

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ И ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИИ ФОСФОРИЛАЛЛЕНОВ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ

Ключевые слова: циклоприсоединение, циклодимеризация, эфиры алленилфосфоновой кислоты, диазафосфол, спектроскопия, дифференциально-термический анализ.

Исследованы реакции циклодимеризации фосфорилалленов и [2+2]-циклоприсоединения аминозамещенных фосфаалкенов к алленилфосфонатам. Выявлено, что димеризация 3,3-диметилфосфорилалленов при температуре 70-75°C протекает с образованием единственного аддукта циклобутановой структуры независимо от величины алкоксильного радикала. Найдено, что взаимодействие алленовых систем с фосфаалкенами реализуется в мягких условиях по типу [2+2]-циклоприсоединения с образованием двух изомерных фосфетанов вследствие присоединения молекулы алкена как по $\pi_{1,2}$, так и по $\pi_{2,3}$ связям фосфорилалленов. Показано, что к 1-винил-3,3-диметилалленилфосфонату диазафосфол присоединяется по 1,3-диеновой системе кратных связей с ориентацией атома P^{II} к центральному sp -гибризованному атому углерода аллена.

Keywords: cycloaddition, cyclodimerization, esters of the allenylphosphonic acid, diazaphosphole, spectroscopy, differential thermal analysis.

The reactions of the phosphorylallenes cyclodimerization and [2+2]-cycloaddition of amino-substituted phosphalkenes to the allenylphosphonates were investigated. It is revealed that dimerization of 3,3-dimethylphosphorylallenes at 70-75°C leads to the formation of a single adduct of cyclobutane structure regardless of the alkoxyl radical value. It was found that interaction of allene systems with phosphalkenes realized under mild conditions by type [2 + 2] cycloaddition to form two isomeric phosphetanes due to the addition of an alkene molecule both $\pi_{1,2}$, and so on $\pi_{2,3}$ bonds of the phosphorylallenes. It is shown that a diazaphosphole joined by 1,3-diene system of multiple bonds of the 1-vinyl-3,3-dimethylallenylphosphonate with the orientation of the central atom P^{II} to sp -hybridized carbon atom of the allene.

Введение

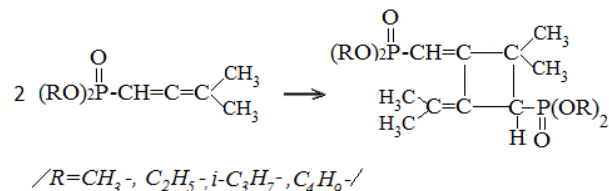
Своеобразие электронной структуры фосфорилированных алленов позволяет предположить неоднозначный характер их реагирования в процессах циклодимеризации и циклоприсоединения. С одной стороны можно ожидать получения разнообразных, труднодоступных другими путями гетероциклических соединений, перспективных для использования в различных отраслях народного хозяйства. Следует отметить, что во многих случаях именно гетероциклические фрагменты ответственны за биологическую и другие виды активности веществ, в состав которых входят, что предопределяет пути их практического использования. С другой стороны, изучение реакций циклоприсоединения способствует решению ряда актуальнейших вопросов теоретической элементоорганической химии, таких как изучение зависимости между строением реагентов и их реакционной способностью, регио- и стереохимии процесса, механизма циклоприсоединения.

Экспериментальная часть: дифференциально-термический и спектроскопический анализ продуктов

Одной из целей экспериментальной части исследования являлось изучение реакционной способности алленовых производных соединений четырехкоординированного фосфора в реакциях циклодимеризации и циклоприсоединения. В качестве реагентов в процессах [2+2]-циклоприсоединения были взяты аминозамещенные фосфалкены.

