

УДК 547.13+547.241+547.233

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛАМИНОФОСОНАТОВ

© С.В. Самойлов, А.Н. Невструев

Samojlov S.V., Nevstruev A.N. Parallel synthesis of ferrocenylalkylaminophosphonates. A Solidphase synthesis in the three-component system of a series of ferrocenylalkylaminophosphonates by condensation of ferrocenylcarboxaldehyde, dialkylphosphonates and primary amines is carried out.

ВВЕДЕНИЕ

Особый интерес представляют собой фосфор- и азотсодержащие производные ферроцена, которые образуют прочные комплексные соединения с тяжелыми металлами, следовательно, они могут быть использованы в качестве катализаторов асимметрического синтеза. С их помощью в асимметрическом гомогенном или гетерогенном синтезе достигнуты высокие оптические выходы [1, 2]. Известно, что гидрофосфорильные соединения в условиях реакции Кабачника-Филдса позволяют получить с высокими выходами α -аминофосфонаты [3, 4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Была проведена серия синтезов неизвестных ранее алкиламинофосфонатов на основе модификации реакции Кабачника-Филдса. Конденсация проводилась при сплавлении реакционной смеси ферроценкарбоксальде-

гида – гидрофосфорильное соединение – амин с последующим выдерживанием при 25°C в течение 3–10 дней, при этом были получены результаты, отображенные на схеме 1.

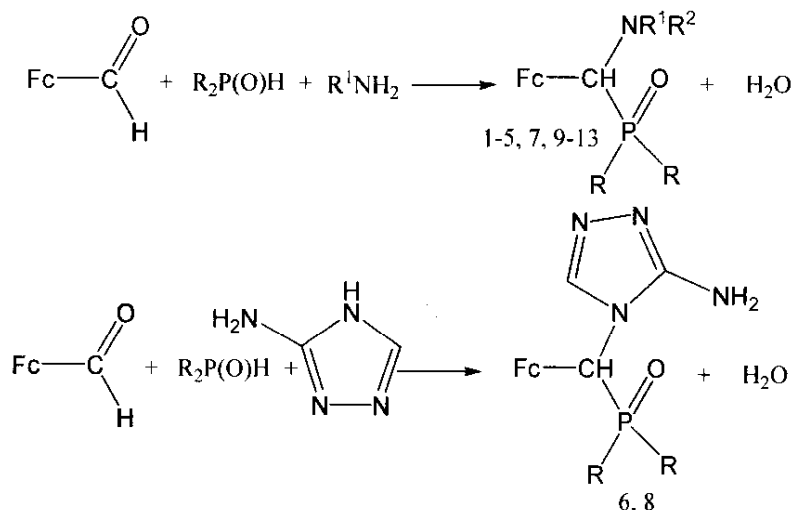
При этом увеличение длины углеводородного радикала на одну метиленовую группу уменьшает в среднем выход конечного продукта на 5–10%.

Полученные соединения представляют собой кристаллические вещества желтого, красного или коричневого цвета. Состав и строение подтверждается данными элементного анализа, ИК, масс-спектроскопии (табл. 1, 2).

ВЫВОДЫ

Был осуществлен твердофазный синтез в трехкомпонентной системе серии ферроценилалкиламинофосфонатов, проведены спектральные исследования полученных продуктов.

Схема 1



R=OPr; 1: R¹=-2-гидрокси-Ph; 3: R¹=-CO-NH-Ph; 7: R¹=-3,4-дихлор-Ph;
 10: R¹=пиримидин-2-ил; 12: R¹=-C(CH₂OH)₃;
 R=OBU; 2: R¹=-2-гидрокси-Ph; 4: R¹=-CO-NH-Ph; 5: R¹=-3,4-дихлор-Ph;
 9: R¹=-4-нитро-Ph; 11: R¹=пиримидин-2-ил; 13: R¹=-C(CH₂OH)₃.

Таблица 1

Ферроценилалкиламинофосфонаты

| № п/п | $t_{пл}$, °C | Выход, % | Элементный анализ | | | | | |
|-------|---------------|----------|-------------------|-------|------|------------|-------|------|
| | | | Вычислено, % | | | Найдено, % | | |
| | | | Fe | N | P | Fe | N | P |
| 1 | 130-134 | 64 | 12,60 | 3,16 | 6,99 | 12,43 | 3,24 | 7,20 |
| 2 | 124-128 | 41 | 11,85 | 2,97 | 6,57 | 11,80 | 3,05 | 6,57 |
| 3 | 185-188 | 62 | 11,87 | 5,96 | 6,59 | 12,05 | 5,73 | 6,78 |
| 4 | 95-98 | 54 | 11,21 | 5,62 | 6,22 | 11,25 | 5,48 | 6,36 |
| 5 | 131-134 | 54 | 10,65 | 2,67 | 5,91 | 10,50 | 2,74 | 5,83 |
| 6 | 165-168 | 30 | 12,51 | 12,55 | 6,94 | 12,46 | 12,60 | 6,90 |
| 7 | 205-208 | 65 | 11,26 | 2,82 | 6,24 | 11,44 | 2,63 | 6,22 |
| 8 | 182-185 | 38 | 13,35 | 13,40 | 7,41 | 13,30 | 13,46 | 7,38 |
| 9 | 170-174 | 61 | 11,16 | 5,60 | 6,19 | 11,15 | 5,70 | 6,03 |
| 10 | 173-176 | 36 | 13,01 | 9,79 | 7,22 | 13,28 | 9,65 | 7,36 |
| 11 | 133-136 | 24 | 12,21 | 9,19 | 6,77 | 12,40 | 9,05 | 6,90 |
| 12 | 105-108 | 35 | 12,27 | 3,08 | 6,80 | 12,30 | 3,00 | 6,86 |
| 13 | 240-244 | 25 | 11,55 | 2,90 | 6,41 | 11,56 | 2,81 | 6,60 |

