

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ δ -ГИДРОКСИАЛКЕНИЛФОСФИНОКСИДОВ

© В. Ф. Миронов,^{1,2*} Ю. И. Сальников,¹ Г. А. Боос,¹
Д. А. Татаринев,^{1,2} А. П. Никитин²

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18; e-mail: mirovov@iorg.ru

²Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук, Казань

В среде водного этанола (80 об% EtOH) методами pH-метрии и спектрофотометрии (25±0.1°C) охарактеризованы кислотнo-основнoе и комплексoобразующиe свойства четырех новых соединений – несимметричных фосфиноксидов, содержащих 2-гидроксифенилэтильный фрагмент с цис-ориентацией относительно фосфиноксидного заместителя, – дибутил-, дифенил-, дибензил- и динафтил-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-2-фенилэтилфосфиноксидов.

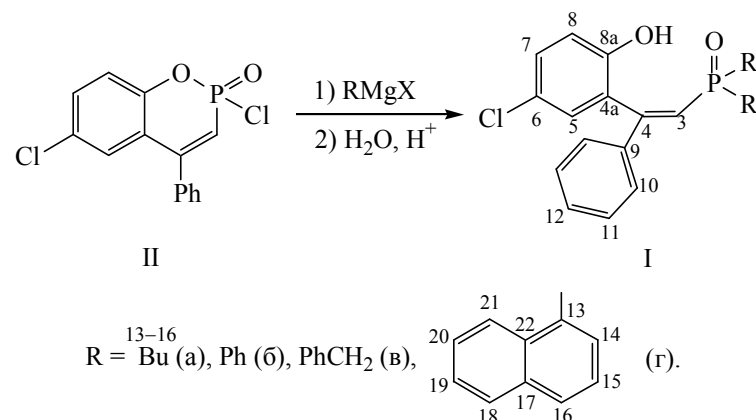
Интерес к фосфорорганическим соединениям определяется их структурным многообразием и уникальным сочетанием различных свойств, важным как в теоретическом, так и в практическом плане. Среди производных четырехкоординированного фосфора особенно интересны фосфиноксиды, обладающие высокими экстракционными (комплексобразующими) свойствами по отношению к ионам редких, редкоземельных и цветных металлов и являющиеся прекурсорами для получения фосфинов, которые, в свою очередь, применяются в качестве лигандов в металлокомплексном катализе.

Известные в настоящее время способы получения фосфорсодержащих лигандов сложного строения с использованием методов металлоорганической химии не избирательны и зачастую требуют применения труднодоступных реагентов [1, 2]. Кроме того, практически все эти методы не могут быть распространены на субстраты, имеющие в своем составе другие активные функциональные группы. Следует отметить, что в качестве исходных веществ для получения фосфинов обычно используют весьма реакционноспособные галогенфосфины или диалкилфосфиды щелочных металлов, работа с которыми возможна в абсолютно инертной атмосфере. Недавно нами предложен новый подход к синтезу функционально замещенных алкенилфосфиноксидов [3], который базируется на вовлечении легко-

доступных циклических эфиров фосфора в реакции с магниорганическими соединениями.

В настоящей работе объектами исследования явились четыре новых соединения. Способ синтеза дифенил- и дибензил-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-2-фенилэтилфосфиноксидов (Iб, в) запатентован [3] и применен для получения этих веществ. Соответствующие дибутильное (Iа) и динафтильное (Iг) производные получены впервые путем использования предложенного в работе [3] подхода. Все четыре соединения являются гидроксифосфиноксидами. Оценены их протолитические свойства и поведение некоторых из них в присутствии железа(III), меди(II) и никеля(II).

Исходным веществом для получения фосфиноксидов (Iа–г) является 4-фенил-2,6-дихлорбензо[е]-1,2-оксафосфорин-2-оксид (II), фосфорсодержащий гетероцикл, имеющий одну связь фосфор–углерод, полученный, в свою очередь, по реакции 2,2,2-трихлорбензо-1,3,2-диоксафосфола с фенилацетиленом [4]. Реакции оксафосфориноксида (II) с двукратным избытком магниорганических соединений в эфире в мягких условиях селективно и с высоким выходом (>90%) приводят к целевым соединениям (I). Строение полученных соединений установлено методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ³¹P, ¹H, ¹³C, а также ИК спектроскопии.



Фосфорильная и гидроксильная группы фосфиноксидов находятся в *цис*-положении. *цис*-Ориентация функциональных групп predetermined фосфоринным циклом молекулы исходного соединения, поскольку при взаимодействии с реагентами Гриньяра двойная связь фосфоринного фрагмента не затрагивается.

