

На правах рукописи



Пугачева Елена Алексеевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА N-ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСОАЗЕПАНА**

02 00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



003 175982

**Работа выполнена на кафедре «Органическая химия»  
Волгоградского государственного технического университета**

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Рахимов Александр Имануилович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Москва Виктор Владимирович
	доктор химических наук, профессор Зотов Юрий Львович
Ведущая организация	Казанский государственный технологический университет, г Казань

**Защита состоится 27 ноября 2007 года в 9.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.028.01 при Волгоградском государственном техническом университете по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ВолгГТУ

Автореферат разослан 22 октября 2007 г

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Лукастик В А

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Фосфорорганические соединения находят широкое применение как пластификаторы и стабилизаторы полимеров, антипирены, ингибиторы коррозии, эффективные препараты с широким спектром биологической активности. На их основе получены комплексы переходных металлов, обладающие высокой каталитической активностью. Многообразие структур и свойств соединений фосфора используется в теоретической элементарной химии при изучении взаимосвязи строения и реакционной способности этих соединений

Особое место занимают фосфорамиды. Они способны образовывать с солями переходных металлов комплексные соединения, отличающиеся высокой каталитической активностью. Так, комплексы переходных металлов с лабильными фосфорамидными лигандами используют как катализаторы реакций полимеризации. Комплексные соединения меди применяют для проведения хемоселективных реакций, а в реакциях полимеризации они способствуют образованию полимеров с низкой степенью дисперсности. Полимеры, полученные с использованием амидов фосфористой кислоты, проявляют свойства радиопротекторов пролонгированного действия.

Исходя из этого, синтез и всестороннее исследование свойств новых фосфорорганических соединений, содержащих в своей структуре связь P-N, а также медных комплексов на их основе, является актуальной задачей.

**Целью работы** является синтез N-фосфорилированных производных трех- и пятивалентного фосфора на основе 2-оксоазепана и комплексных соединений меди на их основе, исследование взаимосвязи структуры с физико-химическими свойствами полученных соединений.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить реакцию N-фосфорилирования 2-оксоазепана амидо- и эфирохлорангидридами,
- синтезировать на основе N-фосфорилированных азепанидов трехвалентного фосфора фосфаты, тион- и селенонфосфаты,
- изучить возможности синтеза медных комплексов соединений трех- и пятивалентного фосфора,
- с использованием методов ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии и квантовой химии проанализировать особенности электронной структуры трех- и пятивалентных N-фосфорилированных производных 2-оксоазепана и их медных комплексов,

- предложить пути возможного практического применения синтезированных соединений

### ***Научная новизна***

Синтезированы новые N-фосфорилированные производные 2-оксоазепана реакцией нуклеофильного замещения атома хлора в амидо- и эфирохлорангидридах фосфористой кислоты на остаток 2-оксоазепана. На основании анализа (по результатам квантово-химических расчетов методом РМЗ) такого индекса реакционной способности, как заряд на атоме хлора в хлорфосфитах и в переходном состоянии пятичленной структуры, судили об активности хлорангидридов более высокий отрицательный заряд в 1-бис(диетиламидо)фосфино-2-оксоазепане и 2-(2'-оксоазепанил)-1,3,2-диоксафосфолане, по сравнению с 2-(2'-оксоазепанил)-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринаном, указывает на их большую способность к взаимодействию

Показано, что в реакции азепанидов трехвалентного фосфора с кислородом, серой, селеном максимальный выход достигается для тионпроизводных. Строение и состав полученных соединений были исследованы с помощью современных физических методов УФ, ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии

Квантово-химическим методом *ab initio* рассчитаны геометрические и электронные параметры амидов фосфористой кислоты и соединений пятивалентного фосфора со связью P=O, P=S, P=Se и их медных комплексов. Выявлено, что гетероатом (кислород, сера, селен) при атоме пятивалентного фосфора не участвует в комплексообразовании, а образование комплекса происходит за счет атома азота амидной группы и атома кислорода оксолановых (пяти- и шестичленных) циклов, что позволяет предполагать высокую каталитическую активность полученных комплексных соединений в различных реакциях

### ***Практическая ценность работы***

Комплексные соединения меди с N-фосфорилированными трех- и пятивалентными производными 2-оксоазепана являются высокоэффективными катализаторами олигомеризации  $\epsilon$ -капролактама со спиртами. Обнаружена селективная способность данных комплексов направлять реакции в сторону образования низкомолекулярных олигомеров  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, широко применяемых в медицинской практике для лечения ожогов, регенерации костной ткани, для борьбы с вирусами гриппа, полифторированные эфиры  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты используются как модификаторы полимерных материалов

Работа выполнялась в рамках НТП Минобразования России «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» «Научные основы синтеза фтор-, фосфорпроизводных тиоурацила, аминокислот и их олигомеров с медико-биологической активностью» государственной регистрации № 01200310970 (2003 – 2004 гг.)

#### ***Апробация работы:***

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на IX, X региональных конференциях молодых исследователей Волгоградской области (Волгоград, 2004, 2005), 42-ой научной конференции (Волгоград, 2005), 1-ом Международном форуме «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2005), XIV Международной конференции по химии фосфорорганических соединений (Казань, 2005), Международном симпозиуме «Advanced Science of Organic Chemistry» (Крым, г Судак, 2006), 44-ой научной конференции (Волгоград, 2007), 3-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (г Санкт-Петербург, 2007)

#### ***Публикация результатов***

По теме диссертации опубликовано всего 11 работ, из них 2 статьи в Журнале общей химии РАН, 1 статья в Известиях ВолгГТУ

#### ***Объем и структура работы***

Диссертация изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы, проиллюстрирована 19 рисунками и 2 схемами, состоит из введения, 6 глав, выводов, библиографического списка, включающего 222 ссылки. В *первой главе* проведен анализ методов синтеза с образованием P—N-связи, также дан обзор способов получения фосфатов, тион- и селенонфосфатов и их практического значения. *Вторая глава* посвящена исследованию реакции капролактама с хлорфосфитами с образованием соответствующих амидофосфитов и особенностям окисления последних кислородом, серой и селеном, а также приведены спектральные свойства полученных соединений. *Третья глава* посвящена изучению способностей азепанидов трех- и пятивалентного фосфора к комплексообразованию с ацетатом меди. В *четвертой главе* обсуждены результаты квантово-химических расчетов геометрических параметров медных комплексов соединений трех- и пятивалентного фосфора. В *пятой главе* предложено практическое применение синтезированных N-фосфорилированных трех- и пятивалентных производных 2-оксоазепана и их медных комплексов. В *шестой главе* приводится описание проведенных экспериментов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре рассмотрен синтез амидов фосфористой кислоты, осуществляемый взаимодействием галогенидов P(III) с металлоорганическими соединениями, аминами и амидами, используются также реакции аминолиза ди- и триэфиров фосфористой кислоты, реакции фосфорилирования с применением в качестве фосфорилирующих реагентов амидов, эфир- и амидохлорангидридов кислот фосфора

Синтез амидов пентавалентного фосфора, фосфатов, тион- и селенофосфатов осуществляется взаимодействием фосфитов с кислородом, элементарной серой и селеном, реакцией с пероксидами и другими кислородсодержащими соединениями, с тиолами, ди- и полисульфидами. Для получения фосфоселенидов могут быть использованы селеноводород и тригалогениды фосфороселеноила. Наиболее простым и доступным методом синтеза фосфорамидов является реакция фосфорилирования с использованием эфир- и амидохлорангидридов кислот фосфора с последующим окислением кислородом, серой и селеном полученных амидов P(III) до соответствующих соединений P(V).

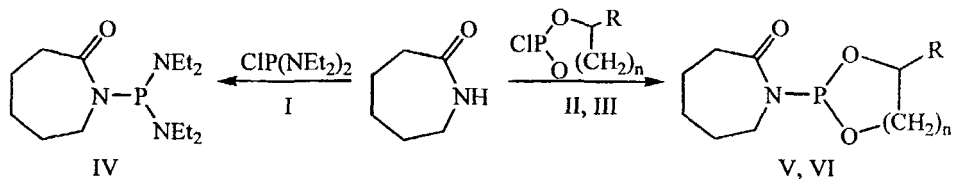
Одним из важнейших направлений применения трех- и пентавалентных производных фосфорамидов является получение комплексных соединений с солями Cu(II). Данные комплексы находят широкое применение в качестве катализаторов для ассиметрических реакций, реакций фосфорилирования и полимеризации. Большой интерес вызывает возможность использования этих соединений в качестве моделей биологических объектов, селективных комплексообразователей, антиоксидантов поликапроамидных композиций.

В литературе отсутствуют данные о синтезе амидов фосфора на основе лактамов, в частности 2-оксоазепана. Также не изучены комплексные соединения Cu(II) с фосфорилированными производными 2-оксоазепана. В связи с этим синтез и всестороннее исследование свойств новых аминзамещенных фосфорорганических соединений (особенно фосфорилированных производных 2-оксоазепана) и их медных комплексов представляет научный и практический интерес.

### ***1. Синтез N-фосфорилированных производных трехвалентного фосфора реакцией амидохлорфосфита и циклофосфитов с 2-оксоазепаном***

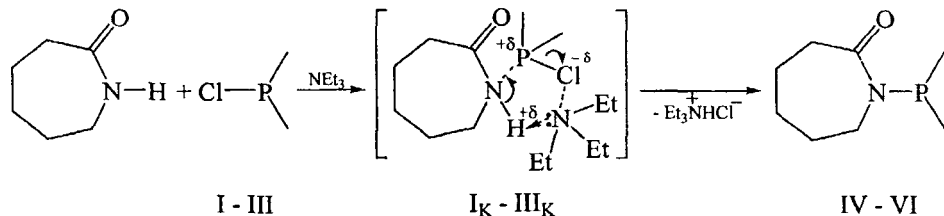
Синтез N-фосфорилированных производных трехвалентного фосфора был осуществлен по реакции 2-оксоазепана с диамидохлорфосфитом и эфирохлорфосфитами (I – III). Реакция идет как нуклеофильное замещение

атома хлора в хлорфосфитах на амидную группу 2-оксоазепана в присутствии триэтиламина с образованием соответствующих амидофосфитов (IV – VI)



II R = H, n = 1, III R = CH<sub>3</sub>, n = 2, V R = H, n = 1, VI R = CH<sub>3</sub>, n = 2

В качестве индексов реакционной способности (по результатам квантово-химических расчетов методом РМЗ) реагентов были выбраны заряды на атомах хлора в хлорфосфитах и в переходном состоянии пятичленной структуры, образующегося в процессе реакции:



Индекс реакционной способности атома хлора в хлорфосфите и в переходном состоянии меняется наиболее значительно при переходе от 1-бис(диэтиламино)фосфино-2-оксоазепана (I) к 2-(2'-оксоазепанил)-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринану (III) и, видимо, определяет вероятность протекания реакции. Наибольший отрицательный заряд на атоме хлора в молекулах 1-бис(диэтиламино)фосфино-2-оксоазепана (I) и 2-(2'-оксоазепанил)-1,3,2-диоксафосфолана (III) позволяет предположить большую способность 1-бис(диэтиламино)хлорфосфита (I) и 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана (II) реагировать с 2-оксоазепаном.

