

Российский Государственный Педагогический Университет
имени А.И.Герцена

14 ДЕК 1998

На правах рукописи

УДК 547.241

БОТАТА
Жан Эммануэль

**ГЕМ-ГАЛОГЕННИТРОЭТЕНФОСФОНАТЫ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ С АРИЛАМИНАМИ**

02.00.03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
1998

Работа выполнена на кафедре органической химии Российского государственного педагогического университета имени А.И.Герцена.

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор

БЕРЕСТОВИЦКАЯ
Валентина Михайловна

Научный консультант:
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

ДЕЙКО
Любовь Ивановна

Официальные оппоненты:
доктор химических наук,
профессор

МАТЕВОСЯН
Гагик Лендрушевич

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

РАЦИНО
Евгений Владиславович

Ведущая организация - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Защита состоится "22" "декабря" 1998 г. на заседании Диссертационного Совета Д 113.05.05 в Российском государственном педагогическом университете имени А.И.Герцена по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, химический факультет, корп. 2, ауд. 251.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета имени А.И.Герцена.

Отзывы и замечания, заверенные печатью, просим направлять в адрес Диссертационного Совета.

Автореферат разослан "2" "декабря" 1998 года.

Секретарь диссертационного
совета Д 113.05.05,
кандидат химических наук,

Ладыжникова Т.Д.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интенсивное развитие химии фосфорорганических соединений (ФОС) связано как с важными результатами теоретических исследований, так и с широким спектром практически полезных свойств производных трех- и четырехкоординированного фосфора. В огромном ряду разнообразных ФОС особое место принадлежит непредельным фосфорорганическим соединениям, которые используются в синтезе мономеров, пластификаторов, а также биологически активных веществ. Среди них большой интерес представляют соединения, содержащие сопряженную нитрогруппу, так как в силу высокой реакционной способности они могут претерпевать химические превращения различных типов. Сочетание в одной молекуле углерод-углеродной кратной связи, фосфорильной, нитрогрупп и галогена делает данный класс соединений уникальным объектом для изучения специфики строения и реакционной способности функционализированных винилфосфонатов и нитроэтенон. Внедрение в практику препаративной органической химии этих веществ в качестве синтонов откроет путь к синтезу новых классов ФОС.

В связи с выше изложенным проблема, связанная с изучением методов синтеза и реакционной способности галогеннитроэтенфосфонатов, представляется весьма актуальной и практически значимой.

Целью работы является синтез ди(2-алкил)-2-галоген-2-нитроэтенфосфонатов исследование особенностей их тонкого строения и закономерностей химического поведения в реакциях с ариламинами.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Исследовать реакции галогенирования диалкил-2-нитроэтенфосфонатов и разработать препаративно удобные методы синтеза диалкил - 2 - хлор- и 2-бром-2-нитроэтенфосфонатов.
2. Провести комплексное изучение пространственного и электронного строения полученных гем-галогеннитроэтенфосфонатов в сравнении с незамещенными гем-галогеннитроэтенами и нитроэтенфосфонатами.
3. Изучить особенности взаимодействия диалкил-2-хлор- и 2-бром-2-нитроэтенфосфонатов с серией первичных, вторичных и третичных ариламинов и исследовать строение синтезированных соединений.

Научная новизна и практическая значимость. Усовершенствована методика получения диалкил-2-нитроэтенфосфонатов, исследованы особенности их галогенирования и предложены препаративно удобные методы синтеза гем-галогеннитроэтенфосфонатов. Впервые комплексно физико-химическими методами изучена тонкая структура фосфорилированных гем-галогеннитроэтенон; показано, что они существуют в виде Z-изомеров.

Впервые гем-галогеннитроэтенфосфонаты введены в реакции с серией первичных, вторичных и третичных ариламинов; найдены основные закономерности протекания этих реакций. Показано, что взаимодействие гем-галогеннитроэтенфосфонатов с первичными ароматическими аминами идет с образованием С-N связи; их реакции с третичными ариламинами ведут к возникновению С-С связи; со вторичными ариламинами реализуются оба направления. Выявлена повышенная склонность продуктов присоединения к дегидрогалогенированию, протекающему с образованием ранее неизвестных фосфорилированных нитроенаминов и аминонитростиролов (ариламино- и аминокарилнитроэтенфосфонатов); на ряде примеров обнаружено параллельно идущее дефосфорилирование, завершающееся образованием ариламино- и аминокарилгалогеннитроэтенов. Методами ИК, УФ, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P спектроскопии и масс-спектрометрии изучено строение и установлена геометрическая конфигурация синтезированных ариламино- и аминокарилнитроэтенфосфонатов.

Исследованные реакции позволили определить синтетический потенциал галогеннитроэтенфосфонатов во взаимодействии с ариламинами, рекомендовать их в качестве удобных фосфонитровинилирующих реагентов для аминов ароматического ряда и значительно расширить ряд известных замещенных нитроэтенфосфонатов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме по органической химии (Санкт-Петербург, Россия, 1995 г.); на XIII Международной конференции по химии фосфора (Иерусалим, Израиль, 1995); на IX Европейском симпозиуме по органической химии (Варшава, Польша, 1995 г.); на научной конференции в г. Каунасе (Литва, 1996 г.); на XI Международной конференции «Фосфор-органические соединения» (Казань, Россия, 1996 г.); на симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи-98» (Санкт-Петербург, 1998 г.); а также на ежегодных научных конференциях «Герценовские чтения» (Санкт-Петербург, 1994-1996, 1998 гг.).

Публикации. По теме исследования имеется 12 публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 128 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 166 источников. В первой главе представлены литературные данные о методах синтеза и строении галогеннитроэтенов, а также об особенностях их взаимодействия с N-нуклеофилами. Во второй главе обсуждаются полученные автором результаты. В последней главе приведены экспериментальные данные по методам синтеза гем-галогеннитроэтенфосфонатов и их реакции с ариламинами. Диссертация содержит 9 таблиц и 28 рисунков основных типов полученных соединений.

Работа выполнена в соответствии с планами кафедры органической химии и проблемной лаборатории нитросоединений Российского государственного педагогического университета им.А.И.Герцена по теме: «Целенаправленный синтез, строение и свойства нитро- и полинитросоединений» (№ государственной регистрации 01.9.30010140).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

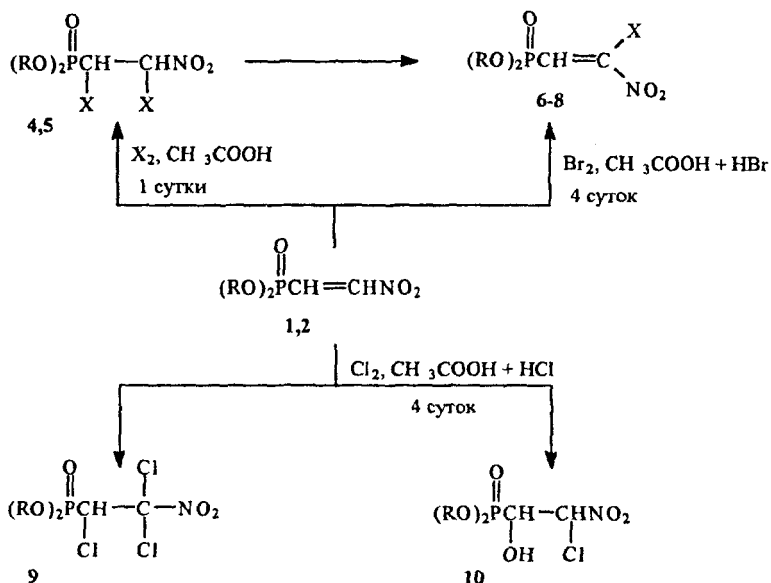
1. Синтез диалкил-2-галоген-2-нитроэтанфосфонатов

Диалкил-2-нитроэтанфосфонаты (1-3), используемые нами как исходные реагенты для синтеза целевых гем-галогеннитроэтанфосфонатов или в качестве модельных веществ при анализе спектров, получались из соответствующих винилфосфонатов по схеме, разработанной Г.М.Барановым и В.В.Перскалым: 1) нитрование винилфосфонатов тетраоксидом азота; 2) ацилирование образующегося нитроспирта уксусным ангидридом; 3) дезацилирование ацильного производного бикарбонатом натрия. Варьирование условий позволило оптимизировать эту методику и увеличить выход нитроспиртов до 57 % за счет изменения температурного режима, замены ранее используемого растворителя дихлорметана на хлороформ и упрощения способа выделения.

Поведение диалкил-2-нитроэтанфосфонатов в реакциях галогенирования исследовано на примере соединений (1,2). Установлено, что на результат реакции оказывают влияние природа галогена и условия ее проведения. Так, взаимодействие нитроэтанфосфонатов (1,2) с галогенами в уксусной кислоте при комнатной температуре и соотношении исходных реагентов 1:1 протекает через стадию образования дигалогенидов (4,5) (один из которых (4) зафиксирован спектрально /метод ПМР спектроскопии/, а другой (5) охарактеризован данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров), легко превращающихся при выделении на силикагеле или хранении в продукты дегидрогалогенирования (6-8).

Бромирование соединений (1,2) в смеси ледяной уксусной и бромистоводородной кислот также приводит к гем-бромнитроэтанфосфонатам (7,8), но с меньшим выходом, особенно для соединения (8). В то же время хлорирование соединения (1) в смеси ледяной уксусной и соляной кислот дает легко разделяемую смесь ди(2-хлорэтил)-1,2,2-трихлорнитроэтанфосфоната (9) и ди(2-хлорэтил)-1-гидрокси-2-хлор-2-нитроэтанфосфоната (10) с выходами 45% и 29%, соответственно.

Спектральные характеристики ди-, тригалоген- и гидроксигалогеннитроэтанфосфонатов (4,5,9,10) полностью соответствуют принятым структурам.



R= C₂H₄Cl (1,9,10); R= *i*-C₃H₇ (2)

R= C₂H₄Cl; X=Cl (4,6), Br (5,7)

R= *i*-C₃H₇; X=Br (8)

Таким образом, разработан препаративно удобный метод синтеза диалкил-2-бром(хлор)-2-нитроэтенфосфонатов (6-8) с хорошими выходами (40-70%), основанный на галогенировании нитроэтенфосфонатов и их последующем самопроизвольном дегидрогалогенировании.

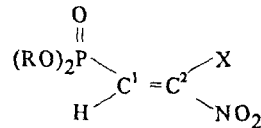
2. Строение диалкил-2-галоген-2-нитроэтенфосфонатов

Строение гем-галогеннитроэтенфосфонатов (6-8) изучалось методами масс-спектрометрии, ИК, УФ, и ЯМР ¹H, ³¹P, ¹³C спектроскопии; анализ спектральных характеристик проводился в сопоставлении с таковыми для модельных нитропроленов и нитроэтенфосфонатов (1-3) (табл. 1, 2). Масс-спектры соединений (1, 2) и (6, 7) обнаруживают присутствие соответствующих молекулярных ионов.

В ИК спектрах гем-галогеннитроэтенфосфонатов (6-8) наряду с полосами колебаний P=O и P-O-C связей (1290-1260, 1090-1030 см⁻¹) присутствуют полосы, отвечающие колебаниям кратной связи (~1600 см⁻¹) и нитрогруппы (1570-1580 см⁻¹; 1330 - 1320 см⁻¹). Существенное раздвижение полос ν_{ас} и ν_{сим} колебаний нитрогруппы и увеличение Δν_{NO₂} до 250 см⁻¹ в соединениях (6-8) по сравнению с численным значением этого параметра у исходных нитроэтенфосфонатов (1-3)

Таблица 1

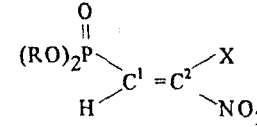
Физико-химические характеристики и данные
УФ, ИК - спектров нитро- и галогеннитро-
этенфосфатов (1-3,6-8)



№ сое д.	X	R	Выход, %	Ткип (Гпл, n ²⁰ _D) n _D ²⁰	Молеку- лярная масса	УФ спектр (C ₂ H ₅ OH)		ИК, CHCl ₃ , ν см ⁻¹				
						M ⁺ найд./ M выч.	λ _{max} , nm	ε	NO ₂ Δν _{NO2}	C=C	P=O	P-O-C
1	H	C ₂ H ₄ Cl	80	28-30	278/278		220	10130	1540 1356 Δν = 184	1635	1290	1040 1100
2	H	i-C ₃ H ₇	70	97-98/ 1 mm	238/237		220	7900	1530 1350 Δν = 180	1630	1260	1035 1090
3	H	C ₂ H ₅	60	90-93/ 1 mm			242	10140	1530 1350 Δν = 180	1630	1260	1035 1090
6	Cl	C ₂ H ₄ Cl	70	(38-40)	312/312		246	6000	1580 1330 Δν = 250	1620	1280	1030 1085
7	Br	C ₂ H ₄ Cl	78	(30-32)	358/357		260	4980	1570 1320 Δν = 250	1600	1280	1030 1085
8	Br	i-C ₃ H ₇	28	(1.5006)			260	8000	1570 1320 Δν = 250	1600	1270	1030 1110

Таблица 2

Данные ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C нитро- и галогеннитроэтенфосфонатов (1-3, 6-8)



№ соед.	X	R	ЯМР, CDCl_3 , δ м.д., JГц						
			^{31}P	^1H				^{13}C	
				C ¹ H	C ² H	CH ₂ O CHO	CH ₂ Cl CH ₃	C ¹	C ²
1	H	C ₂ H ₄ Cl	11.34	7.52 $J_{\text{PHC}^1} = 7.5$	7.15 $J_{\text{PHC}^2} = 9.5$ $J_{\text{HH}} = 14$	4.38	3.72	123.6 $J_{\text{C}^1\text{H}} = 186.5$ $J_{\text{C}^1\text{P}} = 170$	150.3 $J_{\text{C}^2\text{H}} = 14.3$ $J_{\text{C}^2\text{P}} = 16.3$
2	H	i-C ₃ H ₇	8.06	7.43 $J_{\text{PH}} = 12.4$	7.01 $J_{\text{PH}} = 9.2$ $J_{\text{HH}} = 14$	4.40	1.20		
3	H	C ₂ H ₅		7.52 $J_{\text{PH}} = 12.2$	7.00 $J_{\text{PH}} = 8.9$ $J_{\text{H}} = 14$	4.20m	1.36t		
6	Cl	C ₂ H ₄ Cl	8.89	7.40 $J_{\text{PH}} = 4.1$	-	4.38	3.68	118.1 $J_{\text{C}^1\text{H}} = 164.4$ $J_{\text{C}^1\text{P}} = 194.8$	149.9 $J_{\text{C}^2\text{H}} = 10$ $J_{\text{C}^2\text{P}} = 7.5$
7	Br	C ₂ H ₄ Cl	8.78	7.83 $J_{\text{PH}} = 4.3$	-	4.40	3.74	124.0 $J_{\text{C}^1\text{H}} = 163.2$ $J_{\text{C}^1\text{P}} = 196.6$	141.3 $J_{\text{C}^2\text{H}} = 12.3$ $J_{\text{C}^2\text{P}} = 9.5$
8	Br	i-C ₃ H ₇	5.34	7.76 $J_{\text{PH}} = 4.0$	-	4.41	1.22		

$\Delta\nu_{\text{NO}_2} \sim 180 \text{ см}^{-1}$ обусловлено влиянием атома галогена в гем-положении и характерно для аналогичных структур, содержащих рядом с нитрогруппой электроноакцепторный заместитель.

Электронные спектры поглощения соединений (6-8) имеют преимущественно одну полосу средней интенсивности. Близость параметров УФ-спектров соединений (6-8) ($\lambda_{\text{макс}} 246\text{-}260 \text{ нм}$, $\epsilon 6000\text{-}4980$) и спектров транс-гем-галогеннитроалкенов ($\lambda_{\text{макс}} 260\text{-}275$, $\epsilon 300\text{-}4200$) указывает на идентичность геометрической конфигурации этих соединений и существование полученных гем-галогеннитроэтенфосфонатов в виде изомеров с транс-ориентацией нитро- и фосфорильной групп, т.е. в виде Z-форм. Наблюдаемое в УФ спектрах соединений (6-8) bathochromное смещение полос внутримолекулярного переноса заряда по сравнению со спектрами нитроэтенфосфонатов (1-3) указывает на участие атомов галогена в сопряжении с π -электронами нитроэтенового фрагмента, а значительное уменьшение коэффициента экстинкции связано, по-видимому, со стерическими факторами.

Отнесение сигналов C^1sp^2 и C^2sp^2 в спектрах ЯМР ^{13}C изучаемых соединений произведено с учетом величин углерод-фосфорных констант, т.к. известно, что прямая константа $^1\text{J}_{\text{CP}}$ обычно больше по величине, чем $^2\text{J}_{\text{CP}}$. Как видно из приведенных данных (табл. 2), эта закономерность характерна как для нитроэтенфосфоната (1), так и для гем-галогеннитроэтенфосфонатов (6,7).

Химический сдвиг ядра фосфора ^{31}P в гем-галогеннитроэтенфосфонатах (6-8) расположен в области, характерной для нитроэтенфосфонатов. Данные спектров ПМР синтезированных галогеннитроэтенфосфонатов позволяют определить их стереоизомерную принадлежность на основе сопоставления с геометрией нитроалкенов, а именно путем анализа величины химического сдвига протона в β -положении к нитрогруппе. Близость величин химических сдвигов олефиновых протонов C^1H гем-бромнитроэтенфосфонатов (7,8) (7.83 и 7.76 м.д.) и гем-хлорпроизводного (6) (7.40 м.д.) как между собой, так и по отношению к исходным нитроэтенфосфонатам (1,2) (7.52 м.д. и 7.43 м.д.), для которых установлена цис-ориентация с нитрогруппой, указывает на идентичность их геометрической конфигурации, т.е. на транс-расположение нитро- и фосфорильной функций.

Таким образом, анализ спектральных характеристик диалкил-2-хлор-(бром)-2-нитроэтенфосфонатов (1, 2) позволяет сделать вывод, что они существуют в растворе в виде геометрических изомеров с транс-ориентацией нитро- и фосфорильной функций, т.е. имеют Z-конфигурацию.

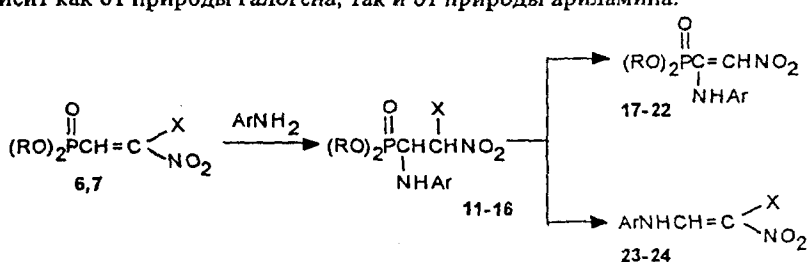
3. Особенности взаимодействия ди (2-хлорэтил)2-галоген-2-нитроэтенфосфонатов с ариламинами

С целью изучения влияния природы галогена и ариламина на маршрут

реакций и выявления основных закономерностей их протекания исследовано взаимодействие синтезированных гем-галогеннитроэтенфосфонатов с серией первичных, вторичных и третичных ароматических и жирноароматических аминов.

3.1. Реакции с первичными ариламинами

Ди(2-хлорэтил)-2-галоген-2-нитроэтенфосфонаты (6, 7) были введены в реакции с анилином и его производными, содержащими в пара-положении электронодонорные или электроноакцепторные заместители. Было установлено, что в отличие от гем-галогеннитроэтенфосфонатов, образующих с аминами нестабильные продукты присоединения, исследуемые галогеннитроэтенфосфонаты легко реагируют даже с малоосновными ариламинами с образованием C-N-связи. Однако конечный результат реакции зависит как от природы галогена, так и от природы ариламина.



R = C₂H₅Cl (6, 7, 11-22); X = Cl (6), Br (7);

X = Cl: Ar = C₆H₅ (11, 23), p-BrC₆H₄ (12),

X = Br: Ar = C₆H₅ (13), p-BrC₆H₄ (14), p-(n-C₄H₉COO)-C₆H₄ (15), α-нафтил (16); p-(CH₃)₂NC₆H₄ (24); Ar = C₆H₅ (17), C₆D₅ (18), p-CH₃C₆H₄ (19), p-BrC₆H₄ (20), p(CH₃)₂NC₆H₄ (21), α-нафтил (22).

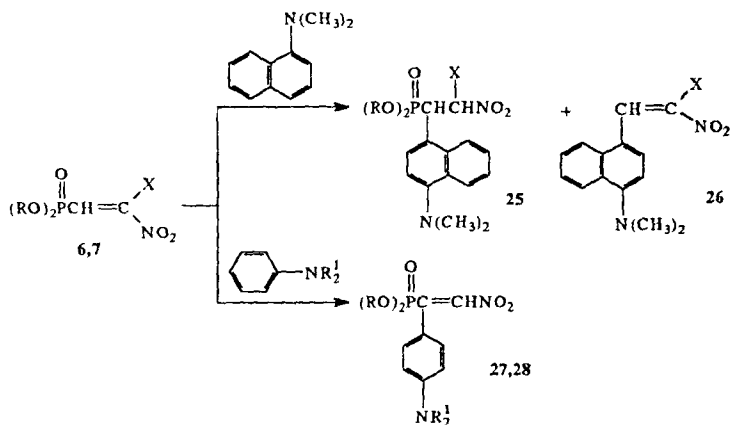
В случае гем-хлорнитроэтенфосфоната (6) и при наличии электроноакцепторных заместителей в пара-положении исходного ариламина процесс, как правило, останавливается на стадии образования продуктов присоединения (11-16). Замена атома хлора на бром в гем-положении к нитрогруппе и электронодонорные заместители в арилаmine способствуют элиминированию галогеноводорода и приводят непосредственно к фосфорилированным нитроенаминам, т.е. диалкил-1-ариламино-2-нитроэтенфосфонатам (17-22). Это, по-видимому, обусловлено с одной стороны большей основностью ариламина, а с другой - образованием в конечном продукте энергетически более выгодной системы с прямым полярным сопряжением.

В ряде случаев наряду с процессом дегидрогалогенирования отмечалось дефосфорилирование и образование ариламиногалогеннитроэтенфосфонатов (23-24).

3.2. Реакции с третичными ариламинами

Гем-галогеннитроэтенфосфонаты (6, 7) взаимодействуют с третичными

ароматическими аминами (*N,N*-диметилнафтиламин, *N,N*-диметил- и *N,N*-диэтиланилины) без растворителя при комнатной температуре; реакция идет при участии бензольного кольца и завершается образованием связи С-С. По-видимому, в изучаемых процессах третичный ароматический амин ведет себя как своеобразная СН-кислота и за счет пара-положения ароматического кольца образует связь С-С с активированными нитроэтенфосфонатами. Отметим, что аналогичное направление реакции описано для тетрацианэтилена. Конечный результат реакции не зависит от природы галогена, а определяется структурой ариламина. Так, *N,N*-диметилнафтиламин образует с гем-бромнитроэтенфосфонатом в этих условиях преимущественно продукт присоединения (25), при этом наблюдается и побочный процесс - дефосфорилирование, которое приводит к 1-(4-*N,N*-диметиламинонафтил)-2-бром-2-нитроэтену (26), зафиксированному методом спектроскопии ПМР.



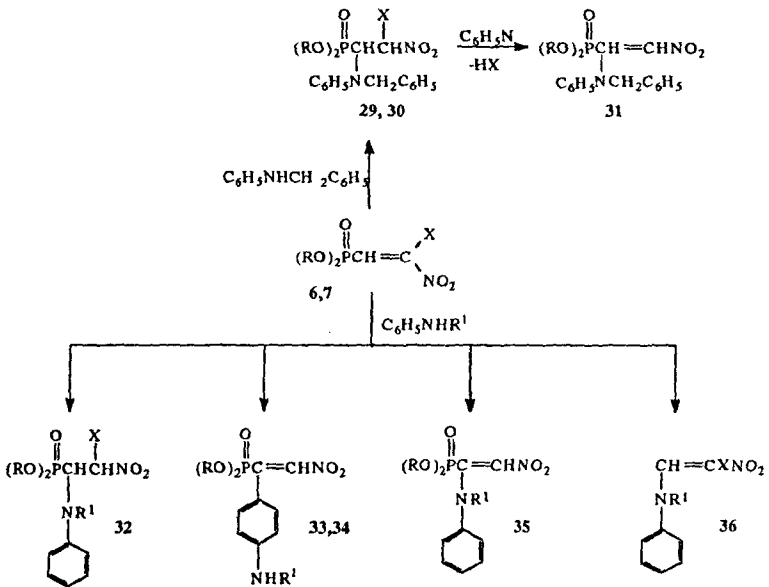
R = C₂H₄Cl (6,7,25,27,28); X = Cl (6); Br (7,25,26); R¹ = CH₃ (27); C₂H₅ (28)

В случае реакции *N,N*-диметил- и *N,N*-диэтиланилинов с галогеннитроэтенфосфонатами (6, 7) процесс не останавливается на стадии присоединения, а сопровождается дегидрогалогенированием и приводит к С-фосфорилированным нитростиролам (27, 28).

3.3. Реакции с вторичными жирноароматическими аминами

Из вторичных ароматических аминов в реакцию с гем-галогеннитроэтенфосфонатами (6, 7) были введены *N*-бензил, *N*-этил и *N*-метиланилины. Все реакции проводили в идентичных условиях - в эфирном растворе при комнатной температуре и соотношении исходных реагентов 1:2.

Оказалось, что взаимодействие с этим типом ариламинов процесс сопровождается образованием связи С-N или одновременно С-N и С-С связей. Так, N-бензиламинин реагировал с соединениями (6, 7) с образованием продуктов присоединения (29, 30). Дегидрогалогенирование последних пиридином приводит к фосфорилированному нитроенамину (31). В случае N-этиламина взаимодействие протекает по разным маршрутам - с одновременным образованием связей С-N и С-С, причем продукт присоединения по атому азота (32) выделен с незначительным выходом. Основным направлением реакции является образование связи С-С, сопровождающееся дегидрогалогенированием и приводящее к соответствующему С-фосфорилированному нитростиролу (33).



R = C₂H₄Cl (6,7,29-36); X = Cl (29); Br (30,36); R¹ = C₂H₅ (32); CH₃ (34-36).

N-Метиланилин взаимодействует с гем-бромнитроэтенфосфонатом (7) аналогично. Однако в этом случае наряду со структурными изомерами (34, 35), получен с незначительным выходом продукт дефосфорилирования (36).

Следует отметить, что предпочтительный тип превращения (с образованием связей С-С или С-N) определяется, по-видимому, совокупностью влияния стерических и электронных факторов для конкретного вторичного ариламина.

Итак, взаимодействие диалкил-2-бром(хлор)-нитроэтенфосфонатов с ари-
 ламинами приводит к образованию продуктов C-N (первичные, вторичные
 амины) или C-C (третичные, вторичные амины) нуклеофильного присое-
 единения (AdN), легко превращающихся в результате дегидрогалогенирования в
 ариламино- и аминоарилнитроэтенфосфонаты, т.е. фосфорилированные нитро-
 енамины и аминонитростиролы.

4. Структура основных групп синтезированных соединений

4.1. Ариламино- и аминоарилгалогенинитроэтанфосфонаты

Физико-химические и спектральные характеристики продуктов присое-
 единения (11, 12, 15, 16, 25, 29, 30, 32) приведены в табл. 3. В ИК спектрах этих
 веществ присутствуют характерные полосы колебаний алкоксифосфорильной
 (1260-1270, 1030-1090 см^{-1}) и несопряженной нитрогруппы (1570, 1350 см^{-1}).
 Существенное раздвижение полос $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$ и $\nu_{\text{sim}} \text{NO}_2$, т.е. увеличение $\Delta\nu_{\text{NO}_2}$ до
 220 см^{-1} , по сравнению с незамещенными нитроалканами ($\Delta\nu_{\text{NO}_2}$ 190-200 см^{-1}),
 обусловлено влиянием электроноакцепторного атома галогена в гем-
 положении к нитрогруппе. Спектры ЯМР ^{31}P рассматриваемого ряда характе-
 ризуются как правило одним сигналом в интервале δ - 17-20 м.д.; спектры ПМР
 этих веществ содержат сигналы протонов всех структурных фрагментов и
 полностью соответствуют приписываемой структуре. Например, в спектре
 вещества (11) присутствуют сигналы метиновых H^1 (5.03 м.д.), H^2 (6.27 м.д.),
 JPH^1 2 Гц, JPH^2 6 Гц, метиленовых CH_2Cl (3.44 м.д., JPH 6.0 Гц), CH_2O
 (4.14 м.д., JPH 7.0 Гц, JNH 4.0 Гц) и бензольных (6.64 м.д., 7.02 м.д.) протонов.

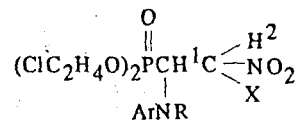
4.2. Ариламинонитроэтенфосфонаты


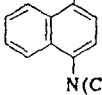
Данные ИК, УФ, ЯМР спектров ряда ариламинонитроэтенфосфонатов
 (17-20, 31) и их физико-химические характеристики приведены в табл. 4, 5. Масс-
 спектры фосфорилированных нитроениаминов (17-20, 31) содержат пики соот-
 ветствующих молекулярных ионов. В ИК спектрах этих веществ (табл. 4),
 наряду с полосами алкоксифосфорильной группы (1290, 1060, 1080 см^{-1}) при-
 сутствует серия интенсивных полос, относящихся к системе сопряженных
 кратных связей и к поляризованной нитрогруппе (1600-1500, 1350-1250 см^{-1}), что
 свидетельствует о наличии эффективного сопряжения неподеленной пары элек-
 тронов атома азота ариламинного заместителя с нитрогруппой в аминонитро-
 этеновом фрагменте и характеризует рассматриваемые соединения как сильно
 поляризованные системы с значительным вкладом биполярных структур.

