

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.26.118+538.56

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
(±)-ДИФЕНИЛ-4'-ХЛОРФЕНИЛ-[(2-ГИДРОКСИ-1,1-ДИМЕТИЛЭТИЛ)АМИНО]МЕТИЛФОСФОНАТА© 2009 А.Б. Добрынин*, П.И. Грязнов, О.Е. Наумова, И.А. Литвинов,
В.В. Сякаев, В.А. Альфонсов

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

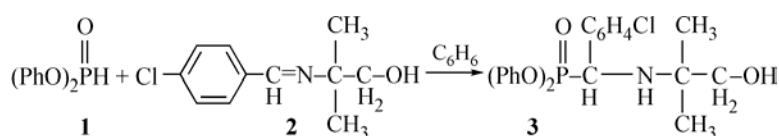
Статья поступила 29 июля 2008 г.

Синтезирован (±)-дифенил-4'-хлорфенил-[(2-гидрокси-1,1-диметилэтил)амино]метилфосфонат и проведено его рентгеноструктурное исследование.

Ключевые слова: кристаллическая и молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ, (±)-дифенил-4'-хлорфенил-[(2-гидрокси-1,1-диметилэтил)амино]метилфосфонат.

В последние годы значительное внимание уделяется разработке программ целенаправленного создания биологически активных α-амино-δ-гидроксифосфонатов [1]. Данные соединения могут быть использованы также в качестве стабилизаторов пластмасс [2] и переносчиков дикарбоновых кислот через жидкую импрегнированную мембрану [3]. Для получения диалкил-(2-гидроксиалкил)-α-аминофосфонатов используют реакции Пудовика [1b, 3, 4] и Кабачника—Филдса [2, 5] и модификации этих процессов [1a, 6]. Несмотря на значительный прогресс в химии 2-гидроксиалкил-α-аминофосфонатов, до настоящего времени не были получены О,О-дифенил-2-гидроксиалкил-α-аминоалкилфосфонаты.

Нами показано, что взаимодействие дифенилфосфита (1) и 2-(4'-хлорбензилиден)амино-2-метил-1-пропанола (2) протекает с образованием (±)-дифенил-4'-хлорфенил-[(2-гидрокси-1,1-диметилэтил)амино]метилфосфоната (3).



Экспериментальная часть. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker СХР-100 (36,47 МГц, ³¹P) и Bruker Avance-600 (600 МГц, ¹H; 150,9 МГц, ¹³C, ¹³C {¹H}).

Соединение 3. К 2,3 г соединения 1 в 3 мл абсолютного бензола при 20 °С и перемешивании добавили 2,1 г соединения 2 в 3 мл бензола. Через 2 ч смесь вакуумировали, отфильтровали и перекристаллизовали 3 из абсолютного диэтилового эфира, выход 3,5 г (78,6%), *T*_{пл} 107—109 °С. δ_r (бензол) 16,0 м.д. (²J_{PC} 24,05 Гц). Найдено, %: Cl 8,15, N 2,94, P 6,78. C₂₃H₂₅ClNO₄P. Вычислено, %: Cl 7,97, N 3,14, P 6,96.

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆), δ, м.д. (*J*, Гц): 0,89 с и 0,94 с (3 + 3H, CH₃); 3,25 д (²J_{HH} 11,0) и 3,47 д (²J_{HH} 11,0) (H + H, CH₂^{a,b}); 4,55 д (²J_{PC} 24,9) (H, PCH); 6,82 т (³J_{HH} 7,3) и 6,89 т (³J_{HH} 7,3) (H + H, H^p, OC₆H₅); 6,95 д д (³J_{HH} 7,3, ⁴J_{POCCH} 8,8) и 7,04 д д (³J_{HH} 7,3, ⁴J_{POCCH} 8,8) (2 + 2H, H^o, OC₆H₅); 7,07 д (³J_{HH} 8,1) и 7,17 д (³J_{HH} 8,1) (2 + 2H, ClC₆H₄); 7,33 д д (³J_{HH} 7,3) и 7,35 д д (³J_{HH}