Таблица 2

Ферроценилалкиламинофосфонаты (спектральные характеристики)

| № п/п | Масс-спектр, m/z | ИК-спектр, см ⁻¹ |
|-------|---|---|
| 1 | 305 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-H], 240 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-C ₅ H ₅ -II], 212 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-C ₆ H ₅ O], 186 [C ₁₀ H ₁₀ Fe], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3438 (O-H), 3372-3130 _{шп} (N-H), 1621 (C-N), 1405 (Fe), 1295 (C-N), 1260 (P=O), 1182 (P-O-C), 1124 (Fe), 1035 (Fe), 802 (Fe), 495 (Fe) |
| 2 | 305 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-H], 240 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-C ₅ H ₅ -II], 212 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-C ₆ H ₅ O+H ⁺], 185 [C ₁₀ H ₆ Fe], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3427 (O-H), 3300-3157 _{шп} (N-H), 1616 (C-N), 1410 (Fe), 1326 (C-N), 1286 (P=O), 1221 (O-Ar), 1185 (P-O-C), 1136 (Fe), 1068 (Fe), 826 (Fe), 500 (Fe) |
| 3* | 499 [M+H ⁺], 521 [M+Na ⁺], 1019 [2M], 333 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-C ₆ H ₅], 363 [M-C ₇ H ₇ N ₂ O] | 3352 (N-H), 1637 (C=O), 1608 (C-N), 1411 (Fe), 1440 (Fe), 1305 (C-N), 1225 (P=O), 1195 (P-O-C), 1130 (Fe), 1027 (Fe), 823 (Fe), 480 (Fe) |
| 4 | 448 [M-C ₆ H ₅], 405 [M-C ₇ H ₆ NO], 331 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-2H], 253 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-C ₆ H ₅ -3H], 239 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-C ₆ H ₅ -NH-2H], 213 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-C ₆ H ₅ -NH-CO-H], 184 [C ₁₀ H ₉ Fe-II], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3382 (N-H), 1691 (C=O), 1631 (C-N), 1556 (Fe), 1325 (Fe), 1300 (C-N), 1218 (P=O), 1195 (P-O-C), 1120 (Fe), 793 (Fe), 470 (Fe) |
| 5* | 551 [M], 574 [M+Na ⁺], 1127 [2M+Na ⁺], 391 [M-C ₆ H ₄ NCl ₂] | 3337 (N-H), 1586 (C-N), 1361 (Fe), 1326 (C-N), 1256 (P=O), 1151 (P-O-C), 1120 (C-Cl), 1076 (C-O-P), 1004 (Fe), 827 (Fe), 495 (Fe) |
| 6 | 392 [M-C ₅ H ₂ N ₄ +H], 336 [M-C ₅ H ₅ -C ₄ H ₆ O], 281 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P], 271 [M-C ₅ H ₅ -C ₄ H ₉ -C ₂ H ₃ N ₄ +2H], 215 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-C ₅ H ₅], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3307 (NH ₂), 3202 (NH ₂), 1556 (C-N), 1376 (Fe), 1303 (C-N), 1237 (P=O), 1207 (C-O-P), 1122 (Fe), 1032 (Fe), 810 (Fe), 490 (Fe) |
| 7 | 359 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P], 322 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-Cl ⁻ -H], 292 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-Cl-C ₅ H ₅ -Fe-II], 186 [C ₁₀ H ₉ Fe+H], 165 [C ₆ H ₁₄ O ₃ P], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3327 (N-H), 1591 (C-N), 1364 (Fe), 1324 (C-N), 1262 (P=O), 1177 (P-O-C), 1119 (C-Cl), 1040 (C-O-P), 1015 (Fe), 805 (Fe), 485 (Fe) |
| 8 | 364 [M-C ₅ H ₂ N ₄], 322 [M-C ₅ H ₅ -C ₃ H ₇ O], 281 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P], 257 [M-C ₅ H ₅ -C ₃ H ₇ -C ₂ H ₃ N ₄ +2H], 215 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-C ₅ H ₅], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3337 (NH ₂), 3217 (NH ₂), 1571 (C-N), 1440 (Fe), 1287 (C-N), 1237 (P=O), 1212 (C-O-P), 1122 (Fe), 1007 (Fe), 815 (Fe), 490 (Fe) |
| 9 | 334 [M-C ₄ H ₁₀ O ₃ P-H], 288 [M-C ₄ H ₁₀ O ₃ P-NO ₂], 198 [M-C ₄ H ₁₀ O ₃ P-C ₆ H ₅ N-NO ₂], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3382 (N-H), 1616 (C-N), 1410 (Fe), 1337 (NO ₂), 1317 (C-N), 1242 (P=O), 1217 (P-O-C), 1132 (Fe), 1012 (Fe), 815 (Fe), 500 (Fe) |
| 10 | 293 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P+H], 262 [M-C ₆ H ₁₄ O-C ₄ H ₅ N ₃], 227 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-C ₅ H ₅], 214 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-C ₄ H ₄ N ₂], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3292 (N-H), 1616 (C-N), 1450 (Fe), 1282 (C-N), 1267 (P=O), 1177 (P-O-C), 1128 (Fe), 1052 (C-O-P), 1022 (Fe), 961 (Fe), 810 (Fe), 473 (Fe) |
| 11 | 293 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P+H], 262 [M-C ₈ H ₁₈ O-C ₄ H ₅ N ₃], 227 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-C ₅ H ₅], 214 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-C ₄ H ₄ N ₂], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3307 (N-H), 1601 (C-N), 1436 (Fe), 1337 (Fe), 1287 (C-N), 1251 (P=O), 1201 (P-O-C), 1081 (C-O-P), 1026 (Fe), 986 (Fe), 811 (Fe), 485 (Fe) |
| 12 | 481 [M-2H], 429 [M-3OH], 315 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-3H], 281 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-2H ₂ O-H], 253 [M-C ₆ H ₁₄ O ₃ P-CH ₂ -3OH], 199 [M-C ₄ H ₁₀ O ₃ N-C ₃ H ₇ -Fe-C ₅ H ₅], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3657-3277 _{шп} (OH и N-H), 1616 (C-N), 1421 (Fe), 1325 (Fe), 1270 (C-N), 1220 (P=O), 1175 (P-O-C), 1120 (Fe), 1057 (C-O-P), 977 (Fe), 815 (Fe), 490 (Fe) |
| 13 | 318 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P], 281 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-2H ₂ O-II], 253 [M-C ₈ H ₁₈ O ₃ P-CH ₂ -3OH], 214 [M-C ₄ H ₁₀ O ₃ N-C ₄ H ₇ -Fe-C ₅ H ₅], 121 [C ₅ H ₅ Fe] | 3660-3243 _{шп} (OH и N-H), 1616 (C-N), 1415 (Fe), 1333 (Fe), 1280 (C-N), 1230 (P=O), 1173 (P-O-C), 1124 (Fe), 1057 (C-O-P), 984 (Fe), 803 (Fe), 485 (Fe) |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры с ионизацией электрораспылением (ESI) для растворов в метаноле с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л регистрировали на масс-спектрометре Finnigan LCQ (положительные ионы⁺). Масс-спектры с ионизацией электронным ударом для растворов в метаноле с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л регистрировали на масс-спектрометре Saturn 2100T (отрицательные ионы).