Показано, что димеризация 3,3-диметилфосфорилалленов при температуре 70-75°C протекает с

образованием 1-диалкоксифосфорилметилен-2-изопропилиден-3-диалкоксифосфорил-4,4-диметилциклобутана независимо от величины алкоксильного радикала у атома фосфора кумулена:



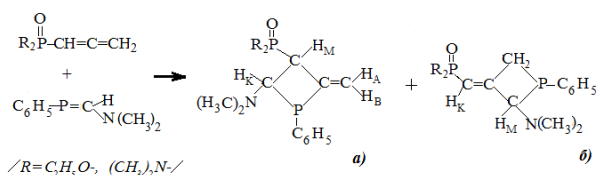
Наличие в спектре ЯМР ^{31}P продукта двух сигналов с химсдвигами 17 и 28 м.д. свидетельствует, на наш взгляд, о разном электронном окружении двух экзациклических атомов фосфора в аддукте. Двойной набор резонансных сигналов протонов экзациклических метильных групп, а также метоксильных групп у атома фосфора в спектре ПМР также подтверждает образование циклодимера приведенной структуры. Аналогично димеризуется и монометилзамещенный в γ -положении алленилфосфонат.

Исследование процесса циклодимеризации фосфорилированных алленов методом дифференциально-термического анализа выявило тенденцию к повышению температуры начала экзоэффекта с увеличением размера заместителя у атома фосфора и у терминального атома углерода аллена (табл. 1). Это свидетельствует о влиянии стерического фактора на активность реагентов и не противоречит обсуждаемому в литературе радикальному механизму циклодимеризации. Вместе с тем, наблюдаемая хемо- и региоселективность исследованных процессов в целом плохо согласуется с образованием биради-

Таблица 1 - Данные дифференциально термического анализа серии замещенных фосфорилалленов

№	Соединение	Т.нач. (°C)
1	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	115
2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	120
3	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	125
4	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	55

Уже через 1-3 часа в ИК спектре реакционной смеси алленилфосфоната и С-(диметиламино)метил-Р-фенилфосфина исчезла полоса поглощения алленовой связи (1950 см^{-1}), а в спектре ЯМР ^{31}P отсутствовал сигнал ядра Р(II) фосфаллена (68 м.д.). На основе анализа спектров ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C было установлено, что присоединение фосфаалкена происходит как по $\pi_{1,2}$ -связи фосфориаллена с ориентацией двухкоординированного атома фосфора по центральному атому углерода и образованием фосфетана (а), так и по $\pi_{2,3}$ -связи с замыканием новой σ -связи между атомом Р(II) и терминальным углеродом кумулена, образуя фосфетан (б):



В спектрах ПМР продуктов сигнал метинового протона H_k проявляется в виде дублета с КССВ ${}^2J_{P-H}^{IV}$ 16-17 Гц. Отсутствие других спин-спиновых взаимодействий этого протона свидетельствует в пользу образования фосфетана структуры (б). строение фосфетана (а) подтверждается значениями вицинальных КССВ: $trans\ {}^3J_{P-HA}^{III}$ 20 Гц и $cis\ {}^3J_{P-HB}^{III}$ 8 Гц.

Нами предпринята попытка обсуждения хемо- и региоспецифичности циклоприсоединения фосфаалкена к диэтоксифосфориаллену на основе второго порядка теории возмущения граничных орбиталей. На основании данных фотоэлектронной спектроскопии и *ab initio* расчетов в базисе STO-3G было установлено, что ключевыми, определяющими являются взаимодействия ВЗМО фосфаалкена с НСМО фосфориаллена (рис. 1).

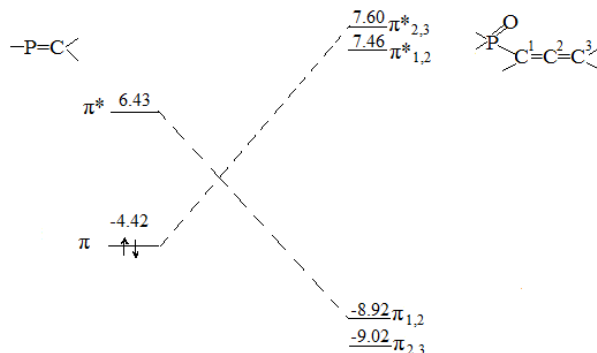
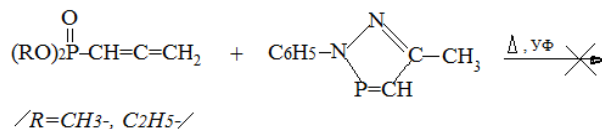


Рис. 1 - Результаты ab initio расчетов: взаимодействие ВЗМО фосфаалкена с НСМО фосфориаллена