* E-mail: aldo@iopc.knc.ru

7,3) ($2 + 2H$, \underline{H}^m , OC_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C (C_6D_6), δ_C , м.д. (J , Гц): 23,93 с (кв, $^1J_{CH}$ 125,8) и 25,71 с (кв, $^1J_{CH}$ 125,0) (\underline{CH}_3); 55,06 д ($^1J_{PC}$ 160,3) (д, $^1J_{CH}$ 132,8) (\underline{PCN}); 56,34 д ($^3J_{PCNC}$ 14,4) (\underline{PCNC}); 69,68 с (д д, $^1J_{CHa}$ 142,4 и $^1J_{CHb}$ 134,9) ($\underline{CH}_2^{a,b}O$); 120,94 д ($^3J_{POCC}$ 3,9) и 121,06 д ($^3J_{POCC}$ 4,4) (\underline{POCC}^o); 125,49 уш с и 125,54 уш с (\underline{POCCCC}^p); 130,04 с и 130,18 с (\underline{POCCC}^m); 129,17 д ($^4J_{PCCCC}$ 2,2) (\underline{PCCCC}^m); 130,54 с ($^3J_{PCCC}$ 6,6) (\underline{PCCC}^o); 134,16 д ($^2J_{PCC}$ 3,9) (\underline{PCC}^{ipso}); 137,78 с (\underline{ClC}^{ipso}); 151,13 д ($^2J_{POC}$ 10,5) и 151,55 д ($^2J_{POC}$ 10,0) (\underline{POC}^{ipso}).

Кристаллы соединения **3** (выращены из диэтилового эфира): $C_{23}H_{25}ClNO_4P$, триклинные, пространственная группа $P-1$, при 20 °С $a = 9,380(2)$, $b = 10,614(2)$, $c = 12,861(3)$ Å, $\alpha = 75,42(3)$, $\beta = 75,60(3)$, $\gamma = 63,63(1)^\circ$, $V = 1096,3(4)$ Å³, $Z = 2$, $M = 445,86$, $d_{calc} = 1,35$ г·см⁻³, $F(000) = 468$. Интенсивности 1956 отражений измерены на дифрактометре Enraf Nonius CAD-4 (λMoK_α , $\omega/2\theta$ -сканирование, $\theta < 21,5^\circ$), из них 1486 с $I > 2\sigma$. Учет поглощения не проводили ввиду его малости (μMo 0,277 мм⁻¹). Измерение параметров ячейки и сбор данных проводили по программе MolEN [7] на компьютере Alpha Station 200. Невысокое значение θ_{max} и невысокая полнота экспериментального массива обусловлены проведением эксперимента на единственном подходящем слабоотражающем кристалле.

Структура расшифрована прямым методом по программе SIR [8], неводородные атомы уточнены сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении по программе SHELX-97 [9]. Атомы водорода на гидроксильных и аминных группах выявлены из разностных рядов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении, остальные атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и включали в уточнение в модели "наездника". Все расчеты проводили по комплексу программ WinGX [10]. Окончательные значения факторов расходимости — R 0,0410 для наблюдаемых и wR_2 0,1103 для всех отражений, число уточняемых параметров 277, добротность 1,078, величины остаточных экстремумов на карте электронной плотности 0,243/−0,244 еÅ³. Анализ межмолекулярных контактов, в том числе водородных связей, проводили с использованием программы PLATON [11].

Координаты атомов и структурные параметры соединения **3** депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 710304).

Результаты и их обсуждение. Геометрия молекулы **3** показана на рис. 1. Геометрические параметры молекулы **3** обычные, за исключением заметного различия длин связей P1—O2 (1,608(3) Å) и P1—O3 (1,548(3) Å), что можно объяснить стерическими затруднениями: валентный угол P1—O2—C7 (127,1(3)°) увеличен по сравнению с углом P1—O3—C13 (123,3(3)°). Вдоль связей C2—P1 и C3—N3 наблюдается скрещенная (шахматная) конформация, фосфорильная группа находится в *gauche*-положении к связи C—N: угол O1P1C2N3 65,1(3)°. Атом азота N3 имеет пирамидальную конфигурацию, сумма валентных углов 343(3)°. Атом водорода СН-группы находится в *trans*-положении к группе P=O. В соединении, описанном в [12], данный атом водорода находится в *gauche*-положении.

