

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛАМИНОФОСФОНАТОВ

С. В. Самойлов, Е. В. Ласкателев, Т. Н. Илюшина, А. Н. Невструев

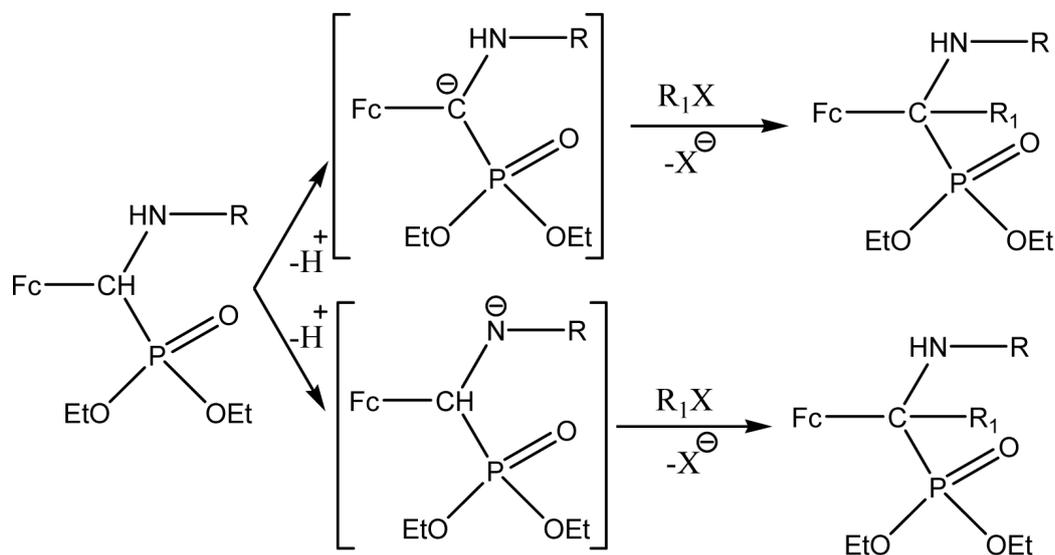
Липецкий государственный педагогический университет

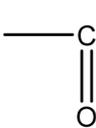
Квантовохимический расчет, проведенный для некоторых видов ферроценилалкиламинофосфонатов, указывает на высокую подвижность водорода СН связи. При алкилировании диэтилового эфира ферроценил-(фениламино)-метилфосфоновой кислоты и диэтилового эфира ферроценил-(3,4-дихлорфениламино)-метилфосфоновой кислоты алкилгалогенидами были получены диэтиловый эфир 1-ферроценил-1-(фениламино)-пентилфосфоновой кислоты, диэтиловый эфир 1-ферроценил-1-(фениламино)-пропилфосфоновой кислоты, диэтиловый эфир 1-ферроценил-1-(3,4-дихлор фениламино)-пентилфосфоновой кислоты, диэтиловый эфир 1-ферроценил-1-(3,4-дихлор фениламино)-пропилфосфоновой кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

В рамках исследования синтеза и модификации новых типов ферроценилалкиламинофосфонатов [1] было проведено изучение направления функционализации в ходе реакции алкилирования. Известно, что атом углерода, связанный с фосфорильной группой, обладающей существенными электроноакцепторными свойствами, носит выраженный анионид-

ный характер [2]. Генерирование карбанионов и их последующая функционализация — широко используемый прием для синтеза разнообразных полифункциональных производных. Однако аминофосфонаты содержат два потенциальных анионидных центра. При этом направление реакции по N-H или C-H связи определяется стабильностью образуемого аниона, в соответствии со схемой 1.



R=Ph (I), 3,4-дихлорфенил (II), п-нитрофенил (III),  (IV),
пиримидин-2-ил (V)

R₁=Bu, Et
X=Br, I.

