



Анализ спектров ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  свидетельствует, что фосфонаты (IIa—д, III) существуют практически на 100% в форме одного изомера — енола В, гидроксильная группа которого связана внутримолекулярной водородной связью с карбонильной группой  $\beta$ -дикарбонильного фрагмента.

В ИК спектрах пентадиенолов (IIa—д, III) содержится характерная группа полос поглощения сопряженной системы связей  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  в области  $1560-1710\text{ см}^{-1}$ , полоса хелатированной гидроксильной группы  $2900-2980\text{ см}^{-1}$ , положение которой не зависит от концентрации исследуемого раствора, что свидетельствует о внутримолекулярном характере водородной связи. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наиболее показательным является одиночный сигнал гидроксильного протона в области слабого магнитного поля ( $12.5-17\text{ м. д.}$ ). Такое положение сигнала группы  $\text{OH}$  характерно для енолов, стабилизированных внутримолекулярной водородной связью [2]. Следует отметить также магнитную эквивалентность двух метильных групп  $\beta$ -дикарбонильного фрагмента в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (IIa—в). Сигналы, которые относятся к метоксильным группам фосфонильного

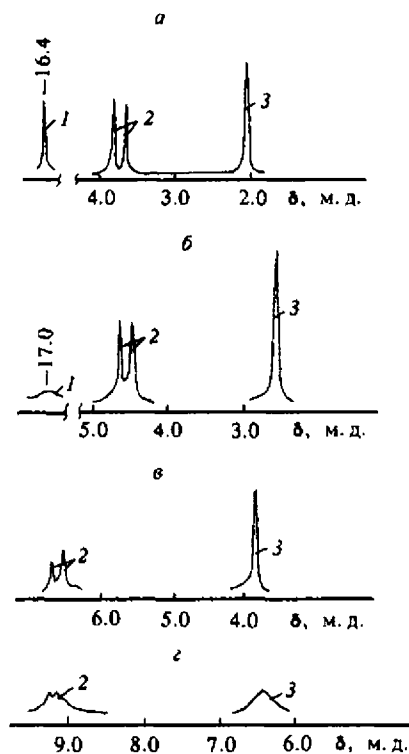


Рис. 1. Изменения в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  диметил[2-(1,1-дихлор-3-ацетил-4-гидрокси-1,3-пентадиенил)]фосфоната (IIa) в зависимости от соотношения  $\text{Eu(fod)}_3/\text{субстрат}$  в  $\text{CCl}_4$ :  $1/z = 0$  (a),  $0.15$  (б),  $0.49$  (в),  $1.11$  (г). 1 —  $\text{OH}$ , 2 —  $\text{CH}_3\text{OP}$ , 3 —  $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ .

заместителя, регистрируются в виде дублета с константой спин-спинового взаимодействия  $^4J_{\text{PH}} 11.2\text{ Гц}$ . Приведенные данные, а также зависимости, полученные при изучении спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (II) с применением лантаноидных сдвигающих реагентов (рис. 1—5), позволили однозначно отнести структуру енола к форме В. Методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  было проведено исследование влияния полярности растворителя ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) и концентрации раствора (от  $0.05$  до  $0.5$  моль/л) на положение keto-енольного равновесия соединений (IIa—д). Смещения равновесия в сторону keto-формы при этом отмечено не было,

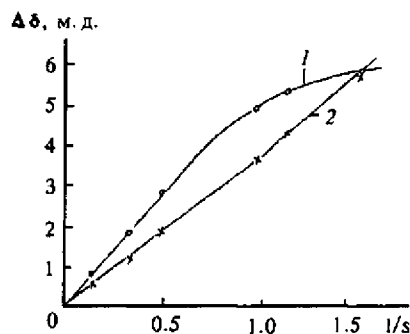


Рис. 2. Кривые магнитного титрования  $\delta = f(1/z)$  фосфоната (IIa). 1 —  $\text{CH}_3\text{OP}$ , 2 —  $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ .

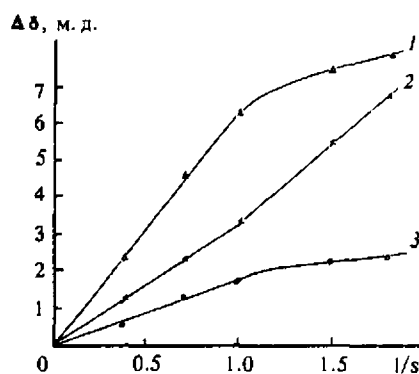


Рис. 3. Кривые магнитного титрования  $\delta = f(1/z)$  фосфоната (IIб). 1 —  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$ , 2 —  $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ , 3 —  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$ .

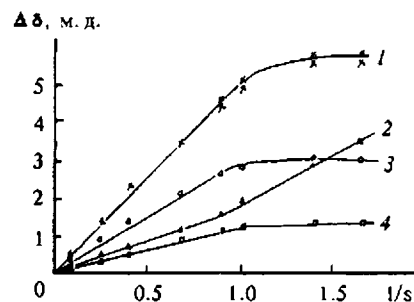


Рис. 4. Кривые магнитного титрования  $\delta = f(1/z)$  фосфоната (IIг). 1 —  $\text{CH}_3\text{OP}$ , 2 —  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , 3 —  $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ , 4 —  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ .

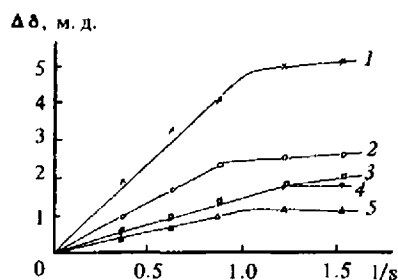


Рис. 5. Кривые магнитного титрования  $\delta = f(1/s)$  фосфоната (IIa). 1 -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$ , 2 -  $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$ , 3 -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , 4 -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 5 -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ .

что свидетельствует о прочной внутримолекулярной водородной связи в енолах (IIa—д).

Существование фосфонатов (IIa—д) в форме енолов с внутримолекулярной водородной связью свидетельствует об их высокой кислотности. В связи с этим нами было проведено измерение равновесной  $\text{CH}$ -кислотности полученных соединений методом потенциометрического титрования в водном растворе. Метод определения и формулы расчета  $pK_a$  приведены в экспериментальной части. Ниже приведены величины  $pK_a$  пентадиенолов (IIa, б, г) в воде при  $20^\circ\text{C}$ . Для сравнения приводим значения  $pK_a$  ацетилацетона — 9.03 [3], ацетоуксусного эфира — 8.09 (енол), 10.49 (кетон) [4].

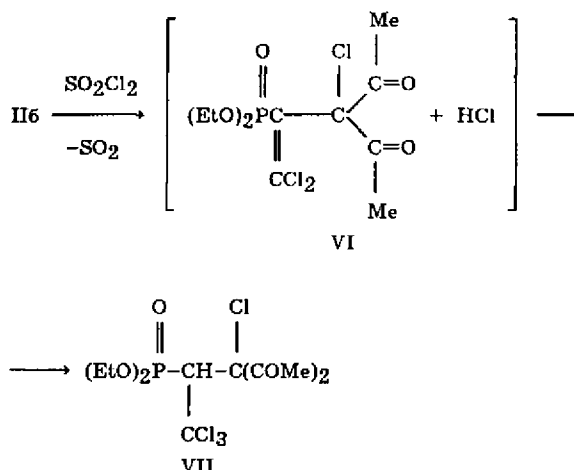
| №      | IIa  | IIб  | IIг  |
|--------|------|------|------|
| $pK_a$ | 6.42 | 6.55 | 6.79 |

Как видно из полученных величин  $pK_a$ , соединения (II) относятся к довольно сильным  $\text{CH}$ -кислотам, сравнимым с трифторацетоном ( $pK_a$  6.54) [5].