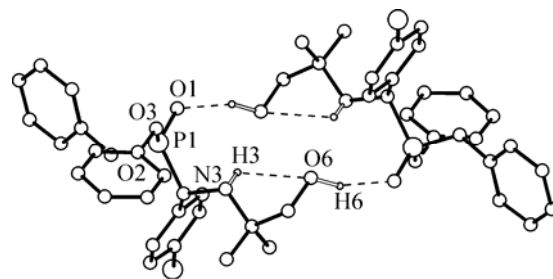
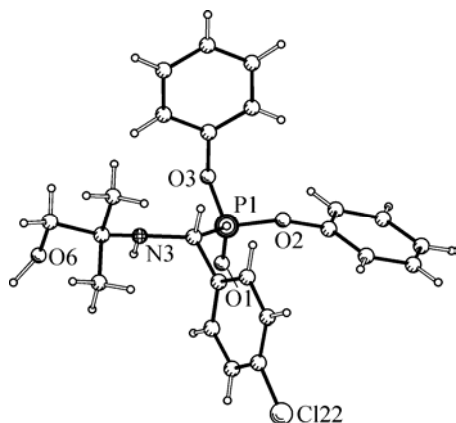


Рис. 1 (слева). Геометрия молекулы соединения **3** в кристалле

Рис. 2 (справа). Водородные связи в кристалле соединения **3**

В кристалле **3** (рис. 2) наблюдается внутримолекулярная водородная связь (ВВС) амино-группы с атомом кислорода гидроксильной группы N3—H3...O6: N3—H3 0,72(4), H3...O6 2,53(4), N3...O6 2,796(5) Å; угол N3—H3...O6 104(4)°. В молекуле, описанной в [14], концевая гидроксильная группа образует ВВС с фосфорильной группой. В кристалле **3** гидроксильная группа образует межмолекулярную водородную связь с фосфорильной группой соседней молекулы O6—H6...O1' (1-x, -y, 2-z): O6—H6 1,1(3), H6...O1' 1,7(3), O6...O1' 2,701(5) Å; угол O6—H6...O1' 152°, за счет чего образуется centrosymmetric димер.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00617).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. a) *Wroblewski A.E., Maniukiewicz W., Karolczak W.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. – 2000. – N 9. – P. 1433 – 1438. b) *Pakamas T., Alirica S.I., Troy V., Thompson C.M.* // J. Org. Chem. – 2004. – **69**, N 7. – P. 2322 – 2326.
2. *Moser P.* // Patent DE 2751943. 1978. Chem. Abstr. – 1978. – **89**, N 18. – P. 28. 147615a.
3. *Стойков И.И., Фищева Н.А., Ахметзянова Л.Р. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2004. – № 7. – С. 1517 – 1523.
4. *Евдаков В.П., Полухина С.И., Стабникова Т.В.* // Авт. свид. СССР. N 422741. – 1974. – РЖ Хим. – 1975. – N 17, Ч. II. – С. 42. 17 H234П.
5. *Yang R., Zhao R., Zhao L. et al.* // Synthesis. – 2003. – **6**. – P. 887 – 893.
6. a) *Yuan C., Li Sh., Wang G., Ma Y.* // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. – 1993. – **81**, N 1-4. – P. 27 – 36. b) *Kaboudin B., Nazari R.* // Tetrahedron Lett. – 2001. – **42**, N 46. – P. 8211 – 8214.
7. *Straver L.H., Schierbeek A.* // MOLEN. Structure Determination System. Nonius B.V. Delft. – Netherlands. – 1994. – V. 1, 2.
8. *Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D.* // Acta Crystallogr. A. – 1991. – **47**, N 6. – P. 744 – 748.
9. *Sheldrick G.M.* // SHELXL-97. A computer program for crystal structure determination. – University of Gottingen, 1997.
10. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 837 – 838.
11. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. – 1990. – **A46**, N 1. – P. 34 – 41.
12. *Acerbis S., Bertin D., Boutevin B. et al.* // Helv. Chim. Acta. – 2006. – **89**. – P. 2119 – 2132.