ИК спектры записаны на спектрофотометре ИКС-29. Образцы готовили в растирке с вазелиновым маслом, между стеклами из NaCl.

Синтезы 1-13: Смесь, содержащую 1 ммоль формилферроцена, 1 ммоль диалкилфосфоната и 1 ммоль амина нагрели до гомогенизации, охладили до 25°C и выдержали в течение 3–10 суток. Смесь растворили в 3 мл бензола и высалили 20 мл гексана. Осадок выдерживали под раствором в течение 24 часов, отфильтровали и высушили под вакуумом над безводным хлоридом кальция (для 1–2). В случае соединений 3–9, смесь растворили в 2 мл этилового спирта и высалили 30 мл воды. Осадок выдерживали под раствором в течение

12 часов, отфильтровали и высушили под вакуумом над безводным хлоридом кальция. Для выделения продуктов 10–13 полученную смесь растворяли в 1 мл бензола и хроматографировали на Al_2O_3 бензолом. Растворитель отогнали под вакуумом, остаток перекристаллизовали из смеси диэтиловый эфир : гексан = 1 : 5. Осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом над безводным хлоридом кальция (для 10–13).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Collman J.P., Hegedus L.S., Norton J.R., Finke R.G. // Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry. University Science Books: Mill Valley, CA, 1987.*
2. *Hegedus, L. S. // Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules. University Science Books: Mill Valley, CA, 1994.*
3. *Самойлов С.В., Бояв В.И., Москаленко А.И. // Синтез новых типов ферроценилалкиламинофосфонатов // VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии. Казань, 2005. С. 245.*
4. *Бояв В.И., Домбровский А.В. // Журнал общей химии. 1977. Т. 47. С. 2215.*

Поступила в редакцию 8 октября 2006 г.