Подходящим растворителем для исследования протолитических и комплексообразующих свойств синтезированных соединений (Ia, б) оказался водно-спиртовой раствор, содержащий 80 об% этанола. В случае соединений (Iв, г) из-за их плохой растворимости ($< 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) не удастся создать в растворе требуемую для pH-метрического исследования концентрацию. Соединение (Ia) [равно как и соединение (Iб)] кислотой не титруется. Ход кривых титрования в щелочной области (без явного скачка) дает основание предположить, что соединения имеют нейтральный характер.

Способность участвовать в реакциях комплексообразования с железом(III) в водно-спиртовом растворе (80 об% EtOH) наиболее отчетливо проявили соединения (Ia, б) [в особенности, соединение (Ia)]. При добавлении железа(III) к раствору соединения (Ia) последний приобретает интенсивную фиолетовую окраску (pH \approx 2). В спектре поглощения (рис. 1, кривая 1) наблюдается отчетливо выраженный максимум при длине волны λ 525 нм, ϵ_{525} 590 л/(моль·см). Данное обстоятельство однозначно указывает на имеющее место взаимодействие соединения (Ia) с железом(III).

Раствор соединения (Iб) в присутствии железа (III) при тех же условиях (pH 2.18) также имеет фиолетовую окраску. Однако максимум полосы поглощения смещен в область больших длин волн λ_{max} 565 нм, а интенсивность поглощения несколько меньше ϵ_{565} 420 л/(моль·см) (рис. 2, 3).

В то же время растворы соединений (Iв) либо (Iг) в присутствии железа(III) окрашены в желтый

цвет, как и водно-спиртовой раствор самого железа (III). Спектры поглощения этих растворов (в видимой области) идентичны. Для примера на рис. 1 (кривая 2) приведен спектр поглощения раствора соединения (Iв), содержащего железо(III). В спектре поглощения отсутствует максимум при длине волны 525 нм. Молярный коэффициент поглощения ϵ_{525} 110 л/(моль·см) однако превышает таковой для сольватоконплеса железа(III) [24 л/(моль·см)] (рис. 2, 1, 2).

Количественная обработка спектрофотометрических данных выполнена лишь для системы железо (III) – соединение (Ia). Измерены оптические плотности $A_{\lambda 525}$ в двух сериях растворов с постоянными концентрациями комплексообразователя ($8.48 \cdot 10^{-4}$ и $1.696 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно) и варьируемы-

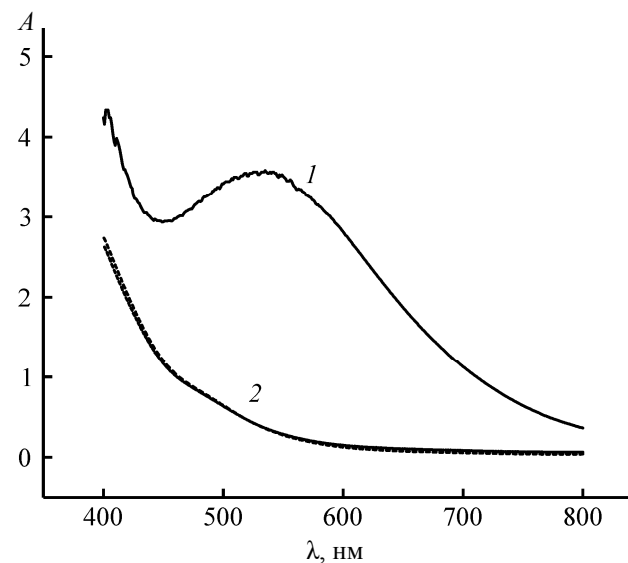


Рис. 1. Спектры поглощения водно-спиртовых растворов соединения (Ia) (1) и соединения (Iв) (2) в присутствии железа(III). $C_{\text{Fe(III)}}$, моль/л: 1 – $5.94 \cdot 10^{-3}$, 2 – $4.24 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{Ia, Ib}}$, моль/л: $1.2 \cdot 10^{-2}$ (Ia), $< 2 \cdot 10^{-3}$ (Iв); pH 2.0; ϵ_{525} , л/(моль·см): 1 – 592, 2 – 110.

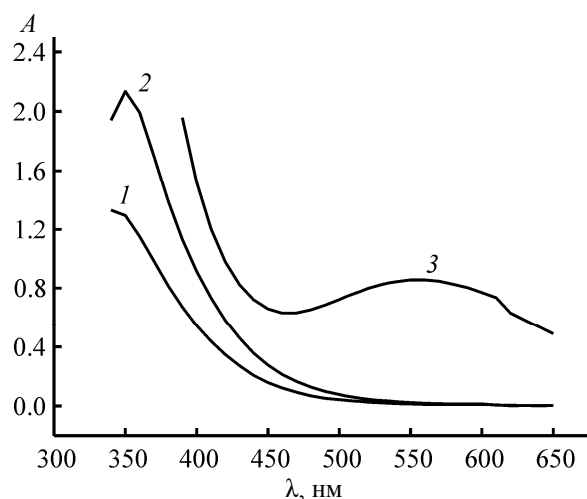
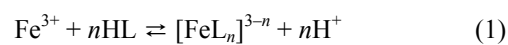


Рис. 2. Спектры поглощения водно-спиртовых растворов железа(III) (1, 2) и соединения (1б) в присутствии железа(III) (3). $c_{\text{Fe(III)}}$, моль/л: 1 – $8.48 \cdot 10^{-4}$, 2 – $1.696 \cdot 10^{-3}$, 3 – $2.0352 \cdot 10^{-3}$; $c_{1б}$ $3.99 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH: 1 – 2.16, 2 – 2.14, 3 – 2.18; ϵ_{525} , л/(моль·см): 1 – 24.8, 2 – 23.6, 3 – ϵ_{565} 420.