Образование комплексов (I<sub>к</sub> – III<sub>к</sub>) за счет взаимодействий между атомами P-Cl N и N-H N энергетически выгодно ΔE (IV) = -106,6 кДж/моль, ΔE (V) = -73,6 кДж /моль, ΔE (VI) = -59,8 кДж /моль. Активационный барьер составил E<sub>а</sub> (IV) = 74,0 кДж /моль, E<sub>а</sub> (V) = 84,1 кДж /моль, ΔE (VI) = 120,0 кДж /моль. Таким образом, в случае образования триамида (IV) и ΔE и E<sub>а</sub> способствуют протеканию реакции.

Определение изменения выхода наиболее легко определяемого продукта реакции – гидрохлорида триэтиламина (табл. 1) подтверждает предположение, вытекающее из результатов квантово-химических расчетов.

Зависимость выхода солянокислого триэтиламина от времени  
в реакциях фосфорилирования 2-оксоазепана

№ п/п	Хлорангидрид	Время реакции, мин	Выход $\text{Net}_3\text{HCl}$ , %	$q\text{Cl}$ (хлорфосфит/ переходное состояние)
1	1-бис(диэтиламино)хлорфосфит (I)	2	55,8	-0,42 / -0,46
		5	80,1	
		10	87,0	
		30	91,0	
2	2-хлор-1,3,2-диоксафосфолан (II)	2	47,6	-0,46 / -0,72
		5	66,1	
		10	74,9	
		30	84,4	
3	2-хлор-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринан (III)	2	30,6	-0,35 / -0,48
		5	52,0	
		10	65,5	
		30	73,0	

Как видно из таблицы, через две минуты от начала реакции выход продуктов составил 55,8 % (амидофосфит IV), 47,6 % (амидозэфир V) и 30,6 % (амидозэфир VI). Спустя пять минут эти величины достигли значений 80,1 %, 66,1 %, 52,0 %, а по истечении 10 минут – 87,0 %, 74,9 % и 65,5 % соответственно. Увеличение времени реакции свыше 30 минут приводит к незначительному увеличению выхода продукта, в связи с чем, проводить реакцию дольше нецелесообразно.

Наибольший выход в реакциях фосфорилирования 2-оксоазепана был достигнут при получении 1-бис(диэтиламино)фосфино-2-оксоазепана и составил 91 %. При взаимодействии с циклическим хлорфосфитом выход снижается до 84 % при получении 2-(2'-оксоазепанил)-1,3,2-диоксафосфолана, и достигает минимального значения в реакции с 2-хлор-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринаном – 73 %.

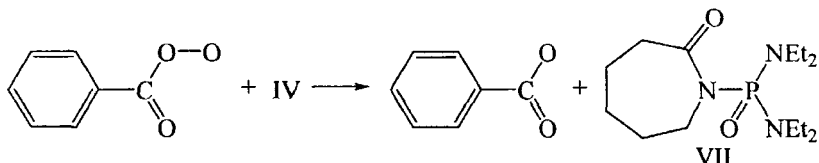
Данные ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии показали, что при переходе от триамидов к эфироидам фосфористой кислоты химический сдвиг атома  $^{31}\text{P}$  смещается в сильное поле 164,61 м д (IV). Аналогичная ситуация наблюдается в случае эфироидами, вследствие уменьшения заряда на атоме фосфора. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  эфироида (V) сигнал ядер фосфора лежит в области 122,24 м. д., а для соединения (VI) составил – 118,46 м д.



## 2. Окисление азепанидов трехвалентного фосфора кислородом, серой, селеном

Соединения Р (III) способны легко окисляться (присоединять кислород, серу, селен) с образованием соответствующих фосфатов, тион- и селенонфосфатов. Легкость протекания реакции окисления зависит от нуклеофильности фосфорорганических соединений и увеличивается от  $P(OR)_3$  к  $P(NR)_3$ .

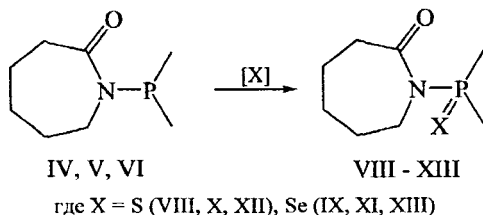
Наиболее энергично присоединяют кислород амидофосфиты. Это объясняется тем, что в соединениях содержащих связь P-N более выражен донорный характер фосфора (III), нежели в кислородных соединениях. В качестве инициаторов реакции сопряженного окисления нами был использован бензальдегид. На первом этапе происходит взаимодействие бензальдегида и кислорода с образованием пероксида, который затем, взаимодействуя с амидом трехвалентного фосфора, переводит его в фосфат (VII).



Окисление 1-бис(диэтиламино)фосфино-2-оксазепана (IV) проводили в отсутствие растворителя. Иницирование радикального процесса осуществляли нагревом реакционной массы до 45 – 50°C в присутствии каталитических количеств бензальдегида. Выход 1-бис(диэтиламино)фосфат-2-оксазепана (VII) составил 57 %.

Получить оксиды соединений (V, VI) таким способом не представляется возможным, так как обработка циклических фосфитов в присутствии бензальдегида кислородом воздуха приводит к образованию высокомолекулярных соединений.

Реакцией окисления серой и селеном N-фосфорилированных производных 2-оксазепана (IV – VI) были получены соответствующие тион- и селенонфосфаты (VIII – XIII) по следующей схеме:



Взаимодействие проводили в безводном бензоле при нагревании до 45 °C за 6 часов. Конечные фосфаты выделяли колоночной хроматографией.

