристаллы на другой день отфильтровали и многократно промывали гексаном. Остатки гексана удаляли в вакууме. Получено 0.8 г (69%) аддукта **2**, Т. пл. 79 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 0.86 т, (12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц); 1.31 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.50 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.98 с (6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 3.03 с (4H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 3.61 д (2H, $\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}$, $^2J_{\text{PH}}$ 10.2 Гц);

3.75 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6.45 с (2H, NHCH_2CH_2). Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 27.91. Найдено, %: С 55.18; Н 9.75. $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: С 54.95; Н 9.61.

1,15-Бис[2-N-(1-дибутоксифосфорил-2-метил)этен]-4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамин 3. К 0.6 г фосфоната **1** при постоянном перемешивании медленно прикапывали 0.2 г триоксатридекандиамина. Наблюдала разогревание реакционной смеси до 120 °С. Реакционную смесь оставляли на ночь. Образовавшийся маслообразный продукт реакции промывали хлористым метиленом, после чего остатки растворителя удаляли на водоструйном насосе. Получено 0.4 г (выход 68%) соединения **3** в виде желтого масла, n_D^{20} 1.4892. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.86 т (12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 Гц); 1.31 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.51 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.70 м (4H, NHCH_2CH_2); 1.96 д (6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $^4J_{\text{PH}}$ 1.5 Гц); 2.93 м (4H, NHCH_2CH_2); 3.40–3.57 м (14H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 3.75 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6.45 с (2H, NHCH_2CH_2). Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.54. Найдено, %: С 56.48; Н 9.75. $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_2$. Вычислено, %: С 56.15; Н 9.64.

1,14-Бис[2-N-(1-дибутоксифосфорил-2-метил)этен]-4,9-диокса-1,12-додекандиамин 4. К 1.2 г фосфоната **1** прибавляли 0.5 г свежеперегнанного диоксододекандиамина. Реакционная смесь разогревалась. Образовавшийся маслообразный продукт промывали CH_2Cl_2 . Получено 1.2 г (выход 76%) соединения **4** в виде бесцветного масла, n_D^{20} 1.4782. Спектр ИК: 950–1065 cm^{-1} [P–O–C]; 1200 cm^{-1} [P=O]; 3300–3500 cm^{-1} [N–H]. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО – d_6), δ , м.д.: 0.86 т (12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц); 1.31 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.46–1.57 м (12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.69 м (4H, NHCH_2CH_2); 1.97 д (6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $^4J_{\text{PH}}$ 1.4 Гц); 2.80–2.95 м (4H, NHCH_2CH_2); 3.28–3.42 м (8H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$); 3.53 д (2H, $\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, $^2J_{\text{PH}}$ 10.6 Гц); 3.74 м (8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6.49 м (2H, NHCH_2CH_2). Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 28.41. Найдено, %: С 57.45; Н 10.71; N 5.05. $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$. Вычислено, %: С 57.47; Н 9.95; N 4.19.

Summary

N.G. Khusainova, S.M. Rybakov, E.A. Berdnikov, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov. Interaction of 1,2-Propadienylphosphonate with Diamines.

Addition of the open-chain primary diamines – 1,2-diaminoethane, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine, 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamine – to the dibutyl ester of 1,2-propadienylphosphonic acid leads to the formation of the stable phosphonates with enamine structure. The adducts contain the diaminoorganyl fragment symmetrically connecting two phosphoryl-1,2-propenyl groups.

Key words: 1,2-propadienylphosphonate, 1,2-diaminoethane, 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine, 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamine, nucleophilic addition, β,β -diaminodiphosphonates, enamines.

Литература

1. *Kukhar V.P., Hudson H.R.* Aminophosphonic & Aminophosphinic Acids: Chemistry & Biological Activity. – N. Y.: J. Wiley & Sons Inc., 2000. – 634 p.
2. *Черкасов Р.А., Галкин В.И., Хусаинова Н.Г., Мостовая О.А., Гарифзянов А.Р., Нуриазданова Г.Х., Краснова Н.С., Бердников Е.А.* Синтез β -аминофосфонатов и изучение их кислотно-основных свойств и межфазного распределения в системах вода – органический растворитель // Журн. орган. химии. – 2005. – Т. 41, Вып. 10. – С. 1511–1515.
3. *Ионин Б.И., Петров А.А.* Прототропная изомеризация эфиров фосфоновых кислот с ацетиленовыми, диеновыми и ениновыми радикалами // Журн. общ. химии. – 1964. – Т. 34, Вып. 4. – С. 1174–1179.
4. *Хусаинова Н.Г., Литвинов И.А., Криволапов Д.Б., Бердников Е.А., Соколов Ю.А., Рыбаков С.М., Черкасов Р.А.* Взаимодействие 3-метилбута-1,2-диенилфосфоната с 1,2-диаминоэтаном // Журн. орган. химии. – 2007. – Т. 43, Вып. 3. – С. 461–462.
5. *Palacios F., Aparicio D., De Los Santos J.M., Garcia J., Rodriguez E.* Synthetic applications of β -functionalized phosphorus compounds. An effective strategy for preparation of acyclic and heterocyclic compounds derived from amines and hydrazones // Phosphorus, Sulfur Silicon. – 1996. – V. 109–110, No 1–4. – P. 401–404.
6. *Altomare A., Casciarano G., Giacobazzo C., Viterbo D.* E-map improvement in direct procedures // Acta Cryst. A. – 1991. – V. 47, No 6. – P. 744–748.
7. *Straver L.H., Schierbeek A.J.* MolEN. Structure Determination System. – Delft, Netherlands: Nonius B.V., 1994. – V. 1, 2.

Поступила в редакцию
17.01.11

Хусаинова Наркис Габбасовна – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: narkis.khusainova@ksu.ru

Рыбаков Сергей Мефодьевич – аспирант кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Бердников Евгений Александрович – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории исследования структуры органических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Криволапов Дмитрий Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань.

E-mail: calder@iopc.ru

Литвинов Игорь Анатольевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань.