

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**СИНТЕЗ ПИПЕРИДИН-ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ****Рашидова Камила Хамидовна***преподаватель кафедры химии Джизакского государственного педагогического института,
Узбекистан, г. Джизак***Акбаров Хамдам Икрамович***проф., д-р хим. наук, зав. кафедрой физической химии Национального университета Узбекистана
им. М. Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Самаров Зариф Улашович***канд. хим. наук, зав. кафедрой органической и биорганической химии
Самаркандского государственного университета,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: tunikom57@mail.ru***SYNTHESIS OF PIPERIDINE PHOSPHONE ACIDS****Kamila Rashidova***teacher Chemistry Chair Djizak State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Djizak***Xamdani Akbarov***doctor of Chemistry, Professor, Head of Physical Chemistry Chair, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Zarif Samarov***candidate of Chemical Sciences, Head of organic and biorganic Chair, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand***АННОТАЦИЯ**

В данной работе представлены результаты исследования механизмов наиболее важных реакций образования α -аминофосфонатов – реакции Кабачника-Филдса и реакции Пудовика, а также данные по их основности, антикоррозионным свойствам и реакционной способности. В результате трехкомпонентной конденсации соответствующих гетероциклических соединений фосфористой кислоты синтезированы пиперидин-фосфоновые кислоты.

ABSTRACT

This paper presents the results of a study of the mechanisms of the most important reactions of formation of α -aminophosphonates - the Kabachnik-Fields reaction and the Pudovik reaction, as well as data on their basicity, anti-corrosion properties and reactivity. As a result of three-component condensation of the corresponding heterocyclic phosphorous acid compounds, piperidine-phosphonic acids were synthesized.

Ключевые слова: пиперидин, фосфористая кислота, трехкомпонентная конденсация, пиперидин-1-илметилфосфоновая кислота, м-нитробензаль-дегид, 3-нитрофенил-пиперидин-1-илметилфосфоновая кислота.

Keywords: piperidine, phosphorous acid, three-component condensation, piperidine-1-ilmethylen phosphonical acid; m-nitrobenzaldehyde; 3-nitrophenyl piperidine-1-ilmethyl phosphonical acid.

Введение

В настоящее время для ингибирования коррозии металлов широко применяются поверхностно-комплексобразующие вещества, из которых наиболее

перспективными являются хелатообразующие реагенты. Основное место среди них занимают производные на основе фосфоновых кислот. Эти соединения обладают рядом уникальных свойств, одним из которых является возможность образования при определенных условиях малорастворимых соединений, имеющих полимерное строение. Имея в своем составе одновременно аминогруппу и остаток фосфоновой кислоты, эти соединения обладают широкими возможностями практического использования в качестве биологически активных веществ, комплексонов и аналитических реактивов. Несмотря на интенсивное развитие синтетической химии α -амино-фосфонатов, разработка новых методов их синтеза, исследование их химических свойств и также новые возможности практического использования остаются актуальной проблемой.

В связи с этим в последнее время внимание многих ученых направлено на синтез фосфонатов различного строения. В этом смысле самым

подходящим методом для их синтеза является так называемая реакция Кабачника-Фильдса, которая была открыта в 1952 году и в последнее время привлекает внимание многих ученых. Подробному изучению механизма данной реакции посвящены обзоры ученых Казанского государственного университета [1; 2].

Результаты и их обсуждение

Данная работа посвящена синтезу α -амино-фосфонатов на основе пиперидина и 2,2-динитрофенилгидразина. Исследования проводились с использованием пиперидина, а в качестве карбонильных соединений брали формальдегид, м-нитробензальдегид и ацетон.

Скорость реакции зависит от основности амина, а также от природы карбонильного соединения. Ниже приведена схема трехкомпонентной конденсации пиперидина с карбонильными соединениями

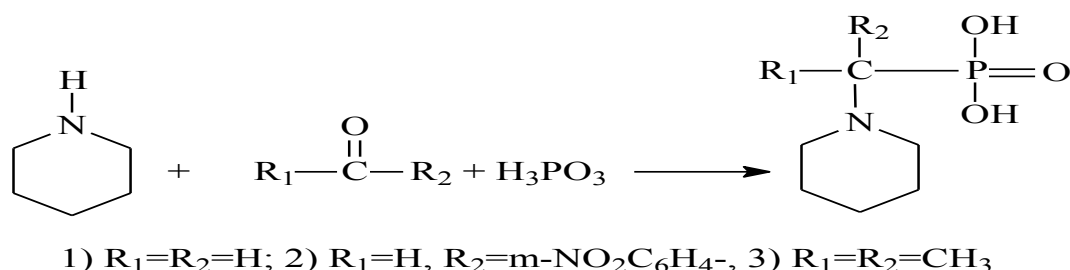


Схема 1. Трехкомпонентная конденсация пиперидина с карбонильными соединениями и фосфористой кислотой

Мнения исследователей насчет механизма реакции разнятся. Реакции ортофосфористой кислоты с формальдегидом протекают с высоким

выходом, и для них наиболее вероятным считают механизм реакции Манниха, хотя и другие механизмы не исключаются [2]:

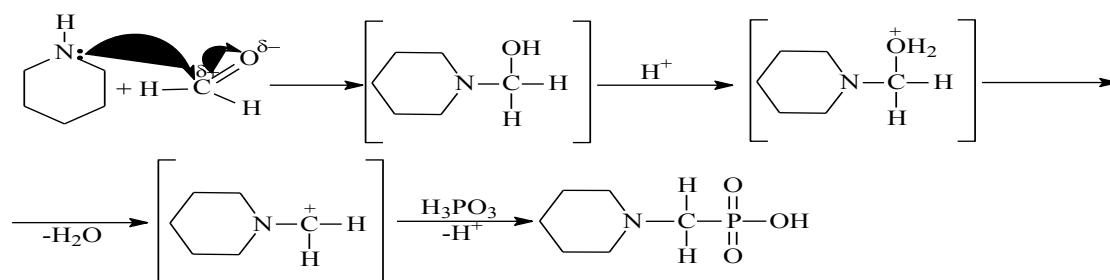


Схема 2. Механизм получения гидрохлорида пиперидин-1-ил-метиленфосфоновой кислоты

Для реакции в системе ацетон-пиперидин-ортофосфористая кислота также можно предложить данный механизм, но в отличие от вышеуказанных для реакции с участием м-нитробензальдегида в качестве промежуточного продукта образуется гидроксифосфонат, что можно объяснить тем, что реакция более основного амина, как пиперидин с м-нитробензальдегидом, протекает очень медленно и приводит к образованию м-нитробензили-денциклогексиламина,

который является практически нерастворимым как в выбранной среде, так и в большинстве органических растворителей [1]. Для этой реакции можно предложить следующий механизм, согласно которому она начинается с присоединения диалкилфосфита к бензальдегиду, за которым следует замещение гидроксигруппы циклогексиламино-группой.

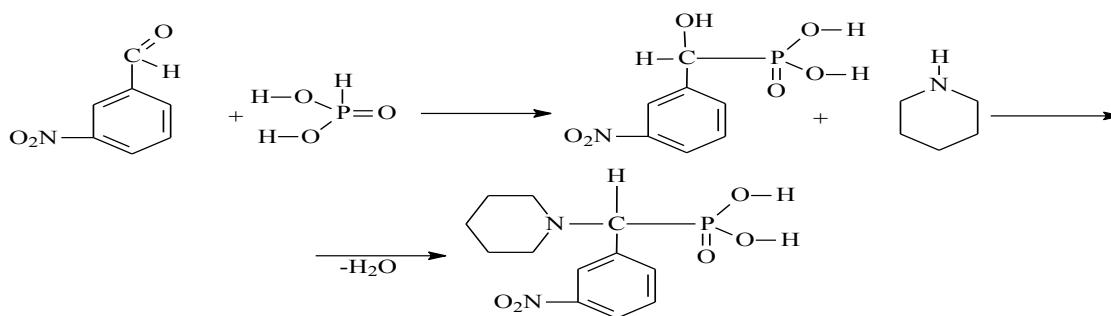


Схема 3. Получение 3-нитрофенил-пиперидин-1-ил-метиленфосфоновой кислоты

Различие в механизмах можно объяснить с позиции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), согласно которой жесткие кислоты (алифатические кетоны и альдегиды) быстро реагируют с жесткими

основаниями. Мягкие основания – фосфиты предпочтительно взаимодействуют с мягкими кислотами – ароматическими карбонильными соединениями [1]. С этой точки зрения можно предположить, что реакция протекает по этому механизму.

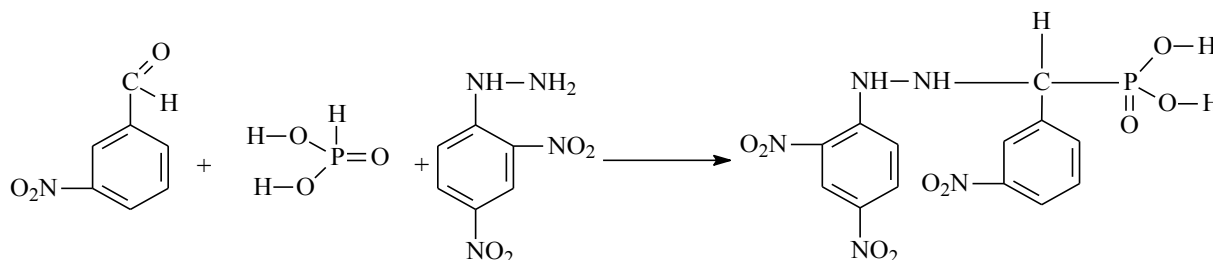


Схема 4. Трехкомпонентная конденсация м-нитробензальдегид и 2,4-динитрофенилгидразина с фосфористой кислотой

Методика синтеза. Смесь 0,05 моль фосфористой кислоты, 0,025 моль соответствующего соединения пиперидина, 5 мл соляной кислоты и 5 мл воды кипятили в течение 30 минут. К смеси прибавили еще 0,1 моль формальдегида и кипятили 2 часа. Отогнали воду на роторном испарителе. Образовавшуюся смолу растерли с бензолом. Выпавший осадок отфильтровали и высушили при комнатной температуре.

Гетероциклические соединения на основе пиперидина с фосфоновой кислотой были получены трехкомпонентной конденсацией, и они представляют собой белые, слегка желтоватые кристаллические вещества, плохо растворимые в ацетоне, диметилформамиде, но хорошо растворимые в воде. Структура этих веществ подтверждена методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурным анализом. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных веществ осуществляли методом масс-спектрометрии на приборе LKB 9000, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Рентгеноструктурный анализ. Параметры элементарной ячейки кристалла гидрохлорида пиперидин-1-ил-метиленфосфоновой кислоты определены и уточнены на дифрактометре CCD Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, графитового монохроматора ($T=288\text{ K}$) [4]. Поправка на поглощение вводилась по программе SADABS [6].

Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 [5] и уточнена по программе SHELXL-2014/7 [5].

Все неводородные атомы уточнены методом наименьших квадратов (по F2) в полноматричном анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах углерода заданы геометрически и уточнены по схеме «наездника» с фиксированными параметрами изотропного смещения $U_{\text{iso}}=nU_{\text{eq}}$ (U_{eq} – эквивалентный изотропный параметр смещения соответствующих атомов углерода). Атомы водорода NH-групп выявлены из разности электронной плотности (ЭП) и уточнены изотропно.

Таблица 1.

Основные кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного анализа структуры гидрохлорида пиперидин-1-ил- метилфосфоновой кислоты

Структура	Гидрохлорид пиперидин-1-ил- метилфосфоно- вая кислота
Молекулярная формула	$[C_6H_{15}NO_3P]^+, Cl^-$
MW г.мол ⁻¹	215.61
Сингония	ромбическая
Пространственная группа	Pca21
Z	4
a, Å	7.2531(4)
b, Å	14.0197(8)
c, Å	9.6253(6)
α , град.	90
β , град.	90
γ , град.	90
V, Å ³	978.76(10)
ρ , г/см ³	1.463
Размеры кристалла (мм)	0.60x0.42x0.25
Область сканирования θ	6.314 \leq 62.254
μ_{exp} (мм ⁻¹)	4.804
Число независимых отражений	1212
Число отраж. с I>2 σ (I)	1238
R ₁ (I>2 σ (I) и общее)	0.0494(0.0499)
WR ₂	0.1269(0.1277)
Параметр Флака [Хуфта]	0.001(2)
GOOF	1.118
Разностные пики ЭП (eÅ ⁻³)	0.495 и -0.291
CCDC	1876150

Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнена по программе SHELXL-2014/7 [7]. Результаты рентгеноструктурного анализа в виде CIF-файлов депонированы в

Кембриджском центре кристаллоструктурных данных (CCDC1876150).