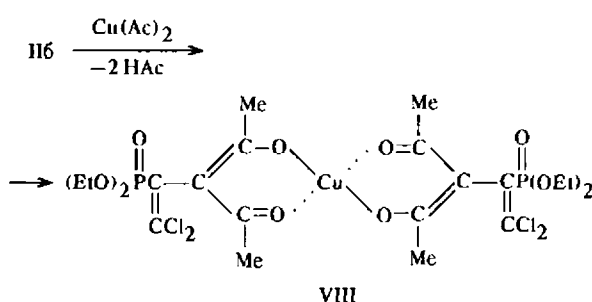
Наличие в молекуле фосфорилированных пентадиенолов (II) нескольких реакционных центров предопределило многообразие их химических свойств. Силилирование и ацилирование

фосфоната (IIб), как и большинства енолов, протекает региоспецифично по кислородному атому.

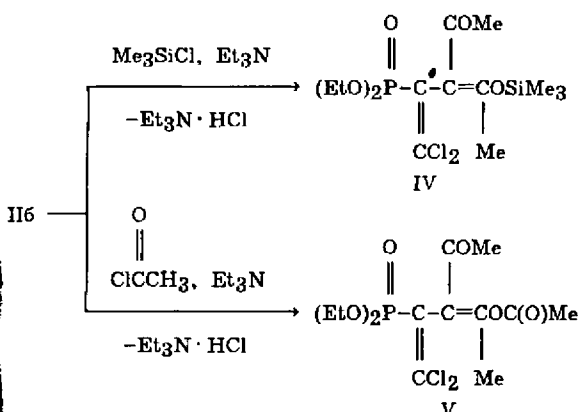
Хлорирование соединения (IIб) хлористым сульфуром приводит к фосфонату (VII). По-видимому, первоначально присоединение хлора протекает по связи  $\text{C}=\text{C}$  хелатного кольца. Элиминирование хлористого водорода приводит к дикарбонильному соединению (VI), которое легко дает аддукт с  $\text{HCl}$  по поляризованной этиленовой связи.



Енолы (II), содержащие фосфонильную группу и  $\beta$ -дикарбонильный фрагмент, являются полидентатными лигандами. В связи с этим было интересно изучить влияние природы металла на комплексообразование с различными координационными центрами этих соединений. Установлено, что с солями меди, кобальта, никеля они образуют хелатные комплексы, растворимые в органических растворителях. Комплекс с медью выделен в индивидуальном состоянии при добавлении енола (IIб) к водному раствору ацетата меди. Выпавшие кристаллы представляют собой хелатные комплексы (VIII) фосфонатов с ионами меди в соотношении 2:1.



Комплексы с солями кобальта и никеля получены в водных ( $\text{D}_2\text{O}$ ) растворах. Их образование зафиксировано методом спектроскопии ЯМР



<sup>1</sup>H. Согласно полученным спектральным данным, эти комплексы также имеют хелатное строение. Причем в зависимости от pH раствора образуются комплексы состава 1:1 и 2:1.

Иная картина наблюдается при комплексообразовании с традиционными сдвигающими реагентами: безводными трис-β-дикетонатами европия — дипивалоилметанатом европия Eu(dpm)<sub>3</sub> и 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-октади-4,6-оном Eu(fod)<sub>3</sub>.

В качестве примера использования сдвигающего реагента на рис. 1 приведены спектры фосфоната (IIa) в отсутствие (а) и после прибавления сдвигающего реагента (б—г). Спектры (б—г) на рис. 1 соответствуют различным концентрациям лантаноидных сдвигающих реагентов.

Зависимости сдвигов протонов от соотношения лантаноид/субстрат (l/s) изображены на рис. 2—5. Характер изменений химических сдвигов протонов при добавлении сдвигающего реагента для соединений (IIa—д) практически аналогичен. Приведенные зависимости получены для комплексов с Eu(fod)<sub>3</sub>, спектры аддуктов с Eu(dpm)<sub>3</sub> лишь незначительно отличаются от спектров комплексов с Eu(fod)<sub>3</sub>, поэтому отдельно не обсуждаются.