ми концентрациями лиганда [соединение (Ia)], которые лимитировались его растворимостью. Путем введения азотной кислоты создавали необходимую кислотность среды (pH \approx 2.0). Экспериментальные данные представлены на рис. 3.

Исследуемые в настоящей работе соединения (Ia–г) включают *n*-хлорфенильный фрагмент. Было предположено, что соединение HL (Ia) координируется в фенолятной форме L подобно комплексам железа(III) с *n*-хлорфенолом [10, 11].

Совместная обработка экспериментальных данных обеих серий показала, что в водно-спиртовом растворе соединения HL (Ia) в присутствии железа (III) имеют место равновесные процессы (1).



Здесь $n = 1, 2$. В растворе сосуществуют комплексы состава 1:1 и 1:2, $[\text{FeL}]^{2+}$ и $[\text{FeL}_2]^+$. Максимальные доли накопления обоих комплексов сравнительно невелики (рис. 4). Для первого комплекса α_{max} 0.55 (в каждой серии) и 0.34 для второго при максимально возможной в условиях эксперимента концентрации лиганда ($3.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Количественные характеристики процессов комплексообразования содержатся в таблице, которая включает, помимо констант равновесий, также максимальные доли накопления (α_{max}) образующихся комплексов и соответствующие им значения молярных коэффициентов поглощения (ϵ).

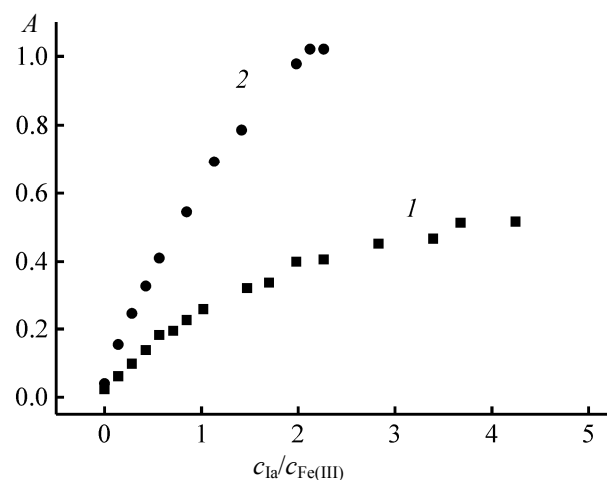


Рис. 3. Зависимость $A - c_{\text{Ia}}/c_{\text{Fe(III)}}$. c_{EtOH} 80 об%; $c_{\text{Fe(III)}}$, моль/л: 1 – $8.48 \cdot 10^{-4}$, 2 – $1.696 \cdot 10^{-3}$, pH 2.08–2.14; A_1 пред 0.516, A_2 пред 1.021; λ 525 нм.

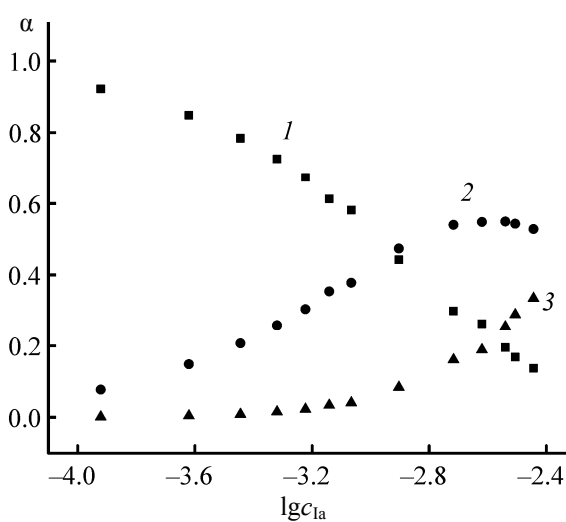


Рис. 4. Долевое распределение комплексных форм в системе железо(III)–соединение (Ia). $c_{\text{Fe(III)}}$ $8.48 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 1 – Fe(III), 2 – $[\text{FeL}]^{2+}$, 3 – $[\text{FeL}_2]^+$.

Константы равновесий реакций комплексообразования железа(III) и соединения (Ia) в смешанном водно-этанольном растворителе (80 об% EtOH). R 3.0%

Равновесие	$\lg K$	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹ (λ 525 нм)	α_{max}
1, $n = 1$	1.07 ± 0.03	643	0.55
1, $n = 2$	1.36 ± 0.12	872	0.34

Выполнено также pH-метрическое титрование содержащих железо(III) растворов соединений (Ia, б) при соотношении лиганд–комплексообразователь, равном 2:1 (рис. 5). Исходные растворы фио-

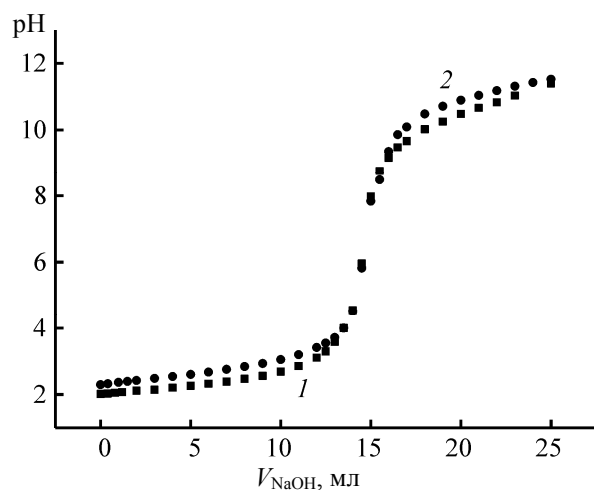


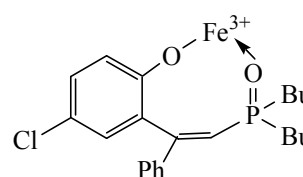
Рис. 5. Кривые pH-метрического титрования водно-спиртовых растворов соединений (Ia) (1) и (Iб) (2) в присутствии железа(III). c_{EtOH} 80 об%, c_{Ia} $1.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $c_{\text{Iб}}$ $3.99 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c_{\text{Fe(III)}}$, моль/л: 1 – $5.94 \cdot 10^{-3}$, 2 – $2.04 \cdot 10^{-3}$; c_{NaOH} , моль/л: 1 – $2.385 \cdot 10^{-2}$, 2 – $7.95 \cdot 10^{-3}$.

летового цвета по мере добавления щелочи изменяли окраску на коричневую, затем становились мутными из-за образования, вероятно, основных солей или гидроксида железа(III). В конце титрования растворы содержали обильный осадок гидроксида железа(III). Таким образом, фиолетовые комплексы существуют в достаточно кислой среде ($\text{pH} \approx 2.0$) и довольно легко разрушаются щелочью {в водном растворе ПР $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ $3.8 \cdot 10^{-38}$ [12]}.

Для образования окрашенного комплекса железа(III), как известно, существенное значение имеет наличие в составе органического соединения хотя бы одного фенольного гидроксила. Согласно работе [13], чувствительность реакции железа(III) с фенолом повышается (а селективность уменьшается) при введении в *o*-положение, например, таких донорных групп, как $\text{C}(\text{O})\text{R}$, OH и некоторых других. Наличие карбонильной группы в *o*-положении к гидроксильной обуславливает при реакции с железом(III) фиолетовую окраску, в частности салицилатных комплексов [14]. Комплексообразованию благоприятствует уменьшение гидролиза катиона металла в сильно кислой среде или в неводном растворителе [15].

Появление интенсивной фиолетовой окраски [ϵ_{525} 590 л/(моль·см)] при добавлении железа(III) к водно-спиртовому (80 об% EtOH) раствору 2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-2-фенилэтилдибутилфосфиноксида (Ia) позволяет предположить бидентатную координацию соединения с образованием

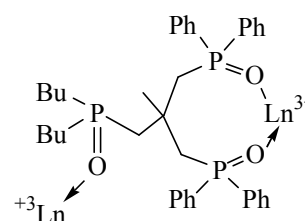
восьмичленного цикла. В координации участвуют фенолятная и фосфорильная группы. Для комплекса состава 1:1 предполагаемый способ координации лиганда отражает следующая графическая схема.



Остальные свободные места в координационной сфере комплексообразователя занимают молекулы растворителя.

В случае монодентатной координации лиганда (как, например, для *n*-хлорфенола и других простейших фенолов) интенсивность поглощения комплекса не могла быть такой высокой. Действительно, комплекс железа(III) с *n*-хлорфенолом имеет фиолетовую окраску [λ_{max} 562 нм, ϵ_{max} 27.2 л/(моль·см)]. Окраска устойчива в течение часа, но исчезает, если концентрация этанола высокая [10].

Известно, что изолированные хелатные циклы с числом атомов в цикле больше шести малоустойчивы. Однако при одновременном образовании 5- и 6-членных хелатных циклов могут стабилизироваться хелатные циклы любого размера [13]. Таких дополнительных хелатных циклов в данном комплексе нет. Не исключено, что в соединении с ароматическими фрагментами из-за высокой жесткости возможно формирование цикла большого размера. Отметим, что образование восьмичленного цикла в препаративно выделенных полимерных комплексах лантаноидов(III) $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{Z}]\text{ROH}$ с фосфиноксидом $\text{Z} \{ \text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]_3 \}$, где ROH – метанол или этанол, констатируют авторы работы [16].



В отношении меди(II), существенное подкисление раствора меди(II) в присутствии соединения (Ia) (pH 4.41 и 3.61 соответственно), а также изменения в спектрах поглощения по сравнению с соль-

ватионом меди свидетельствуют о взаимодействии компонентов рассматриваемой системы с выделением протонов. Так, в спектре поглощения сольватоккомплекса меди(II) при введении соединения (Ia) не появляется новая полоса поглощения, а интенсивность уже имеющейся лишь несколько возрастает. Здесь также речь может идти о комплексообразовании – формировании хелата, как и в случае железа(III).

На рис. 6 сопоставлены спектры поглощения медьсодержащих растворов соединений (Ia) (1) и (Iб) (4) [реагент:медь(II) = 2:1].

Более высокая концентрация соединения (Iб) не могла быть создана из-за его малой растворимости. Как видно, интенсивности поглощения в видимой части спектра для обеих систем близки (ϵ_{800} 23.2 и 24.2 соответственно). Однако низкая растворимость соединения (Iб) является препятствием для исследования его комплексообразования с медью(II) в растворе, поскольку не удается получить необходимую концентрацию лиганда.

Растворы обоих соединений в присутствии никеля(II) имеют еще меньшие, чем в присутствии меди(II), молярные коэффициенты поглощения. Их значения близки молярным коэффициентам поглощения сольватоккомплексов самого никеля. Отметим, что полосы поглощения аквакомплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ малы по интенсивности: λ_1 395 (ϵ 5), λ_2 658 (ϵ 2), λ_3 724 (ϵ 2) [17].

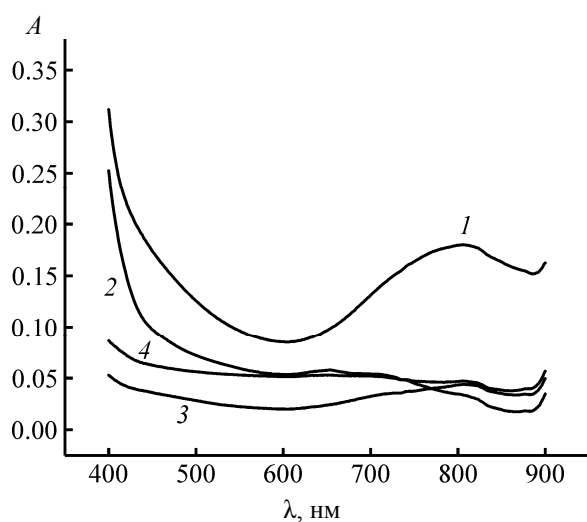


Рис. 6. Спектры поглощения водно-этанольных растворов соединений (Ia, Iб) в присутствии меди(II) (1, 4) и никеля(II) (2, 3). c_{Ia} $1.6 \cdot 10^{-2}$, $c_{\text{Iб}}$ $4 \cdot 10^{-3}$; $c_{\text{Cu(II)}}$, моль/л: 1 – $7.75 \cdot 10^{-3}$, 4 – $1.94 \cdot 10^{-3}$; $c_{\text{Ni(II)}}$, моль/л: 2 – $8.78 \cdot 10^{-3}$, 3 – $2.20 \cdot 10^{-3}$; pH: 1 – 3.20, 2 – 3.61, 3 – 5.36, 4 – 4.14; ϵ_{800} , л/(моль·см): 1 – 23.2, 4 – 24.2, ϵ_{655} : 2 – 6.6, 3 – 11.2.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов были сняты относительно растворителя на спектрофотометрах Lambda 35 101N6112101 (Perkin–Elmer UV WinLab) и SPEKOL 11 в кварцевых кюветках (толщина поглощающего слоя 1 см). Спектры ЯМР ^1H , ^{31}P , $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ записаны на приборах Bruker MSL-400 (^1H 400.0 МГц; ^{31}P 162.0 МГц), Avance 600 (^1H 600.0 МГц) в $\text{DMSO-}d_6$ (30°C), CDCl_3 (25°C) относительно сигнала ТМС [с использованием в качестве внутреннего стандарта сигналов остаточных протонов растворителя (^1H) или внешнего стандарта – H_3PO_4]. ИК спектры зарегистрированы для суспензий веществ в вазелиновом масле на приборах UR-20, Bruker Vector-22. Масс-спектры электронного удара получены на приборе TRACE MS Finnigan MAT или MX-1310 с прецизионным определением величины m/z , работающем в комплексе с ЭВМ СМ-4. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов до 250°C. Использовали систему прямого ввода вещества в источник ионов. Обработку масс-спектральных данных проводили с использованием программы Xcalibur.

Спектрофотометрические экспериментальные данные обработаны по программе SPESSP [7]. Достоверность выбранных моделей охарактеризована факторами F и R [8, 9].

$$F = \sum_{k=1}^N [(Q_{\text{Кэсп}} - Q_{\text{Ктеор}})W_k]^2$$

$$F = F_{\text{min}}/(N - 2n)$$

Здесь $Q_{\text{Кэсп}}$ – экспериментально измеряемое свойство раствора в k -том эксперименте, $Q_{\text{Ктеор}}$ – его теоретический аналог, N – число экспериментальных точек, W_k – нормирующий множитель, или статистический вес, n – число варьируемых параметров. В спектрофотометрическом эксперименте – $F = F_{\text{min}}/(N - 2n)$ (варьируемые параметры – константы равновесий и молярные коэффициенты поглощения). Средняя доля отклонений экспериментальных данных и расчетных (R – фактор [9]) менее 0.05 (5%).

Протолитические и комплексообразующие свойства соединений в водном растворе этанола (80 об% EtOH) оценены по данным методов pH-метрии и спектрофотометрии. Исследование выполнено в термостатируемой ячейке (298 К). Значения pH растворов измеряли на pH-метре MV88 PRÄZISIONS-LABOR-pH-MESSGERÄT. В качестве индикатор-

ного электрода использовали стеклянный (ЭСЛ-63-07), а электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод. Стеклянный электрод, предварительно выдержанный в соответствующем растворителе не менее суток, калибровали по растворам хлороводородной кислоты известной концентрации [5]. Растворы соединений (Ia–г) были приготовлены по точной навеске. Этанол абсолютировали согласно методике [6]. Растворы бескарбонатного гидроксида натрия, хлороводородной кислоты, нитратов никеля(II), меди(II) и железа(III) приготовлены из реактивов марки ХЧ. Концентрацию рабочих растворов устанавливали методами объемного анализа. Титруемые растворы и титранты не отличались по содержанию органического растворителя. Ионную силу растворов создавали за счет их компонентов, поскольку введение фонового электролита понижает растворимость соединений и может влиять на процессы ассоциации в растворе. Титрование проводили в токе аргона. Титруемые растворы перемешивали магнитной мешалкой. В приготовленных для титрования растворах воспроизводимые значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 15–20 мин. Затем в процессе титрования это время сокращалось до 3–5 мин.

Дибутил-2-(2-Гидрокси-5-хлорфенил)-2-фенилэтилфосфиноксид (Ia). К реагенту Гриньяра, полученному по стандартной методике из 3.7 г (0.15417 моль) магния, 16.6 мл (21.15 г, 0.1542 моль) бромбутана в 15 мл диэтилового эфира, добавляли по каплям раствор, содержащий 20 г (0.0643 моль) оксафосфорина (II) в 20 мл бензола, и нагревали при кипении 0.5 ч. Раствор охлаждали, затем гидролизовали дистиллированной водой и 28.4 мл соляной кислоты. Органический и водный слои отделяли. Промывали органический слой дистиллированной водой. Затем растворители отгоняли в вакууме. Получено 20.4 г (89.5%) соединения (Ia) в виде желтоватого вязкого маслообразного вещества. ИК спектр, ν , см^{-1} : 766 (P–C), 1128 (P=O), 1572 (C=C_{Ar}), 1588 (C=C_{Ar}), 3363 (OH). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.9 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HCH}}$ 7.3), 1.38 м (4H, CH_2), 1.49 м (4H, CH_2), 1.55–1.8 м (4H, PCH_2 , АВ-часть спектра АВМХ₂), 6.4 д (1H, PCH , $^2J_{\text{PH}}$ 19.1), 6.91 д (1H, H^5 , $^4J_{\text{HH}}$ 2.6), 7.1 д (1H, H^8 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.4), 7.27 уш. д. д (1H, H^7 , $^3J_{\text{HH}}$ 8.4, $^4J_{\text{HH}}$ 2.6), 7.3–7.4 (5H, H^{10} , H^{11} , H^{12}). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C), δ_{C} , м. д. (J , Гц) (здесь и далее в скобках приведен вид сигнала в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$): 119.30 уш. д. д. д (C³, $^1J_{\text{PC}}$ 90.4, $^1J_{\text{HC}}$ 150.8), 154.92 м (д) (C⁴, $^2J_{\text{PC}}$ 2.5), 127.28 м (уш. д) (C^{4a}, $^3J_{\text{PC}}$ 5.6, $^3J_{\text{HC}}$ 6.9), 129.26 д. д

(с) (C⁵, $^1J_{\text{HC}}$ 165.3, $^3J_{\text{HC}}$ 5.8), 123.15 д. д. д (с) (C⁶, $^3J_{\text{HC}}$ 11.3, $^2J_{\text{HC}}$ 3.8, $^2J_{\text{HC}}$ 3.8), 129.49 д. д (с) (C⁷, $^3J_{\text{HC}}$ 5.8, $^1J_{\text{HC}}$ 160.5), 118.48 д (с) (C⁸, $^1J_{\text{HC}}$ 162.8), 153.78 д. д. д (с), (C^{8a}, $^3J_{\text{HC}}$ 9.3, $^3J_{\text{HC}}$ 8.5, $^2J_{\text{HC}}$ 1.7), 139.95 м (д) (C⁹, $^3J_{\text{PC}}$ 15.5, $^3J_{\text{HC}}$ 7.2–8.1, $^3J_{\text{HC}}$ 6.6), 126.76 уш. д. м (с) (C¹⁰, $^1J_{\text{HC}}$ 158.9, $^3J_{\text{HC}}$ 6.2–6.9), 127.98 уш. д. д (с) (C¹¹, $^1J_{\text{HC}}$ 160.5, $^3J_{\text{HC}}$ 7.3–7.5), 129.01 д. т (с) (C¹², $^1J_{\text{HC}}$ 161.4, $^3J_{\text{HC}}$ 7.4), 28.30 т. д. м (д) (PCH_2^{13} , $^1J_{\text{PC}}$ 69.5, $^1J_{\text{HC}}$ 129.6), 23.15 т. м (уш. с) (CH_2^{14} , $^1J_{\text{HC}}$ 128.6), 23.65 т. д. м (д) (CH_2^{15} , $^1J_{\text{HC}}$ 123.8, $^3J_{\text{PC}}$ 15.0), 13.58 к. м (с) (CH_3^{16} , $^1J_{\text{HC}}$ 125.0, $^3J_{\text{HC}}$ 4.0–4.2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ ($\text{DMCO-}d_6$): δ_{P} 41.3 м. д. Масс-спектр электронного удара (ЭУ), m/z : 390 $[\text{M}]^{+}$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}^{35}\text{O}_2\text{P}$), 373 $[\text{M} - \text{OH}]$, 355 $[\text{M} - \text{Cl}]$, 333 $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]$, 317 $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{OH}]$, 290 $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{H}_7]$, 258 $[\text{M} - 2\text{C}_4\text{H}_9 - \text{OH}]$, 230 $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}]$, 228 $[\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClO}]$, 214, 176, 162 $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{OP}]$, 132, 119, 91, 106, 77, 63, 29. Найдено, %: С 67.63; Н 7.16; Р 8.37. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClO}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 67.60; Н 7.22; Р 7.92.