Для определения оптимальных условий проведения реакции был проведен ряд опытов (табл 2)

Таблица 2

*Синтез и свойства тион- и селенонфосфатов ( $\tau = 140$  мин)*

Соединение	Температура реакции, °С	Выход, %	Температура плавления, °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
VIII	15 °С	84,6	—	1,5055	1,0695
	25 °С	95,1			
	45 °С	97,3			
IX	15 °С	58,7	—	1,5240	1,0840
	25 °С	74,6			
	45 °С	83,9			
X	15 °С	79,9	83 – 84 бел крист	—	—
	25 °С	83,3			
	45 °С	86,6			
XI	15 °С	53,1	87 – 89 бел крист	—	—
	25 °С	71,0			
	45 °С	81,5			
XII	15 °С	72,0	89 – 91 бел крист	—	—
	25 °С	76,8			
	45 °С	82,9			
XIII	15 °С	51,4	94 – 96 бел крист	—	—
	25 °С	68,1			
	45 °С	74,0			

Результаты эксперимента показали, что оптимальной для проведения реакций окисления азепанидов трехвалентного фосфора серой и селеном является температура равная 45 °С, поскольку позволяет значительно повысить выход продукта реакции

Наибольший выход амидов пентавалентного фосфора достигается в реакциях окисления серой и селеном 1-бис(диэтиламино)фосфино-2-оксазепана и составляет 84 – 91 % Циклические амидофосфаты были получены с выходом 81 – 87 %

Структура полученных соединений подтверждена ИК- и ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  спектрами В ИК-спектрах азепанидов пентавалентного фосфора наблюдаются следующие характерные полосы поглощения  $\nu_{\text{C=O}}$  1654 – 1768  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{P=S}}$  712 – 788  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{P=Se}}$  754 – 812  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{P=O}}$  1198  $\text{cm}^{-1}$

Из таблицы 3 видно, что в спектрах  $^{31}\text{P}$  ЯМР соединений  $\text{P}^{\text{V}}$  (VII – XIII) происходит смещение сигналов ядер фосфора в слабое поле по сравнению с соединениями  $\text{P}^{\text{III}}$  (IV – VI)

Химические сдвиги атомов  $^{31}\text{P}$  фосфорилированных производных 2-оксоазепана

	Соединение	Химический сдвиг, $\delta$ м д	$J_{\text{PSe}}$ , Гц
IV	1-Бис(диэтиламино)фосфино-2-оксоазепан	164,61 с	—
V	2-(2'-оксоазепанил)-1,3,2-диоксафосфолан	122,24 с	—
VI	2-(2'-оксоазепанил)-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринан	118,46 с	—
VII	1-Бис(диэтиламино)фосфооксид-2-оксоазепана	28,70 с	—
VIII	1-Бис(диэтиламино)тионфосфат-2-оксоазепана	83,91 с	—
IX	1-Бис(диэтиламино)-селенонфосфат-2-оксоазепана	86,89 с	806
X	2-(2'-оксоазепанил)-2-тиоксо-1,3,2-диоксафосфолан	89,52 с	—
XI	2-(2'-оксоазепанил)-2-селеноксо-1,3,2-диоксафосфолан	93,7 с	847
XII	2-(2'-оксоазепанил)-2-тиоксо-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринан	80,78 с	—
XIII	2-(2'-оксоазепанил)-2-селеноксо-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринан	86,96 с	853

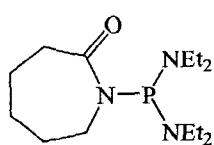
Спектры ПМР соединений (VIII, IX) отличаются от спектра исходного 2-оксоазепана наличием резонансных сигналов протонов N-этильных групп в области 1,02 и 3,06 м д. Для циклофосфитов характерно наличие сигналов протонов метиленовых групп фосфоланового цикла в области 4,35, 4,54 м д (соединения X, XI), и фосфоринанового цикла (соединения XII, XIII) в области 3,82 м д. Также в спектрах соединений (XII, XIII) имеются сигналы, относящиеся к протонам метильной группы фосфоринанового кольца – 1,07 м д.

Полученные азепаниды трех и пятивалентного фосфора были изучены в реакциях комплексообразования с ацетатом меди.

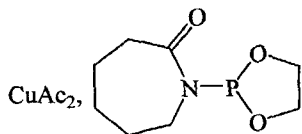
### 3. Исследование способностей азепанидов трех- и пятивалентного фосфора к комплексообразованию

В ходе исследования способности полученных азепанидов трех- и пятивалентного фосфора нами был осуществлен синтез новых комплексных соединений меди на основе амидов трех- и пятивалентного фосфора диацетата 1-бис-(диэтиламино)фосфонил-2-оксоазепаната меди (XIV), диацетата 1'-(1,3,2-

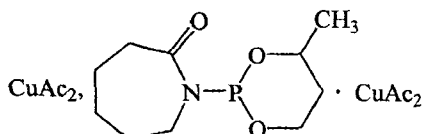
диоксофосфоланил)-2'-оксоазепаната меди (XV) и диацетата 1'-(4-метил-1,3,2-диоксофосфоринанил)-2'-оксоазепаната меди (XVI) взаимодействием соответствующих азепанидов трехвалентного фосфора (IV – VI) с диацетатом меди



XIV



XV



XVI

Реакцию с эквимолярными количествами исходных реагентов проводили в хлороформе при комнатной температуре за 60 минут. При этом наблюдали переход нерастворимой в хлороформе соли меди в раствор, в результате чего последний окрашивался в зеленый цвет. После отгонки растворителя полученный комплекс экстрагировали водой, которую затем удаляли вакуумированием. Выход соединения (XIV) составил 87 %, соединения (XV) – 92 %, а для соединения (XVI) равен 89 %.

В ИК-спектрах соединений (XIV) – (XVI) присутствует полоса поглощения в области 1642, 1707 и 1708  $\text{см}^{-1}$  соответственно, характеризующая валентные колебания карбонильной группы карбоксилатного остатка ( $\nu \text{C=O}$ ), а также полоса амид I в области 1624 – 1636  $\text{см}^{-1}$ .