Из анализа зависимостей, представленных на рис. 2—5, следует, что наибольшее увеличение химических сдвигов при добавлении сдвигающего реагента наблюдается для протонов, связанных с фосфонильной группой. Это свидетельствует о том, что в данном случае координационным центром для фосфорилированных енолов (II) является группа P=O, которая, как известно, благодаря электронодонорным свойствам способна образовывать координационные соединения с ионами редкоземельных элементов [6—8]. При соотношении металл:субстрат = 1:1 достигается насыщение сигнала, а при дальнейшем добавлении сдвигающего реагента снова наблюдается изменение химических сдвигов протонов, указывающее на координацию по карбалкоксильной группе. Можно отметить, что прочность связи фосфонильной группы с ионом металла выше, чем с кислородом карбонильной группы. Об этом свидетельствует то, что при добавлении первых порций сдвигающего реагента (избыток лиганда) ион лантаноида координируется по группе P=O. Линейный характер зависимостей изменения химических сдвигов от l/s указывает на то, что образуются аддукты преимущественно одного состава, а наличие четких перегибов при l/s ~ 1 указывает,

что соответствующие аддукты имеют высокую прочность и их состав соответствует стехиометрии 1:1.

Таким образом, при изучении координационных свойств фосфонатов (II) установлено, что они содержат донорные центры, избирательные по отношению к различным металлам. Так, при координации с традиционными сдвигающими реагентами Eu(dpm)<sub>3</sub>, Eu(fod)<sub>3</sub> комплексообразование осуществляется по кислороду фосфонильной группы до соотношения металл:субстрат = 1:1. При дальнейшем увеличении концентрации сдвигающего реагента наблюдается координация по кислороду карбалкоксильной группы. В водных растворах с солями кобальта, никеля, меди образуются комплексы состава 1:1—1:2 с координацией металла по хелатному циклу и не наблюдается координации по группе P=O.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений записаны на спектрометре UR-20 (тонкий слой или таблетка с KBr). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получены на приборе Tesla BS-487B с рабочей частотой 80 МГц в растворе CCl<sub>4</sub>, Gemini-200 Varian с рабочей частотой 200 МГц в растворе CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт — ГДМС. Спектры ЯМР <sup>31</sup>P зарегистрированы на приборе Bruker WR-200 при рабочей частоте 80.026 МГц в CCl<sub>4</sub> или бензоле относительно внешнего стандарта — 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H комплексов фосфонатов (II) с лантаноидными сдвигающими реагентами сняты на приборе Tesla BS-487B (80 МГц) с внутренним стандартом — ТМС.

**Общая методика получения фосфонатов (II).** К 0.1 моля хлорпроизводного (I) при охлаждении до 15—20°C и перемешивании прибавляли по каплям 0.1 моля триалкилфосфита. Смесь выдерживали при перемешивании 1 ч, оставляли на ночь при комнатной температуре. Хлористый алкил удаляли в вакууме водоструйного насоса. Фосфонаты (II) выделяли перегонкой в вакууме. Выход 82—89%.

Фосфонаты (IIa, б, г, д) описаны нами ранее [1].

**Дипропил[2-(1,1-дихлор-3-ацетил-4-гидрокси-1,3-пентадиенил)]фосфонат (IIв)** получен из трихлорэтилиденацетилацетона и трипропилфосфита. Выход 73%, т. кип. 131—132°C (0.06 мм рт. ст.). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1565, 1615 (C=C—C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.9 м (6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.67 м (4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>O), 2.0 с (6H, CH<sub>3</sub>C=), 4.0 м (4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>O), 16.5 с (1H, OH). δ<sub>p</sub> 11.15 м. д. Найде-

но, %: Cl 19.77; P 8.99.  $C_{13}H_{21}Cl_2O_5P$ . Вычислено, %: Cl 19.74; P 8.62.

**Получение фосфонатов (IIa,г) из трихлорэтиленовых производных  $\beta$ -дикарбонильных соединений (I) и диметилтриметилсилилфосфита.** К раствору 0.1 моля хлорида (I) в 30 мл эфира при 20–25°C прибавляли по каплям диметилтриметилсилилфосфит. Выдерживали при этой температуре 2 ч, растворитель удаляли в вакууме, остаток фракционировали. Выход 78%. Константы соединений (IIa,г), полученных обоими методами, совпадают.