2-(2-Гидрокси-5-хлорфенил)-2-фенилэтилдинафтилфосфиноксид (Iг) получали по аналогичной методике. Выход 86.7%, т. пл. 225–228°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 764 (P–C), 1146 (P=O), 1537 (C=C_{Ar}), 1568 (C=C_{Ar}), 1590 (C=C_{Ar}), 3391 (OH). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.28 уш. д (1H, H^5 , X-часть АВХ-системы, $^4J_{\text{HCH}}$ 2.6), 6.90 д. д (1H, H^7 , А-часть АВХ-системы, $^4J_{\text{AX}}$ 2.6, $^3J_{\text{AB}}$ 8.67), 7.01 д (1H, H^8 , В-часть АВХ-системы, $^3J_{\text{AB}}$ 8.67), 7.18 м (2H, H^{18}), 7.25 м (2H, H^{15}), 7.29–7.38 м (6H, H^{14} , H^{20} , H^{19}), 7.36 (1H, H^3 , $^3J_{\text{PH}}$ 19.1), 7.59 и 7.78 два м (5H, H^9 , H^{10} , H^{11} , H^{12}), 7.98 м (2H, H^{16}), 8.04 уш. д (2H, H^{21} , $^3J_{\text{HH}}$ 8.1), 8.05 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, $\text{DMCO-}d_6$, 45°C), δ_{C} , м. д. (J , Гц): 122.32 д. д (д) (PC^3 , $^1J_{\text{PC}}$ 103.6, $^1J_{\text{HC}}$ 153.0), 155.35 м. д (д) (C⁴, $^2J_{\text{PC}}$ 1.2), 126.85 м (д) (C^{4a}, $^3J_{\text{PC}}$ 7.0–8.0, частично налагается на сигнал C²⁰), 129.93 д. д (с) (C⁵, $^1J_{\text{HC}}$ 170.8, $^3J_{\text{HC}}$ 5.7–6.0), 121.47 д. д. д (с) (C⁶, $^2J_{\text{HC}}$ 3.9–4.0, $^2J_{\text{HC}}$ 3.9–4.0, $^3J_{\text{HC}}$ 12.4), 128.80 уш. д. д (с) (C⁷, $^1J_{\text{HC}}$ 218.8, $^3J_{\text{HC}}$ 5.3–5.6), 116.82 д (с) (C⁸, $^1J_{\text{HC}}$ 161.1), 153.70 уш. д. д (с) (C^{8a}, $^3J_{\text{HC}}$ 8.3, $^3J_{\text{HC}}$ 8.3), 140.21 м (д) (C⁹, $^3J_{\text{PC}}$ 17.1), 129.03 д. м (с) (C¹⁰, $^1J_{\text{HC}}$ 160.6), 128.47 уш. д. д (с) (C¹¹, $^1J_{\text{HC}}$ 161.3, $^2J_{\text{HC}}$ 5.48–5.74), 129.19 д. д (д) (C¹², $^1J_{\text{HC}}$ 161.3), 129.98 д. м (д) (PC^{13} , $^1J_{\text{PC}}$ 103.2), 132.58 уш. д. м (д) (C¹⁴, $^1J_{\text{HC}}$ 162.2, $^2J_{\text{PC}}$ 10.3, $^3J_{\text{HC}}$ 9.5), 124.84 уш. д. д (д) (C¹⁵, $^3J_{\text{PC}}$ 13.7, $^1J_{\text{HC}}$ 162.9), 132.72 уш. д. д. д (с) (C¹⁶, $^1J_{\text{HC}}$ 164.7, $^3J_{\text{HC}}$ 5.8–6.0, $^3J_{\text{HC}}$ 5.0–5.2), 132.70 д. м (д) (C¹⁷, $^3J_{\text{PC}}$ 8.6), 126.82 уш. д. д. д (C¹⁸, $^1J_{\text{HC}}$ 160.1, $^3J_{\text{HC}}$ 5.8–6.0, $^3J_{\text{HC}}$ 5.0–5.2), 126.30 д. д (с) (C¹⁹, $^1J_{\text{HC}}$ 161.2, $^3J_{\text{HC}}$ 8.4), 126.86 д. д (с) (C²⁰, $^1J_{\text{HC}}$ 161.9, $^3J_{\text{HC}}$ 8.9), 126.79 уш. д. д. д (C²¹, $^1J_{\text{HC}}$ 160.0, $^3J_{\text{HC}}$ 8.0–8.2, $^3J_{\text{PC}}$ 4.8),

133.49 м (д) (C^{22} , $^2J_{PC}$ 9.2). Спектр ЯМР $^{31}P\{-^1H\}$ (ДМСО- d_6): δ_p 25.4 м. д. Масс-спектр ЭУ, m/z : 530 $[M]^{+}$ ($C_{34}H_{24}Cl^{35}O_2P$), 495 $[M - Cl]$, 478 $[M - Cl - OH]$, 453 $[M - C_6H_5]$, 438, 423, 409, 395, 383, 368 $[M - C_{10}H_7 - Cl]$, 302 $[C_{20}H_{15}OP]$, 253, 215, 173, 128, 97, 83, 57, 55, 43. Найдено, %: С 76.85; Н 4.60; Р 5.83. $C_{34}H_{24}ClO_2P$. Вычислено, %: С 76.91; Н 4.56; 5.86.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-1172.2010.3).

Список литературы

- [1] The Chemistry of Organophosphorus Compounds / Ed. F.R. Hartley. Chichester; New York: John Wiley & Sons, 1992. Vol. 2. 664 p.
- [2] Korbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, Biochemistry & Technology. Amsterdam; Lausanne; New York; Oxford; Shannon; Singapore; Tokyo: Elsevier, 2000. 1258 p.
- [3] Миронов В.Ф., Татаринов Д.А., Вараксина Е.Н. Пат. РФ. № 2329271 (2008) // Б. И. 2008. № 20.
- [4] Миронов В.Ф., Коновалов А.И., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Петров Р.Р., Штырлина А.А., Зябликова Т.А., Мусин Р.З., Азанчеев Н.М., Ильясов А.В. // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 9. С. 1482.
- [5] Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. 152 с.
- [6] Препаративная органическая химия / Под ред. Н.С. Вульфсона // М.; Л.: Химия, 1964. 907 с.
- [7] Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд. Казан. унив., 1989. 287 с.
- [8] Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 247 с.
- [9] Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
- [10] Gore P.H., Newman P.J. // Anal. Chim. Acta. 1964. Vol. 31. N 2. P. 111.
- [11] Desai A.G., Milburn R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. N 8. P. 1958.
- [12] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1965. 390 с.
- [13] Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М: Мир, 1975. 531 с.
- [14] Тельженская П.Н., Шварц Е.М. // Коорд. хим. 1977. Т. 3. № 9. С. 1279.
- [15] Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М.: Химия, 1968. 387 с.
- [16] Lees A.M.J., Platt A.W.G. // Polyhedron. 2005. Vol. 24. N 3. P. 427.
- [17] Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 2. 443 с.