УФ спектры характеризуются полосами поглощения с максимумами при 234 – 309 нм и 765 – 815 нм, которые в случае медных комплексов претерпевают сдвиг в область более длинных волн. Положение максимума полосы поглощения  $\lambda_{\text{max}} = 778$  – 815 нм  $d \rightarrow d$  перехода иона  $\text{Cu(II)}$  в комплексах (XIV – XXIII) свидетельствует об образовании вокруг центрального атома хромофорной группы [Карасев В. Ф. Электронный журнал «Исследовано в России». – 2002 – С. 1947 – 1955]. Близкие максимумы светопоглощения медных комплексов азепанидов трех- и пятивалентного фосфора (799 – 815 нм), диацетат ди- $\epsilon$ -капролактамата меди [Ефанова Е. Ю. Диссертация канд. хим. наук Волгоград, 2002, 156 с.] (775 нм) и АМ (765 нм) свидетельствует о том, что в них имеется одна и та же хромофорная группа.

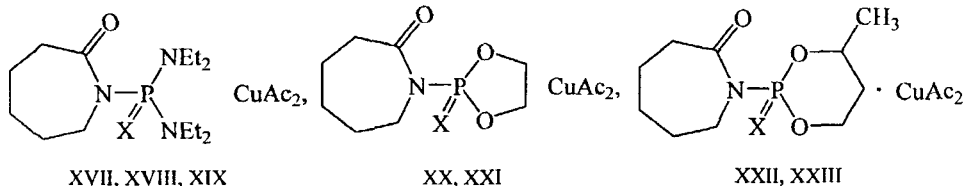
Таблица 4

*Комплексные соединения меди на основе амидов трехвалентного фосфора*

№	Брутто формула	Выход, %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Состав, % (найденно/ вычислено)	
					N	P
XIV	$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_7\text{PCu}$	87	1,4680	1,4362	8,3 / 8,9	6,4 / 6,6
XV	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NO}_7\text{PCu}$	92	1,4915	1,4871	3,9 / 3,6	7,9 / 8,1
XVI	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NO}_7\text{PCu}$	89	1,4790	1,4582	3,7 / 3,4	7,4 / 7,5

Свойства полученных медных комплексов соединений трехвалентного фосфора приведены в табл 4

На основе полученных ранее азепанидов пятивалентного фосфора (VII – XIII) были синтезированы комплексные соединения взаимодействием ацетата меди и азепанидов пятивалентного фосфора, взятых в мольном соотношении 1 : 1



где X = O (XVII), S (XVIII, XX, XXII), Se (XIX, XXI, XXIII)

Свойства полученных медных комплексов амидов пятивалентного фосфора проиллюстрированы табл 5

Таблица 5

*Комплексные соединения меди на основе амидов  
пятивалентного фосфора*

№	Брутто формула	Выход, %	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Состав, % (найденно/ вычислено)	
					N	P
XVII	$C_{18}H_{40}N_3O_6PCu$	79,0	1,4375	1,4640	8,4 / 8,7	6,5 / 6,4
XVIII	$C_{18}H_{40}N_3O_5PCuS$	81,5	1,4695	1,4783	8,1 / 8,4	5,9 / 6,2
XIX	$C_{18}H_{40}N_3O_5PCuSe$	86,6	1,4815	1,4832	7,2 / 7,7	5,4 / 5,7
XX	$C_{12}H_{24}NO_7PCuS$	85,9	1,4941	1,5077	3,9 / 3,4	7,3 / 7,4
XXI	$C_{12}H_{24}NO_7PCuSe$	83,4	1,5120	1,5218	3,4 / 3,0	6,7 / 6,7
XXII	$C_{14}H_{28}NO_7PCuS$	85,2	1,4820	1,4866	3,2 / 3,1	6,8 / 7,0
XXIII	$C_{14}H_{28}NO_7PCuSe$	82,0	1,4990	1,4998	2,6 / 2,8	6,4 / 6,3

Структуру полученных соединений анализировали методами ИК- и УФ-спектроскопии, состав подтвержден элементарным анализом. Группа C=O 2-оксаазепанного цикла проявляется в виде узкой полосы поглощения в интервале 1709 – 1636  $cm^{-1}$ . Валентным колебаниям связи P-N соответствует полоса поглощения в области 746 – 814  $cm^{-1}$ . Ионы Cu(II) в составе комплексных соединений (XVII – XXIII) обуславливают появление поглощения при 778 – 815 нм в УФ-спектрах, отсутствующего в спектрах исходных азепанидов трех и пятивалентного фосфора.

#### 4. Электронная структура азепанидов трех- и пятивалентного фосфора и их медных комплексов

Для выяснения особенностей геометрического и электронного строения молекул (IV – XXIII) была осуществлена полная ab initio оптимизация их геометрических параметров. Расчеты проводили неограниченным методом Хартри-Фока в базе STO-3G в классическом приближении изолированной молекулы, с использованием программы PC Gamess v6.4, созданной на основе квантово-химического пакета GAMESS.

Образование медных комплексов имеющих шестичленную структуру, как показали квантово-химические расчеты, сопровождается значительным выигрышем энергии: энергия образования ( $\Delta E$ ) медных комплексов по результатам расчетов составила -333,2 кДж/моль для соединения (XIV), -321,2 кДж/моль для соединения (XV) и -284,8 кДж/моль для соединения (XVI).