**Этил[2-(2,2-дихлор-1-трифенилфосфонийхлорид)-3-гидрокси]-2-бутеноат (III).** К раствору 0.025 моля трихлорэтиленацетоуксусного эфира в 15 мл эфира при охлаждении до 5–10°C и перемешивании прибавляли по каплям раствор 0.025 моля трифенилфосфина в 50 мл эфира. Выпавший в осадок продукт отфильтровывали, высушивали в вакууме водоструйного насоса. Выход 67%, т. пл. 162–164°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1605, 1705 ( $C=C-C=O$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.03 т (3H,  $CH_3CH_2O$ ), 2.20 с (3H,  $CH_3C=$ ), 3.87 к (2H,  $CH_3CH_2O$ ), 7.57 с (15H,  $C_6H_5$ ), 12.6 с (1H, OH).  $\delta_P$  25.0 м. д. Найдено, %: Cl 20.26; P 5.85.  $C_{26}H_{24}O_3Cl_3P$ . Вычислено, %: Cl 20.38; P 5.93.

**Диэтил[2-(1,1-дихлор-3-ацетил-4-триметилсилилокси-1,3-пентадиенил)]фосфонат (IV).** К раствору 0.05 моля енола (IIг) и 0.05 моля триэтиламина в 20 мл эфира при охлаждении до 0–5°C и перемешивании добавляли по каплям 0.05 моля триметилхлорсилана. Выдерживали 1 ч при 20°C. Солянокислый триэтиламин отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Продукт фракционировали в вакууме. Выход 70%, т. кип. 126–127°C (0.18 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4975. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1155 ( $SiO$ ), 1265, 1429 ( $Si-CH_3$ ), 1625, 1675, 1702 ( $C=C-C=O$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.22 с, 0.3 с [9H,  $Si(CH_3)_3$ ], 1.25 т (6H,  $CH_3CH_2O$ ), 2.0 с (3H,  $CH_3C=O$ ), 2.20 с, 2.22 с (3H,  $CH_3C=$ ), 4.02 м (4H,  $CH_3CH_2O$ ).  $\delta_P$  10.2 м. д. Найдено, %: Cl 17.63; P+Si 14.63.  $C_{14}H_{25}Cl_2O_5PSi$ . Вычислено, %: Cl 17.58; P 7.67; Si 6.96.

**Диэтил[2-(1,1-дихлор-3-ацетил-4-ацетокси-1,3-пентадиенил)]фосфонат (V).** К раствору 0.05 моля енола (IIг) и 0.05 моля триэтиламина в 20 мл эфира при охлаждении до 0–5°C и перемешивании прибавляли по каплям 0.05 моля хлористого ацетила. Выдерживали 1 ч при 20°C. Солянокислый триэтиламин отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Продукт фракционировали в вакууме. Выход 74%, т. кип. 134–135°C (0.2 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$

1.4936. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1615, 1700 ( $C=C-C=O$ ), 1765 ( $C=O$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.249 т, 1.286 т (6H,  $CH_3CH_2O$ ), 2.10 с (3H,  $CH_3C=$ ), 2.157 с (3H,  $CH_3C=O$ ), 2.30 с, 2.33 с (3H,  $CH_3COO$ ), 4.09 м (4H,  $CH_3CH_2O$ ).  $\delta_P$  7.53 м. д. Найдено, %: Cl 19.65; P 8.32.  $C_{13}H_{19}Cl_2O_6P$ . Вычислено, %: Cl 19.00; P 8.30.

**Диэтил[2-(1,1,1-трихлор-3-ацетил-3-хлор-4-оксопентил)]фосфонат (VII).** К 0.5 моля енола (IIг) при охлаждении до 0–5°C и перемешивании добавляли по каплям 0.05 моля хлористого сульфуррила. Перемешивали 1 ч при 20°C, затем выдерживали при 20°C 16 ч. Солянокислый триэтиламин отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Продукт фракционировали в вакууме. Выход 76%, т. кип. 124–125°C (0.2 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5067. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1710 ( $C=O$ ). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.315 т (6H,  $CH_3CH_2O$ ), 2.01 с, 2.407 с (6H,  $CH_3C=O$ ), 4.086 м (4H,  $CH_3CH_2O$ ), 5.21 д (1H,  $CH-P$ ,  $^2J_{PH}$  25 Гц).  $\delta_P$  9.5 м. д. Найдено, %: Cl 31.19; P 9.36.  $C_{11}H_{17}Cl_4O_5P$ . Вычислено, %: Cl 31.78; P 9.25.