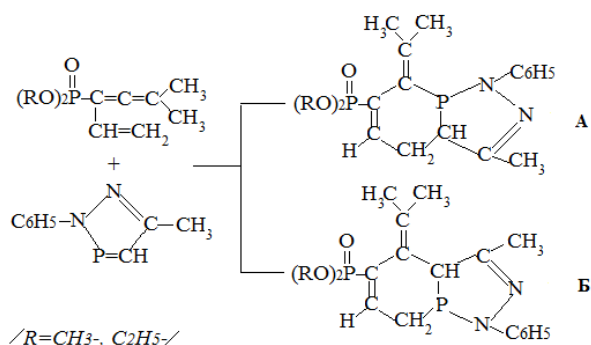
Нами было исследовано взаимодействие алленилфосфонатов и с циклическим производным двухкоординированного фосфора с $P=C$ кратной связью – 5-метил-2-фенил-1,2,3-диазафосфолом. При сливании эквимольных количеств незамещенного алленилфосфоната с диазафосфолом при комнатной температуре спектры ЯМР ^{31}P и ИК оставались неизменными спустя неделю, месяц и содержали только сигналы исходных реагентов. Нагревание и УФ-облучение не привело к образованию продукта присоединения диазафосфола к фосфорилаллену:


$$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{P} \diagup \end{array} \text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\Delta, \gamma\text{F}} \text{Product}$$

Вероятно, сказывается менее донорный характер $P=C$ связи в диазафосфоле по сравнению с C (диметиламино)метилеи- P -фенилфосфином, а также большие стерические препятствия.

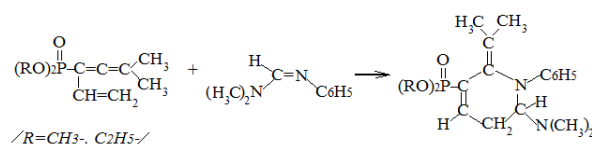
Введение в орто-положение к фосфорильной группе 3,3-диметилалленилфосфоната винильного заместителя создает возможность образования продуктов как [2+2]-, так и [2+4]-циклоприсоединения из-за наличия нескольких неопределенных центров в молекуле винилалленилфосфоната: кумуленовой триады, 1,3-диеновой системы кратных связей, винильной группы. Поскольку в ИК спектре реакционной смеси отсутствовала полоса, отвечающая валентным колебаниям алленовой связи, было исключено образование продукта [2+2]-присоединения диазафосфола по винильному фрагменту неопределенного субстрата.

Вместе с тем, из-за отсутствия в спектре ПМР характерного сигнала протонов винильной группы, присоединение диазафосфола лишь по одной из кратных связей алленовой триады также исключается. Следовательно, взаимодействие происходит с участием 1,3-диеновой системы кратных связей. При этом возможна различная ориентация молекулы диазафосфола относительно системы двойных связей винилалленилфосфоната:



Четыре линии в спектре ЯМР ³¹P продукта (36.58, 36.46 и 15.54, 15.51), на наш взгляд, могут свидетельствовать либо об образовании двух региоизомеров А и Б, либо об образовании одного из возможных региоизомерных аддуктов, обусловленном наличием хиральных центров в молекуле. казалось бы, отсутствие спин-спиновой взаимодействия ядер Р(III) и Р(IV) свидетельствует больше в пользу диастереомера структуры Б, где атомы фосфора находятся через четыре связи. Однако, и через три связи спин-спиновое взаимодействие может не проявиться. Данные спектров ПМР, а также отсутствие спин-спиновой взаимодействия между углеродом метиленовой группы и ядром Р(III) в спектре ЯМР ¹³C позволяет приписать аддукту структуру А. Таким образом, взаимодействие диазафосфола с винилалленилфосфонатом осуществляется по типу [4+2]-циклоприсоединения региоселективно с ориентацией двухкоординированного атома фосфора к центральному sp-гибризованному углероду кумулена с образованием 2-фенил-4-изопропилиден-5-ди-алкоксифосфорил-9-метил-1,2,3- диазафосфа- 7-ди-гидро-[3.8]-нонана в виде смеси двух диастереомеров.