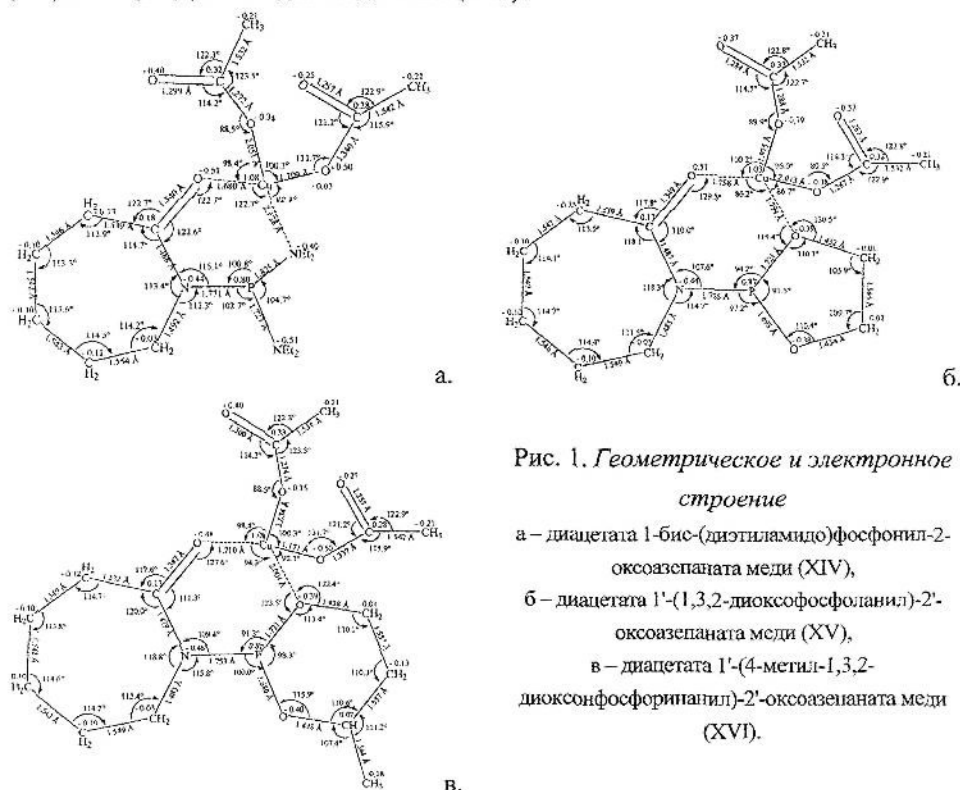


Рис. 1. Геометрическое и электронное строение

а – диацетата 1-бис-(диэтиламино)фосфонил-2-оксоазепаната меди (XIV),  
 б – диацетата 1'-(1,3,2-диоксофосфоланил)-2'-оксоазепаната меди (XV),  
 в – диацетата 1'-(4-метил-1,3,2-диоксофосфоринанил)-2'-оксоазепаната меди (XVI).

Структура комплексных соединений была подтверждена данными ИК- и УФ-спектроскопии. В ИК-спектре смещение полосы поглощения  $\delta_{C=O}$  в область 1642

– 1708 см<sup>-1</sup> указывают на связь атома кислорода карбонильной группы с атомом металла-комплексобразователя. Смещение полос поглощения  $\delta_{P-O}$ ,  $\delta_{P-N}$  в область длинных волн (748 – 814 и 869 – 892 см<sup>-1</sup>) относится к валентным колебаниям металл – азот и металл – кислород соответственно. Появление полос поглощения в УФ-спектрах в области 803 – 813 нм, отсутствующих в спектрах исходных соединений, также свидетельствует об образовании комплексов с диацетатом меди. Карбонильная группа 2-оксоазепана и кислород фосфоанового или фосфоринанового цикла, а также атом азота бис(диэтиламино)фосфанила способны к комплексообразованию с диацетатом меди.

Сравнение между собой геометрических и электронных параметров изолированных молекул медных комплексов показывает, что замена фосфоанового цикла фосфоринановым приводит к ряду изменений в строении соединения (XV, XVI). Происходит увеличение расстояний P-O, O-Cu до 0,019 Å, связи N-P, при незначительном изменении длин связей C-N, C=O (0,001 – 0,006 Å) и некотором увеличении зарядов на атомах азота 2-оксоазепанного цикла.

Поскольку каждый из полученных азепанидов пятивалентного фосфора может образовывать с диацетатом меди до 3 структур, с помощью квантово-химических расчетов были установлены наиболее вероятные из них. Выявлено, что гетероатом (кислород, сера, селен) при атоме пятивалентного фосфора не участвует в комплексообразовании, а образование комплекса происходит за счет атома азота амидной группы и атома кислорода оксолановых (пяти- и шестичленных) циклов, что позволяет предполагать высокую каталитическую активность полученных комплексных соединений в различных реакциях. Образование медных комплексов азепанидов пятивалентного фосфора сопровождается рядом изменений в пространственном и электронном строении амидов и эфиромидов фосфористой кислоты, что связано с наличием пятивалентного атома фосфора в молекулах

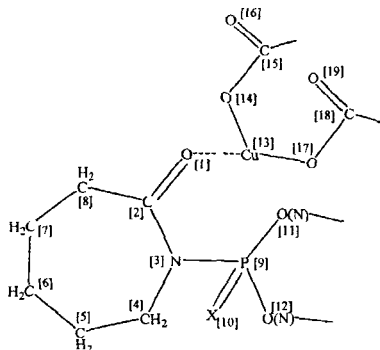


Рис 2 Геометрическое и электронное строение медных комплексов азепанидов пятивалентного фосфора X = O (XVII), S (XVIII, XX, XXII), Se (XIX, XXI, XXIII)