**Комплекс диэтил[2-(1,1-дихлор-3-ацетил-4-ацетокси-1,3-пентадиенил)]фосфоната (IIб) с Cu(II) (VIII).** К раствору 0.005 моля ацетата меди в 12 мл воды при 35–40°C прибавляли 0.01 моля енола (IIб). Оставляли для кристаллизации. Кристаллы комплекса отфильтровывали, высушивали на воздухе. Выход 61%, т. пл. 127–129°C. Найдено, %: Cl 19.65; P 8.62.  $C_{22}H_{32}Cl_4CuO_{10}P_2$ . Вычислено, %: Cl 19.59; P 8.55.

**Определение  $pK_a$  фосфонатов (II).** Величины  $pK_a$  фосфорилированных енолов (II) определяли методом потенциометрического титрования, используя методику [9]. Титровали 50 мл 0.01 М. раствора исследуемого вещества. Титрант — 2.5 мл 0.2 н. раствора едкого натра. Измерения проводились в воде при 20°C на приборе pH-340.

Расчет  $pK_a$  проводили по следующей формуле [9].

$$pK = pH - \lg \frac{x}{c - x} - \lg \frac{\gamma_{X-}}{\gamma_{HX}}$$

Здесь  $x$  — концентрация NaOH в точке нейтрализации,  $c$  — начальная концентрация исследуемого вещества,  $\gamma_{X-}$ ,  $\gamma_{HX}$  — коэффициенты активности,  $\gamma_{HX}$  принимали равным единице, так как HX не ионизирован.

Коррекцию активности  $\gamma$  проводили по формуле Дебая—Хюккеля  $-\lg \gamma = 0.5z_i^2\mu$ , где  $z_i$  — заряд

иона,  $\mu$  — ионная сила раствора, равная  $0.5 \sum c_i z_i^2$ .

а. *Спектры со сдвигающимися реагентами.* Анализировали изменения химических сдвигов и формы линий поглощения в зависимости от концентрации лантаноидных сдвигающих реагентов. Сдвигающие реагенты очищали сублимованием в вакууме. В качестве растворителей использовали  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , предварительно очищенные от следов влаги и кислот и выдержанные над молекулярными ситами.

б. *Спектры с переходными металлами.* Для получения комплексов с кобальтом, никелем и медью были приготовлены водно-спиртовые растворы фосфонатов (II) ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  в соотношении 1:1) с концентрацией 0.1—0.4 моль/л, содержащие соли  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ . Исследовали спектры ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов фосфонатов (II) с варьированием соотношения металл:лиганд от 1:1 до 1:2 в широких пределах pH раствора. Безводные соли получали из кристаллогидратов удалением воды по методике [10]. Спектры регистрировались по методике [11]. Условия измерения (температура, приборные параметры) поддерживали постоянными для каждой серии измерений.

### Список литературы

- [1] Маленко Д.М., Симулова Н.В., Ситица А.Д. // ЖОХ. 1988. Т. 58. Вып. 8. С. 1921–1923.
- [2] Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 592 с.
- [3] Laloi L., Rumpf P. // Bull. Soc. chim. 1961. Vol. 9. P. 1645–1653.
- [4] Eidnoff M.L. // J. Am. Chem. Soc. 1945. Vol. 67. N 12. P. 2072–2073.
- [5] Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П. СН-Кислоты. М.: Наука, 1980. 248 с.
- [6] Burger L.L. // Nucl. Sci. Eng. 1963. Vol. 16. N 4. P. 428–439.
- [7] Kasman Y., Awerbouch O. // Tetrahedron. 1971. Vol. 27. P. 5600.
- [8] Rachman Y. // Spectr. Lett. 1980. Vol. 13. N 8. P. 513–516.
- [9] Pearson R.G., Dillon R.L. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 12. P. 2439–2427.
- [10] Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Химия, 1974. 408 с.
- [11] Тихонов В.П., Костромина Н.А. // ТЭХ. 1983. Т. 19. № 2. С. 244.