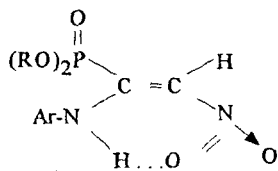
Этот вывод согласуется с данными УФ спектров, в которых имеется длин-
 новолновая полоса поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ 330-360 нм близкая по положению к
 таковой в модельном цис-2-фениламино-1-нитроэтене ($\lambda_{\text{макс}}$ 382 нм, ϵ 22000);
 гипсохромный сдвиг длинноволнового максимума и снижение коэффициента
 экстинкции ($\epsilon \sim 3000-7000$) в рассматриваемых соединениях по сравнению с

Таблица 3

Выходы, температуры плавления и данные ИК спектров ариламиногалогеннитроэтанфосфонатов (11-16, 25, 29-32)



№ соед.	Ar	X	R	Выход, %	Тпл, °C или R_f	ИК, CHCl_3 , $\nu \text{ см}^{-1}$				
						NO_2	$\Delta\nu_{\text{NO}_2}$	P=O C=O	P-O-C	C_6H_5
11	C_6H_5	Cl	H	87	0.46	1570 1350	220	1270	1040 1090	1600 1510
12	<i>n</i> -Br C_6H_4	Cl	H	43.5	85-86	1570 1350	220	1260	1030 1080	1500
15	<i>n</i> -H $_9\text{C}_4\text{OOC}$ C_6H_4	Br	H	70	0.25	1570 1350	220	1270 1700	1040 1090	1610 1530
16		Br	H	57	0.32	1570 1350	220	1270	1030 1080	3250
29	C_6H_5	Cl	CH_2Ph	72	88-90	1570 1350	220	1260	1040 1080	1590 1510
30	C_6H_5	Br	CH_2Ph	73	97-98	1570 1350	220	1260	1040 1090	1600 1510
32	C_6H_5	Br	C_2H_5	6.0	0.38	1570 1350	220	1260	1040 1090	1540
25				77	88-90	1570 1350	220	1260	1040 1090	1470



E - изомер

модельным образом обусловлены, по-видимому, электронным и стерическим влиянием фосфорильной группы. Цис-расположение ариламино- и нитрогрупп, т.е. E-конфигурация соединений (17-22) может дополнительно стабилизироваться внутри-молекулярной водородной связью.

Спектры ЯМР фосфорилированных нитроенаминов (17-22, 31) /табл. 5/ полностью соответствуют приписываемой структуре и не противоречат высказанному на основании данных ультрафиолетовой спектроскопии заключению о E-конфигурации нитроэтенфосфонатного фрагмента.

В качестве аналитического признака при анализе геометрии в этом случае была выбрана протонфосфорная константа $^3J_{PH}$. Для исследуемого ряда ариламинонитроэтенфосфонатов (17-22, 31) моделью может служить исходный нитроэтенфосфонат (1) с транс-ориентированными нитро- и фосфорильной функциями; в нем $^3J_{PH}$ (цис) составляет 9.5 Гц. Величины подобных констант $^3J_{PH}$ в спектрах веществ (17-22, 31) лежат в пределах 4-14 Гц, что дает возможность сделать вывод о цис-ориентации фосфорильной группы и олефинового протона в молекулах этих соединений, т.е. об их E-конфигурации.

Таким образом, согласованность результатов анализа спектральных характеристик независимых методов (ИК, УФ, и ЯМР спектры) позволяет сделать заключение, что молекулы ариламинонитроэтенфосфонатов (17-22, 31) высоко поляризованы и существуют в виде изомеров с транс-расположением нитро и фосфорильной функций, т.е. подтвердить указанную выше геометрию.

4.3. Аминоарилнитроэтенфосфонаты

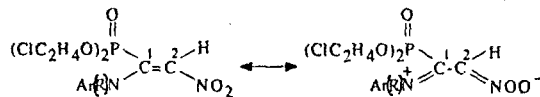
Строение алкиламиноарилнитроэтенфосфонатов (27, 28, 33) охарактеризовано методами ИК, УФ, ЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P спектроскопии и масс-спектрометрии (табл. 6). Наличие в масс-спектрах этих соединений пиков соответствующих молекулярных ионов подтверждает их состав.

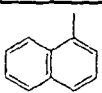
Спектры ПМР рассматриваемых алкиламиноарилнитроэтенфосфонатов обнаруживают присутствие сигналов, принадлежащих олефиновому протону (7.49 и 7.54 м.д. для соединений 27, 28 и 6.40 м.д. - для соединения 33), а также протонам бензольного кольца, алкильных и хлорэтоксильной групп и характеризуют эти непредельные соединения как стереооднородные.

Их ИК спектры имеют вид аналогичный спектру модельного 2-(п-N,N-ди-метиламинофенил)-2-нитроэтена. Наряду с полосами колебаний алкоксифосфорильной группы (1270, 1030, 1080 cm^{-1}) в спектрах веществ (27, 28, 33) имеется группа интенсивных полос, относящихся к колебаниям системы

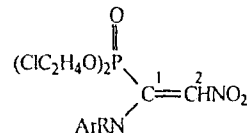
Таблица 4

Физико-химические характеристики, данные УФ, ИК спектров фосфорилированных нитроенаминов (17-22, 31)



№	Ar	R	R _f	Выход, %	Молекул. масса	УФ-спектр (C ₂ H ₅ OH)		ИК, CHCl ₃ , ν см ⁻¹			
						M ⁺ найд. / M вычисл.	λ _{max} нм	ε	NOO ⁻	C=C, C=N C ₆ H ₅	P=O
17	C ₆ D ₅	H	0.5	82	371/374	239 359	10740 3110	1350,1310 1280-1250	1600 1580 1520	1280	1030 1090
18	C ₆ H ₅	H	0.37	69	370/369	239 360	10850 4460	1350,1300 1280-1250	1580 1520	1280	1035 1090
19	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	0.5	62	384/383	242 360	10140 4250	1350,1310 1280-1250	1600 1580 1520	1280	1030 1080
20	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	H	0.45	42	448/448	265 350		1350,1310 1280-1250	1590 1570 1500	1280	1030 1080
21	<i>n</i> _i (CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	H	0.24	57		252 348	11590 7460				
22		H		47		215 330	34560 5690	1400,1380 1350,1310	1630 1570	1250	1030 1090
31	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	0.36	55	460/460	248 347	13700 440	1350	1600 1500	1270	1040 1090

Данные спектров ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C
 фосфорилированных нитроениминов
 (17-22, 31)