Схема 1

Результаты расчета стабильности С- и N-анионов ферроценилалкиламинофосфонатов (B3LYP/3-21G)

| Соединение | Энергия исходной молекулы, а.е. | Депротонирование атома углерода | | | Депротонирование атома азота | | |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|--------------|------------------------------|---------------|---------------|
| | | анион (а.е.) | ΔE, а.е. | ΔE, кДж/моль | анион (а.е.) | ΔE, а.е. | ΔE, кДж/моль |
| I | -2687,67568 | -2687,1063 | 0,56939 | 1494,9 | — | — | — |
| II | -3602,4650 | -3601,9064 | 0,5586 | 1463,0 | -3601,9008 | 0,5642 | 1478,2 |
| III | -2891,0236 | -2890,4695 | 0,5541 | 1451,7 | -2890,4658 | 0,5578 | 1471,4 |
| IV | -2855,4674 | -2854,8877 | 0,5797 | 1518,8 | -2854,8977 | 0,5697 | 1492,6 |
| | | | | | -2854,8948 (α-Ph) | 0,5726 (α-Ph) | 1500,2 (α-Ph) |
| V | -2719,5759 | -2718,9979 | 0,5779 | 1517,5 | -2718,992 | 0,5830 | 1530,7 |

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полные энергии молекулы исходных веществ и анионов рассчитывались в приближении B3LYP/HF 3-21 G. Выбор приближения определялся тем, что метод Хартри-Фока в чистом виде дает некорректные геометрические параметры для производных ферроцена, для которых имеются данные рентгеноструктурного анализа. Метод B3LYP позволяет получить более достоверные результаты. Дальнейшее расширение базиса приводит к резкому увеличению времени расчета.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице 1.

Таким образом, соединения (II, III, V) легче образуют С-анионы и алкилирование должно идти преимущественно по атому углерода.

Для N-аниона соединения I при расчете не было обнаружено минимума энергии, так что и в этом случае более вероятно С-алкилирование. Соединение IV имеет еще один возможный реакционный центр — атом азота в α-положении от фенильного радикала, что также было учтено при выполнении расчетов. Для этого соединения, в отличие от остальных, более вероятно N-алкилирование.

Следует также отметить, что мономолекулярный отрыв протона требует высоких энергетических затрат (порядка 1500 кДж/моль) и вряд ли осуществим. Реакция может протекать по бимолекулярному механизму в присутствии сильных оснований, например бутиллития, в соответствии со схемой 2 или аналогично в случае N-алкилирования.

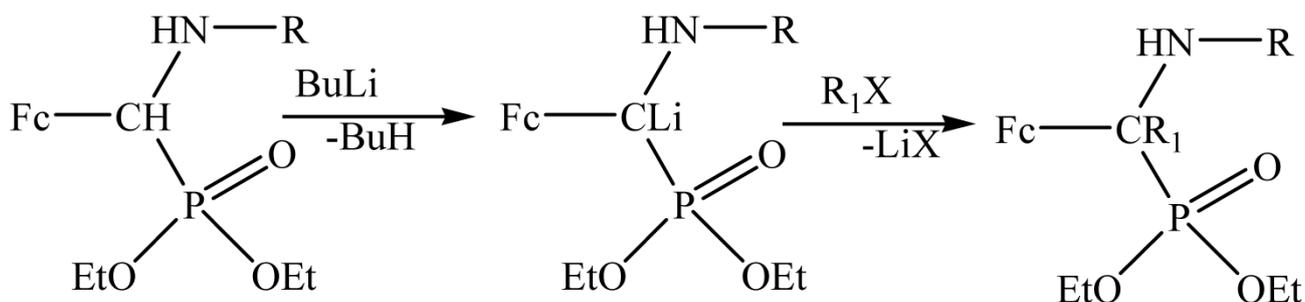


Схема 2

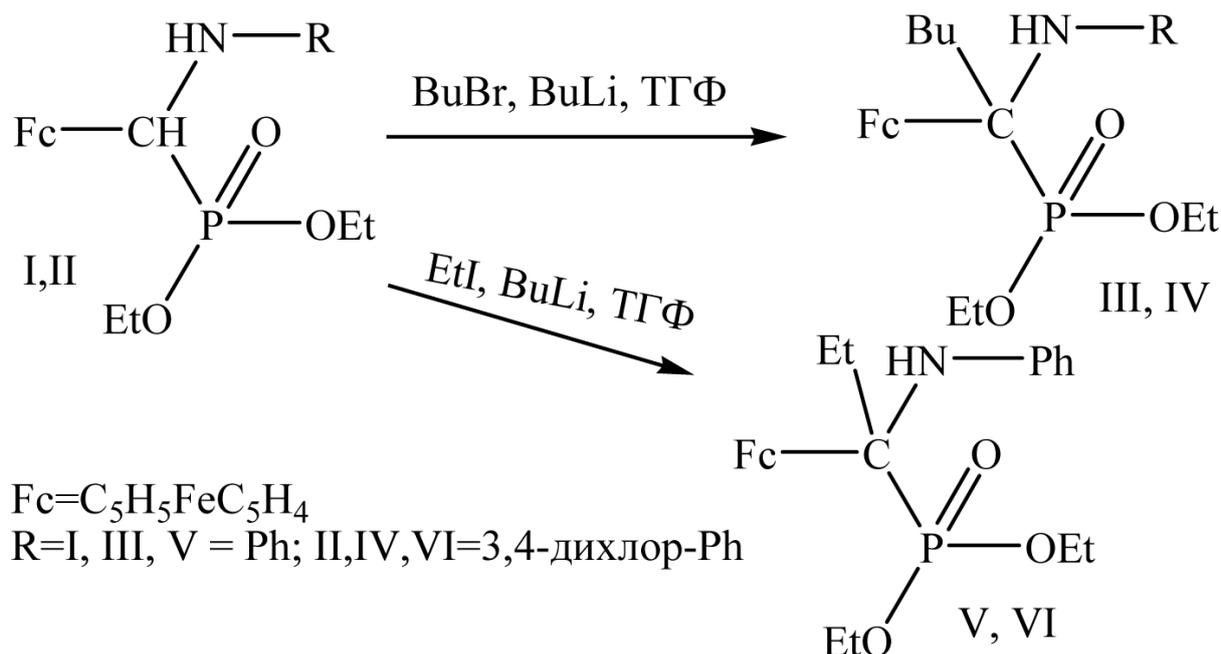


Схема 3

Корреляция между соотношением СН- и NH-кислотности ферроценилалкиламинофосфонатов и направлением протекания реакции алкилирования должна сохраниться, но это предположение требует экспериментального подтверждения. Поэтому было выполнено алкилирование по классической схеме с использованием в качестве основания бутиллития [3], что позволило осуществить замещение водорода по С-Н связи. При этом получены результаты, отображенные на схеме 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ферроценилалкиламинофосфонаты вступают в реакции замещения с мягкими алкилирующими агентами по СН связи, что подтверждается данными квантовохимических расчетов, а также экспериментальными данными. Стабильность карбанионов ферроценилалкиламинофосфонатов обусловлена, по-видимому, акцепторными свойствами диэтилфосфоновой группы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез диэтилового эфира 1-ферроценил-1-(фениламино)-пентилфосфоновой кислоты (Ia), диэтилового эфира 1-ферроценил-1-(фениламино)-пропилфосфоновой кислоты (Ib), диэтилового эфира 1-ферроценил-1-(3,4-дихлор фениламино)-пентилфосфоновой кислоты (IIa), диэтилового эфира 1-ферроценил-1-(3,4-дихлор фениламино)-пропилфосфоновой кислоты (IIb).