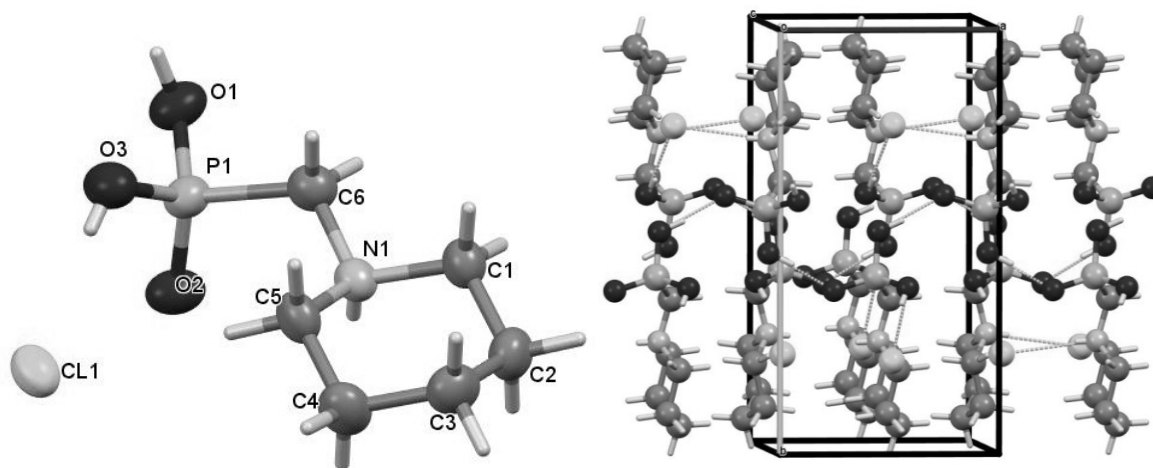


Рисунок 1. Молекулярное строение гидрохлорида пиперидин-1-ил-метилфосфоновой кислоты и упаковка молекул в структуры

Пиперидиновый цикл имеет слегка искаженную конформацию кресла, в нем атом азота протонирован благодаря протону HCl. Расстояние связи в N-C в цикле слегка длиннее (N1-C1.513(9) Å, N1-C5 1.492(9) Å), чем во внецикловой валентной связи (N1-C6 1.478(7) Å). Фосфонатная группа содержит в своем составе два протона. Валентные расстояния атома фосфора в фосфонатной группе с атомами кислорода (P1-O3 1.546(5) Å, P1-O1 1.521(4) Å, P1=O2 1.480(4) Å) близки к стандартным значениям, но влияние межмолекулярных взаимодействий очевидно. В кристаллической структуре ионы водородно-связаны

тремя типами Н-связи: O3-H..C11) 2.975(6) Å, N1-H..C11 (1.5-x, y, 0.5+z) 3.175(6) Å O1-H..O2(0.5+x, -y, z) и 2.491(6) Å. Эти водородные связи образуют двумерный двухслойный каркас, параллельный кристаллографической плоскости. На внешнюю поверхность направлены атомы циклов пиперидина, внутри – ионы хлора и фосфатные группы. Упаковка этих каркасов приводит к образованию кристаллической структуры в целом. Таким образом, предложены методы синтеза пиперидин-фосфоновых кислот с различными заместителями и функциональными группами.

Список литературы:

1. Аминофосфонаты: механизмы образования, реакционная способность и аналитические свойства / Р.А. Черкасов, В.И. Галкин, И.В. Галкина и др. // Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т. 6. – № 1. – С. 30-36.
2. Черкасов Р.А., Галкин В.И. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма // Успехи химии. – 1998. – № 67 (10). – С. 940-968.
3. Bentama A., Hadrami E.M. El, Hallaoui A. El, A. Elachqar, and J.P. Lavergne. Synthesis of new α -heterocyclic α -aminoesters. *Amino Acids*. 2003. V. 24. P. 424-423.
4. CrysAlis Pro. Data Collection and Processing Software for Oxford Diffraction Ltd, x-ray Diffractometers. Yarnton, England. 2009. P. 10-47.
5. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica*. 2015. V. 71 (1). P. 69-71.
6. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallographica*. 2008. V. 64 (1). P. 112-122.