Аналогично, по пути [4+2]-циклоприсоединения с винилалленилфосфонатами реагируют и амидины, содержащие C=N кратную связь:



Замена атома фосфора в фосфаалкене на атом азота привела к снижению активности диен-диенофильной пары «винилалленилфосфонат – амидин» по сравнению с активностью пары «винилалленилфосфонат – фосфаалкен».

Обсуждение результатов

Результаты работы представляют интерес для дальнейшего развития разделов органической и элементоорганической химии, а именно: изучения влияния заместителей в реагентах на хемо- и региоселективность процессов присоединения, установления взаимосвязи между строением и реакционной способностью аддендов.

Исследована биологическая активность ряда синтезированных фосфорорганических соединений и найдено, что изоксазолиновые, пиразоловые гетероциклы и фосфорсодержащие циклобутаны обладают средней инсекто-акацидной, росторегулирующей и фунгицидной активностью.

В результате проведенного анализа структуры продуктов получены следующие результаты, подтвержденные данными спектроскопии ИК, ЯМР ³¹P, ¹H, ¹³C, дифференциально-термического анализа, а также квантово-химическими расчетами:

1. Подтверждено, что циклодимеризация 3,3-диметил- и 3-метилалленилфосфонатов приводит к образованию 1-диалкоксифосфорилмети-лиден-2-изопропилиден-3-диалкоксифосфорил-4,4-диметилциклобутана независимо от числа углеродных атомов в алкоксильном радикале у атома фосфора.

2. Показано, что высокая хемо- и региоселективность циклодимеризации фосфорилированных алленов позволяет разработать эффективный метод синтеза перспективных циклобутановых производных фосфора.

3. Найдено, что взаимодействие алленовых систем с фосфаалкеном, содержащим Р^{II}=С связь, возможно и реализуется в мягких условиях по типу [2+2]-циклоприсоединения с образованием двух изомерных фосфетанов вследствие присоединения молекулы С(диметиламино)метилен-Р-фенилфос-фина как по π_{1,2}, так и по π_{2,3} связям фосфорилалленов.

4. В результате комплексного исследования реакций фосфорилалленов с циклическим производным двухкоординированного фосфора – 1,2,3-диазафосфолом – показано, что к 1-винил-3,3-диметилалленилфосфонату диазафосфол присоединяется по 1,3-диеновой системе кратных связей с ориентацией атома Р^{II} к центральному sp-гибризованному атому углерода аллена.

5. Показано, что не менее активно присоединяются по 1,3-алкадиеновому фрагменту винилалленилфосфоната амидины, содержащие C=N кратную связь.

6. На основе исследованных реакций найден и разработан новый метод синтеза бициклических фосфорсодержащих гетероциклов.

Литература

- [1]. *Khusainova, N.G.* Phosphorylated allenes in the cycloaddition reactions/ N.G. Khusainova, E.A.Irtuganova, L.V.Smirnova, A.S.Ionkin, R.A.Cherkasov, A.N.Pudovik. – Tallinn: Abstracts of posters International XI conference on Phosphorus Chemistry, Vol.1, 1989. – P.135.
- [2]. *Хусаинова, Н.Г.* Циклодимеризация 3-метил-1,2-бутадиенфосфонатов/ Н.Г.Хусаинова, Э.А.Иртуганова. – М.: Ж. общ. химии, Т.61, Вып.10. 1991. – С.2357-2358.
- [3]. *Хусаинова, Н.Г.* Взаимодействие 5-метил-2-фенил-1,2,3-диазафосфола с алленилфосфонатами/ Н.Г. Хусаинова, Л.В. Смирнова, Э.А. Иртуганова, Е.А. Заботина. – М.: Ж. общ. химии, Т.62, Вып.7, 1992. – С.1505-1507.
- [4]. *Иртуганова, Э.А.* Исследование хемо- и региоселективности реакций циклоприсоединения в ряду алленовых и ацетиленовых производных четырехкоординированного фосфора/ Э.А. Иртуганова, Н.Г. Хусаинова. – Вестник Казанского технологического университета, №9, 2012. – С.52-56.

© Э. А. Иртуганова – канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, irtuganel@mail.ru.