Анализируя различия величин геометрических параметров и зарядов на атомах между молекулами комплексов (XVII – XXIII) и соответствующими фосфорилированными производными 2-оксоацетана (VII – XIII), можно проследить влияние комплексообразования на структуру молекулы. Введение атома меди (II) вызывает рост отрицательного заряда на атомах O<sup>1</sup> (на 0,04 – 0,27 а е) и O<sup>11</sup>, N<sup>11</sup> (0,02 – 0,04 а е). Как следствие на 0,03 – 0,28 а е увеличивается заряд на атомах халькогенов X<sup>10</sup>. Наиболее сильные изменения длин связей (~ 0,04 – 0,13 Å) происходят вблизи атома меди: ослабляются связи O<sup>1</sup> – C<sup>2</sup>, P<sup>9</sup> – N<sup>11</sup>, P<sup>9</sup> – O<sup>11</sup>, укорачиваются связи N<sup>3</sup> – P<sup>9</sup>. Как следствие, уменьшаются валентные углы O<sup>1</sup>C<sup>2</sup>N<sup>3</sup> и N<sup>3</sup>P<sup>9</sup>O<sup>11</sup> на 3 – 9°, на 2 – 6° увеличивается угол C<sup>2</sup>N<sup>3</sup>P<sup>9</sup>. Наиболее сильно (по сравнению с медными комплексами соединений трехвалентного фосфора) изменяются углы C<sup>2</sup>O<sup>1</sup>Cu<sup>13</sup>, P<sup>9</sup>O<sup>11</sup>Cu<sup>13</sup>, P<sup>9</sup>N<sup>11</sup>Cu<sup>13</sup>, O<sup>1</sup>Cu<sup>13</sup>O<sup>11</sup> и O<sup>1</sup>Cu<sup>13</sup>N<sup>11</sup>, определяющие положения атомов O<sup>1</sup>, O<sup>11</sup> и N<sup>11</sup>, непосредственно участвующих в образовании координационных связей с хелатируемым ионом меди (II).

Результаты квантово-химических расчетов показывают, что молекулы соединений (VII – XIII) во всех рассмотренных формах обладают сходным геометрическим и электронным строением. Некоторые наблюдаемые различия определяются природой заместителей при атоме фосфора, а также наличием или отсутствием координации с диацетатом меди. Энергетические эффекты образования медных комплексов свидетельствуют о том, что при переходе от амидов к амидоэфирам P(III) и P(V) стабильность комплексных соединений возрастает, а в ряду соединений P(V) со связями P=O, P=S, P=Se снижается.

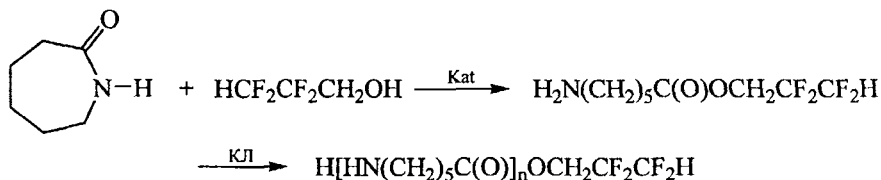
Полученные медные комплексы были исследованы в качестве катализаторов реакции олигомеризации ε-капролактама с полифторированными спиртами и глицерином.

### ***5. Применение медных комплексов как катализаторов олигомеризации ε-капролактама***

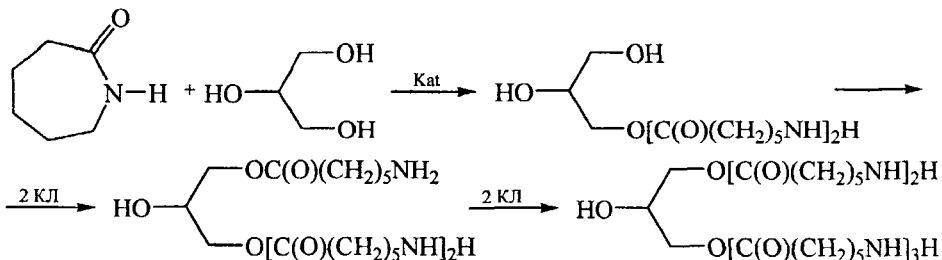
Комплексные фосфорорганические соединения с солями переходных металлов широко используются в качестве катализаторов реакции полимеризации. В настоящее время внимание ученых направлено на процесс "управляемой" полимеризации (контроль молекулярного веса и молекулярно-массового распределения), осуществляемой в присутствии иницирующих систем на основе комплексов меди. Совместно с аспирантом кафедры органической химии Волгоградского государственного технического университета Косенковой С. А. была исследована каталитическая активность синтезированных нами медных



комплексов азепанидов трех- и пятивалентного фосфора в реакциях олигомеризации  $\epsilon$ -капролактама со спиртами и обнаружена способность данных комплексов катализировать образование олигомеров с числом мономерных звеньев от 1 до 2 в реакциях олигомеризации  $\epsilon$ -капролактама с 1,1,3-тригидроперфторпропанолом



и от 1 до 5 в реакциях олигомеризации  $\epsilon$ -капролактама с глицерином



Это имеет значение для дальнейшего применения данной каталитической системы в органическом синтезе

Кроме того, при использовании полученных нами комплексных соединений удалось понизить температуру проведения реакции с 250 °С (для диацетата ди- $\epsilon$ -капролактама меди) до 170 °С с одновременным увеличением степени конверсии  $\epsilon$ -капролактама, что также является преимуществом данного типа катализаторов

## ВЫВОДЫ

- 1 Синтезированы и охарактеризованы новые фосфорамиды трехвалентного фосфора на основе 2-оксоазепана, полученные по его реакции с амидо- и эфирохлорангидридами фосфористой кислоты, а также азепаниды пятивалентного фосфора, образующиеся при взаимодействии амидофосфитов с кислородом, серой, селеном
- 2 Показано, что синтез амидов фосфористой кислоты осуществляется с выходом 73 – 91 % Реакция 2-оксоазепана с хлорфосфитами идет через пятичленное переходное состояние и для 1-бис(диэтиламино)хлорфосфита имеет наибольший индекс реакционной способности ( $qCl$ ), что согласуется с выходом продуктов реакции
- 3 Изучена реакция азепанидов трехвалентного фосфора с кислородом, серой, селеном, и показано, что максимальный выход (до 97,3 %) достигается для