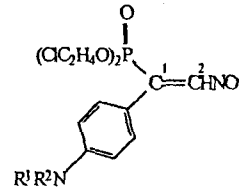
№	Ar	R	ЯМР, CDCl_3 , δ м.д., J Гц								
			^{31}P	^1H					^{13}C		
				C^2H	NH	$\text{C}_6\text{H}_4(5)$	CH_2O	CH_2Cl	CH_3	C^1	C^2
17	C_6H_5	H	17.66	7.06 $J_{\text{PH}} = 10$	10.84	7.30	4.10	3.47		144.6 $J_{\text{C}^1\text{P}} = 195$ $J_{\text{C}^1\text{H}} = 7.0$	127.5 $J_{\text{C}^2\text{P}} = 6.4$ $J_{\text{C}^2\text{H}} = 122.2$
18	C_6D_5	H	17.39	7.05 $J_{\text{PH}} = 10$	10.80		4.25	3.51			
19	<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	H	17.42	7.13 $J_{\text{PH}} = 9.0$	10.65	6.70 7.30	4.07	3.46	2.28	144.3 $J_{\text{C}^1\text{P}} = 188.9$ $J_{\text{C}^1\text{H}} = 8.0$	129.8 $J_{\text{C}^2\text{P}} = 6.37$ $J_{\text{C}^2\text{H}} = 125.4$
20	<i>n</i> - BrC_6H_4	H	16.83	7.25 $J_{\text{PH}} = 9.0$		6.22 7.30	4.30	3.65		144.3 $J_{\text{C}^1\text{P}} = 165$ $J_{\text{C}^1\text{H}} =$	127.0 $J_{\text{C}^2\text{P}} = 6.0$ $J_{\text{C}^2\text{H}} =$
21	<i>n</i> - $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	H		7.13 $J_{\text{PH}} = 9.0$	11.01	6.60 7.13	4.11	3.48	2.90	140.0 $J_{\text{C}^1\text{P}} = 195$ $J_{\text{C}^1\text{H}} =$	128.6 $J_{\text{C}^2\text{P}} = 6.0$ $J_{\text{C}^2\text{H}} =$
22		H	17.40	7.18 $J_{\text{PH}} = 4.0$	7.42	7.42 7.76	4.24	3.63			
31	C_6H_5	CH_2Ph	17.40	7.50 $J_{\text{PH}} = 14$		6.85 7.10	4.30	3.60	4.60 (CH_2)		

Таблица 6

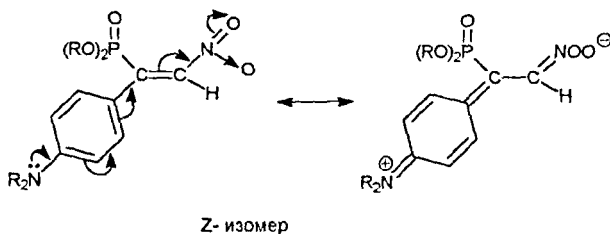
Физико-химические характеристики,
данные УФ, ИК спектров ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C
фосфорилированных нитростиролов
(27, 28, 33)



№ соед.	R ¹	R ²	R _f	Вых., %	Молекул. масса		УФ-спектр (C ₂ H ₅ OH)		ИК, CHCl ₃ , ν см ⁻¹			
					M ⁺ найд./ M выч.	λ _{max} nm	ε	NOO ⁻	C=C, C=N	P=O	P-O-C	
27	CH ₃	CH ₃	0.4	61	398/397	255 448	13230 2600	1370, 1320 1310, 1270-1250	1610 1590	1270	1020 1080	
28	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0.2	74	424/425	272 455	13850 3000	1360, 1330 1310, 1230	1615 1590	1280	1030 1080	
33	H	C ₂ H ₅	0.47	44	398/397	260 432	8140 1100	1390, 1340 1320	1630 1570	1270	1040 1090	
ЯМР, CDCl ₃ , δ м.д., J Гц												
			^{31}P	^1H				^{13}C				
				CH	C ₆ H ₄	CH ₂	CH ₃	CH ₂ O	CH ₂ Cl	C'	C''	
27	CH ₃	CH ₃	13.51	7.49 JPH=15.5	6.60 7.21 JHH=9.0	-	2.91 s	4.26 3.54 JPH=2.0 JPH=0 JHH=0		135.2 JC ¹ P=173 JC ¹ H=1.5	142.2 JC ² P=22 JC ² H=157	
28	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	14.29	7.54 JPH=15.0	6.50 7.17 JHH=8.0	3.31m 1.03 JHH=7		4.22 3.69 JPH=2.0 JPH=0 JHH=5.0		134.9 JC ¹ P=173	142.4 JC ² P=19.0 JC ² H=157	
33	H	C ₂ H ₅	13.68	6.40 JPH=8.5	7.12 7.42 JHH=9.5	3.07m 1.15m		4.17 3.52 JPH=2.0 JPH=0 JHH=5.0				

сопряженных C=C и C=N связей и поляризованной нитрогруппы (1630-1570, 340-1290 см⁻¹), что свидетельствует об эффективной проводимости p,π- и π,π-связей при участии неподеленной электронной пары азота, π-электронного секстета алкиламинофенильного фрагмента и нитрогруппы.

Наличие в электронных спектрах фосфорилированных аминонитрофилолов (27, 28, 33) длинноволнового максимума при 432-455 нм (ε 1100-3000) подтверждает вывод о том, что эти соединения, действительно, представляют собой высокополяризованные системы, для которых достаточно велик вклад неполярных структур. Близость положения длинноволнового максимума (λ_{макс} 32 нм, ε 1100) в спектре вещества (33) с таковым для модельного транс-1-(п,N-диметиламинофенил)-2-нитроэтена (λ_{макс} 437 нм, ε 28700) свидетельствует об идентичной трансoidalной ориентации в его молекуле п-алкиламинофенильной и нитрогрупп, т.е. о Z-конфигурации молекулы вещества (33).



Батохромное смещение длинноволнового максимума в спектрах соединений (27, 28) связано, по-видимому, с вкладом в электронную организацию их молекул двух алкильных заместителей при аминогруппе. Низкая интенсивность рассматриваемых полос по сравнению с таковой у модельного образца может быть обусловлена стерическим напряжением вследствие низкого расположения (цис-ориентация) нитро и фосфорильной функции.

Таким образом, установлено, что алкиламинонитроэтенфосфонаты (27, 33) существуют в виде стереооднородных геометрических изомеров и представляют собой высокополяризованные системы, которым приписана Z-конфигурация.

ВЫВОДЫ

1. Разработан препаративно удобный метод синтеза первых представителей фосфорсодержащих галогеннитроэтенов: диалкил-2-бром- и 2-хлор-нитроэтенфосфонатов, изучены их реакции с ариламинами.