1 ммоль субстрата растворили в 5 мл ТГФ. Полученную смесь охладили до 0 °С. При постоянном перемешивании в инертной среде прибавили 1 ммоль бутил лития (2 N раствор в гексане), через 10 минут прибавили 1 ммоль бутил бромида (этил иодида). Смесь перемешивали в течение 12 часов при комнатной температуре. Прибавили 10 мл бензола, раствор промыли 200 мл воды, высушили над карбонатом калия. Удалили под вакуумом растворитель, остаток хроматографировали на оксиде алюминия смесью бензол : гексан = 7 : 3. Растворители отогнали, остаток перекристаллизовали из 20%-ного раствора этилового спирта, высушили под вакуумом над P₂O₅.

1. Диэтиловый эфир 1-ферроценил-1-(фениламино)-пентилфосфоновой кислоты: выход составляет 36%, $t_{\text{пл}} = 103$ °С. Вычислено %: Fe 11.55, N 2.90, P 6.41. Найдено %: Fe 11.89, N 2.84, P 6.35. m/z (Fe⁵⁶): [M+H-C₄H₁₀O₃P]⁺ 347, [M+H-C₄H₁₀O₃P-C₄H₉]⁺ 290, [M+H-C₄H₁₀O₃P-NHC₆H₅]⁺ 255, [C₅H₅Fe]⁺ 121.

2. Диэтиловый эфир 1-ферроценил-1-(фениламино)-пропилфосфоновой кислоты: выход составляет 44%, $t_{\text{пл}} = 115$ °С. Вычислено %: Fe 12.27, N 3.08, P 6.80. Найдено %: Fe 12.69, N 3.15, P 6.75. m/z (Fe⁵⁶): [M+H-C₄H₁₀O₃P]⁺ 319, [M-C₄H₁₀O₃P-C₂H₅]⁺ 289, [M+H-C₄H₁₀O₃P-NHC₆H₅]⁺ 226, [C₅H₅Fe]⁺ 121.

3. Диэтиловый эфир 1-ферроценил-1-(3,4-дихлор фениламино)-пентилфосфоновой кислоты: выход составляет 20%, $t_{\text{пл}} = 110$ °С. Вычислено %:

Cl 12.84, Fe 10.11, N 2.54, P 5.61. Найдено %: Cl 12.26, Fe 10.65, N 2.30, P 5.82. m/z (Fe⁵⁶): [M+H-C₄H₁₀O₃P]⁺ 415, [M+H-C₄H₁₀O₃P-C₄H₉]⁺ 358, [M+H-C₄H₁₀O₃P-NHC₆H₃Cl₂]⁺ 255, [C₅H₅Fe]⁺ 121.

4. Диэтиловый эфир 1-ферроценил-1-(3,4-дихлор фениламино)-пропилфосфоновой кислоты: выход составляет 25 %, $t_{пл} = 135$ °C. m/z (Fe⁵⁶): [M+H-C₄H₁₀O₃P]⁺ 387, [M-C₄H₁₀O₃P-C₂H₅]⁺ 358, [M+H-C₄H₁₀O₃P-NHC₆H₅]⁺ 226, [C₅H₅Fe]⁺ 121. Вычислено %: Cl 13.53, Fe 10.65, N 2.67, P 5.91. Найдено %: Cl 13.79, Fe 10.31, N 2.84, P 5.71.

Масс-спектр получен на приборе Saturn 2100T при энергии ионизации электрона 70 эВ.

Для расчетов использовался программный комплекс Gaussian 98W [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойлов С.В., Боев В.И., Москаленко А.И. VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии. — Казань: «Центр инновационных технологий», 2005. — С. 245.
2. Марч Дж. Органическая химия: реакции, механизмы и структура / Дж. Марч. — Т.1. — М.: Мир, 1987. — 381 с.
3. M. Gulca-Purcaresu, E. About-Jaudet, N. Colliguon, M. Saquet, E. Masson. Tetrahedron, 52, 2075 (1996).
4. Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel and other, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.