- тиопроизводных Наибольшую активность в этой реакции проявляет 1-бис(диэтиламино)фосфино-2-оксоазепан
- 4 Установлено, что взаимодействие N-фосфорилированных трех- и пятивалентных производных 2-оксоазепана с диацетатом меди приводит к образованию шестичленных комплексных соединений Проведенный анализ структуры и геометрии полученных медных комплексов квантово-химическим методом *ab initio* выявил, что образование комплекса происходит за счет координационных связей, возникающих между атомом меди, карбонильным кислородом 2-оксоазепана и ближайшего к фосфору атома (атом азота N-этильной группы или атом кислорода оксолановых пяти- и шестичленных циклов)
  - 5 Впервые выявлена каталитическая активность медных комплексов соединений трех- и пятивалентного фосфора в реакциях олигомеризации  $\epsilon$ -капролактама с полифторированным спиртом и глицерином Установлено, что использование данных комплексов позволяет проводить целенаправленный синтез низкомолекулярных олигомеров  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты с числом мономерных звеньев от 1 до 5. Эти олигомеры представляют интерес при разработке препаратов для лечения ожогов, регенерации костной ткани, для борьбы с вирусами гриппа, полифторированные эфиры  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты используются как модификаторы полимерных материалов

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

- 1 Пугачева Е А Реакция  $\epsilon$ -капролактама с 1,1,3-тригидроперфторпропанолом, катализируемая медными комплексами амидов фосфористой кислоты / А И Рахимов, С А Косенкова, Е А Пугачева, Н А Сторожакова // ЖОХ / РАН – 2007 – Т 77, вып 6 – С 1052
- 2 Рахимов А И Особенности окисления амидов фосфористой кислоты серой и селеном / А И Рахимов, Е А Пугачева // Изв ВолГТУ Серия «Химия и технология элементарноорганических мономеров и полимерных материалов» межвуз сб научн. ст / ВолГТУ – 2007. – Вып 4, № 5 – С 56 – 58
- 3 Каталитический синтез эфиров олигомеров  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты и глицерина в присутствии медных комплексов соединений трех-, пятивалентного фосфора / А И Рахимов, С А Косенкова, Е А Пугачева, Н А Сторожакова // Современные проблемы науки о полимерах тез докл 3-й С.-Петербург конф

- молодых уч. с междунар. участ , 17 – 19 апр. 2007 / Санкт-Петерб гос. политехн ун-т [и др ] – СПб, 2007 – С 165
- 4 Комплексные соединения амидов фосфора в синтезе олигомеров  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты / А И Рахимов, С А Косенкова, Е. А Пугачева, Н А Сторожакова // Современные проблемы науки о полимерах. тез докл 3-й С - Петерб конф молодых уч с междунар участ , 17 – 19 апр 2007 / Санкт-Петерб гос политехн ун-т [и др ] – СПб, 2007 – С 109
  - 5 Пугачева Е А Реакция соединений Р(III) с элементами VI А группы / Е А Пугачева, А И Рахимов // X Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г Волгоград, 8 – 11 ноября 2005 г тез докл / ВолгГТУ и др – Волгоград, 2006 – С 27 – 28
  - 6 Рахимов А. И. Синтез N-бис(диэтиламино)фосфотионил-2-оксоазепана / А И Рахимов, Е А Пугачева // ЖОХ / РАН – 2006 – Т 76, вып 2 – С 344
  - 7 Рахимов А И Синтез и свойства фосфорсодержащих производных азепана / А И Рахимов, Е. А Пугачева // Advanced Science of Organic Chemistry ASOC CRIMEA 06 abstracts of International Symposium, Sudak, Crimea, June 26 – 30, 2006 / НАН Украины и др – Судак (Украина), 2006 – С С – 137
  - 8 Косенкова С А Реакции  $\epsilon$ -капролактама с сохранением и с раскрытием цикла / С А Косенкова, Е А Пугачева, А И Рахимов //IX Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, Волгоград, 9 – 12 ноября 2004 г Направление № 16 "Экология, охрана среды, строительство" тез докл / Волгогр гос архит-строит. ун-т и др - Волгоград, 2005 – С 29 – 30
  - 9 Пугачева Е. А Реакция этиленхлорфосфита с  $\epsilon$ -капролактамом / Е А Пугачева, А И Рахимов // IX Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, Волгоград, 9 – 12 ноября 2004 г.: тез докл. / ВолгГТУ и др – Волгоград, 2005. – С. 27.
  - 10 Рахимов А И Синтез и свойства триамида фосфористой кислоты на основе  $\epsilon$ -капролактама / А И Рахимов, Е А. Пугачева // Актуальные проблемы современной науки. Естественные науки. Часть 9 Органическая химия тр 1 Междунар форума (6 Междунар конф.), 12 – 15 сент 2005 / Самар гос техн ун-т и др – Самара, 2005 – С 73 – 75
  - 11 Рахимов А И. Phosphorcompounds on basis of caprolactam / А И Рахимов, Е А Пугачева // XIV International Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds, Kazan, Russia, June 27 – July 1, 2005 Book of program and abstracts [программа и материалы конф ] / Ин-т орг и физ химии им А Е Арбузова и др – Казань, 2005 – С P119

Подписано в печать 18.10 2007 г. Заказ № 881 Формат 60x84 1/16 Тираж 100 экз  
Усл печ л 1.0. Печать офсетная. Бумага офсетная

Типография «Политехник» Волгоградского государственного технического  
университета  
400131, Волгоград, ул Советская, 35