2. Методами ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C , ИК и УФ спектроскопии охарактеризовано строение диалкил-2-бром(хлор)-2-нитроэтенфосфонатов; показано, что они существуют в растворе в виде стереооднородных геометрических изомеров с транс-ориентацией нитро- и фосфорильной групп, т.е. имеют Z-конфигурацию.

3. Найдены основные закономерности взаимодействия гем-галогеннитроэтенфосфонатов с серией первичных, вторичных и третичных ариламинов. Установлено, что реакции нуклеофильного присоединения AdN с первичными ариламинами сопровождаются образованием C-N- связи; с третичными ариламинами ведут к возникновению C-C- связи; с вторичными ариламинами - реализуются оба направления.

4. Показано, что легко протекающее дегидрогалогенирование продуктов AdN галогеннитроэтенфосфонатов с ариламинами завершается образованием ариламино- или аминоарилнитроэтенфосфонатов, т.е. соответственно фосфорилированных нитроенаминов или аминонитростиролов; сопутствующее этому процессу дефосфорилирование приводит к выделению в ряде случаев незначительных количеств ариламино- и аминоарилгалогеннитроэтенов.

5. Выявлено влияние природы галогена в гем-галогеннитроэтенфосфонатах и заместителей в молекулах первичных ароматических аминов на ход реакции и строение конечных продуктов: замена атома брома на хлор; использование первичных ариламинов с электроноакцепторными заместителями в кольце, а также нафтиламинов (вместо анилинов), способствуют выделению продуктов присоединения и тормозят процесс дегидрогалогенирования.

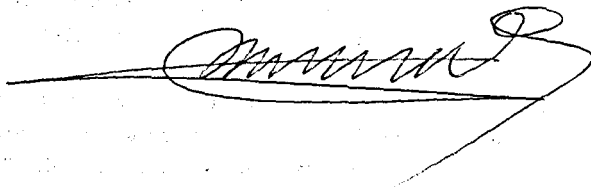
6. Методами ИК, УФ, ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии изучены электронное и пространственное строение новых групп органических веществ - фосфорилированных нитроенаминов и аминонитростиролов. Показано, что эти высоко поляризованные соединения существуют в растворе в виде одного геометрического изомера: диалкил-1-ариламино-2-нитроэтенфосфонатам приписана E-, а диалкил-1-аминоарил-2-нитроэтенфосфонатам - Z-конфигурации.

7. Выявленные особенности химического поведения диалкил-2-бром(хлор)-2-нитроэтенфосфонатов позволяют рекомендовать эти соединения в качестве удобных реагентов для введения нитроэтенилфосфонатного блока в разнообразные ароматические амины.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Дейко Л.И., Ботата Ж.Э., Паперно Т.Я., Берестовицкая В.М. Синтез С-фосфорилированных нитроэнаминов // ЖОХ, 1995, Т.65, Вып. 6, С. 1052-1053.
2. Ботата Ж.Э., Дейко Л.И., Костина Т.К., Баранов Г.М., Берестовицкая В.М. Синтез 0,0-ди(2-хлорэтил)-2-бром-2-нитроэтенфосфоната // ЖОХ, 1995, Т.65, Вып.1, С.160.
3. Ботата Ж.Э., Дейко Л.И., Беркова Г.А., Костина Т.К., Баранов Г.М., Берестовицкая В.М. Образование С - С - связи в реакциях 2-нитро и 2-бром-2-нитроэтенфосфонатов с N,N диалкиланилинами // ЖОХ, 1995, Т.65, Вып.6, С. 1050-1051.
4. Дейко Л.И., Ботата Ж.Э., Поздняков В.П., Баранов Г.М., Берестовицкая В.М. Бромнитроэтенфосфонаты. Синтез и реакции с ариламины. Тезисы докладов симпозиума по органической химии, С.-Петербург, 1995, т.1., С.36.
5. Berestovitskaya V.M., Deyko L.I., Botata J.E., Perekalin V.V. Phosphorilated bromonitroethene in the reactions with NH- and CH- acid, XIIIth International conference on phosphorous chemistry. Jerusalem. 1995. P.170.
6. Beresovitskaya V.M., Botata J.E., Deyko L.I. The interaction between bromnitroethenphosphonates and nucleophilic reactants. Book of abstract. IXth European Symposium on organic chemistry. Warszawa, Poland, 1995. P.81.
7. V.M.Berestovitskaya, J.E.Botata, L.I.Deiko, G.A.Berkova. The interaction of 0,0-Dialkyl-2-halo-2-nitroethenphosphonates with arylamines. XIth International Conference on chemistry of phosphorus compounds. Kazan. 1996. P.157.
8. L.I.Deiko, V.M.Berestovitskaya, J.E.Botata, G.A.Berkova. 0,0-Dialkyl-2-nitroethenphosphonates in the halogenation reactions. XIth International Conference on chemistry of phosphorous compounds, Kazan, 1996, P.157.
9. Ботата Ж.Э., Дейко Л.И., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М. Особенности взаимодействия 0,0-диалкил-2-нитроэтенфосфонатов с галогенами. Organije Chemija. Сб. тезисов докл. конф. по органической химии. Каунас. 1996. С.96-97.
10. Berestovitskaya V.M., Deyko L.I., Botata J.E., Perekalin V.V. Phosphorilated bromonitroethene in the reactions with NH- and CH- acids// Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1996. Vol.111. № 1-4. P.754/122.
11. Берестовицкая В.М., Дейко Л.И., Ботата Ж.Э., Беркова Г.А. «Образование связей С-С и С-N в реакциях ди(2-хлорэтил)-2-бром-2-нитроэтенфосфоната со вторичными жирноароматическими аминами» // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып.1. С. 160-161.
12. Берестовицкая В.М., Ботата Ж.Э., Дейко Л.И. Галогеннитроэтенфосфонаты: синтез, строение и основные закономерности реакций с N-

нуклеофилами // В сб. трудов симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. «Петербургские встречи», 31 мая-4 июня 1998 г., С 62.

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and flourishes, positioned above a horizontal line.

Подписано в печать 02.12.98. Формат 60×90^{1/8}. Бумага офсетная.

Уч.-изд. л. 1,38. Тираж 100 экз. Зак. 77.

ООО "Альбакор", С.-Петербург, Новгородская ул., 14