**РАЗДЕЛ I. ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 02.00.00.****ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРАРЕНОВЫХ КРАУН-ЭФИРОВ И
ПОЛУПРОДУКТОВ ИХ СИНТЕЗА МЕТОДОМ МАТРИЧНО-
АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ-ИОНИЗАЦИИ (MALDI)****MATRIX ASSISTED LASER DESORPTION IONIZATION (MALDI) METHOD FOR
INVESTIGATION OF PHOSPHORUS-ARENE CROWN ESTERS STRUCTURE****КОРНИЛОВ К.Н.,
РОЕВА Н.Н.****KORNILOV K.N.,
ROEVA N.N.***Московский государственный
университет пищевых производств**Moscow state university of food production**kirillkorn1982@gmail.com**doi: 10.18411/pivsn-03-2019-01**idsp: sciencepub-pivsn-03-2019-01***АННОТАЦИЯ**

Методом Матрично-активированной Лазерной Десорбции Ионизации с времяпролётным масс-анализом (МАЛДИ) исследована структура различных ранее полученных фосфорареновых краун эфиров, а также некоторых полупродуктов их синтеза. Подтверждена молекулярная масса исследованных соединений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: МАЛДИ, краун эфиры, молярная масса, масс-спектр.

ABSTRACT

Using the Matrix Assisted Laser Desorption Ionization method with time-of-flight mass analysis (MALDI), we investigated the structure of various previously obtained phosphorarene crown esters, as well as some semi-products of their synthesis. Was confirmed molecular weight of the investigated compounds.

KEYWORDS: MALDI, crown esters, molecular weight, mass-spectrum.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Органической химии интенсивно развивается направление, связанное с созданием и исследованием сложных фосфорсодержащих макрогетероциклических систем, например, краун эфиров, т.е. синтетических эфиров фосфорорганических кислот макроциклического строения. С момента первой публикации Педерсена по краун соединениям в 1967 году [1] получены сотни и тысячи самых разных веществ подобного рода с необычными свойствами и выразительными названиями.

За несколько десятилетий выявлены уникальные свойства краун эфиров, определены многочисленные возможные области их практического применения [2,3]. Открытие краун соединений относят к числу наиболее выдающихся достижений химии последних четырёх десятилетий.

Особое внимание необходимо обратить на такие краун эфиры, которые содержат в своём составе атомы фосфора и одновременно с ними ареновые фрагменты.

Фосфорсодержащие макроциклы (краун эфиры) представляют собой интенсивно исследуемые объекты, имеющие потенциальное применение в супрамолекулярной и

синтетической органической химии. Наличие в молекуле таких макроциклов эндоциклических атомов трёхвалентного фосфора, кислорода и ароматических колец оказывает существенное влияние на свойства этих соединений, в том числе на их координацию с металлами, имеющими вакантную р-орбиталь. В то же время, в зависимости от типа ароматического фрагмента, макроциклы могут отличаться друг от друга внутренней полостью. Следовательно, олигодентатные фосфорареновые краун эфиры способны избирательно координироваться со строго определёнными ионами металлов в соответствии с размером их полости. Это их свойства имеет особенно важное значение при создании эффективных экстрагентов для разделения ионов металлов, уникальных металло-катализаторов, систем молекулярного распознавания и в других прикладных разработках.

Общая схема синтеза исследованных нами соединений может быть представленная следующим образом (Схема 1):

Макроциклам типа II, указанным на схеме, ранее нами были посвящены специальные обзоры [4] и [5]

Известно также, что создание металлокомплексных катализаторов, способных существенно повысить эффективность известных реакций, а также позволяющих осуществить ранее не доступные химические превращения, также является одним из передовых направлений современной органической химии. Стоит упомянуть только, что в 2005 году коллективу Граббса была присвоена Нобелевская премия по химии именно за создание уникальных катализаторов на основе фосфорорганических лигандов и разработку метатезиса Граббса.

В 2010 году за реакции кросс-сочетания, проведённые также благодаря металлокомплексам на основе фосфорсодержащих соединений с металлами, была получена Нобелевская премия по химии. Реакции кросс-сочетания (Сузуки, Хека, Соногашира) позволяют проводить такие взаимодействия между веществами, о которых ещё 30 лет назад не могло быть и речи.

В связи со всем выше сказанным, исследование строения ранее полученных нами фосфорареновых краун-эфиров является крайне актуальной и практически важной задачей. Без однозначного подтверждения молекулярной массы синтез никакого из указанных соединений нельзя считать завершённым.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод Матрично-Активированной Лазерной Десорбции Ионизации с времяпролётным масс-анализом (МАЛДИ) или Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry (MALDI ToF MS) является универсальным методом подтверждения молекулярной массы, установления химического состава и структурных особенностей множества самых разных органических соединений. Поэтому именно он

был выбран нами как базовый для анализа синтезированных фосфорареновых краун эфиров.

Кроме того, метод MALDI ранее широко применялся как для анализа полимеров [6], так и для установления структуры и полидисперсности продуктов конденсации тетраэтилдиамида фенилфосфонистой кислоты $\text{Ph-P}(\text{NEt}_2)_2$ с двухатомными фенолами [7].

Естественно, исследование краун эфиров методом MALDI является не единственным методом подтверждения их строения. Наряду с ним применялись также метод Ядерного Магнитного Резонанса ЯМР ^{31}P , ТСХ и элементный анализ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Впервые для подтверждения строения макроциклического краун эфира метод MALDI был приведён нами для анализа макроциклов 1 и 2 [8]:

Примечательно, что оба макроцикла обнаруживаются в спектре в виде ионов $[\text{M}+\text{K}]^+$. Для 1 данный ион имеет массу в 461, а для 2 – в 493 единицы, что полностью подтверждает их строение.

Макроциклы 3 и 4 были обнаружены в спектре уже в виде двух разных ионов [9]. Для 3 $[\text{M}+\text{H}]^+ = 455.4$, $[\text{M}+\text{K}]^+ = 493.6$. Для 4 $[\text{M}+\text{H}]^+ = 487.5$, $[\text{M}+\text{K}]^+ = 525.6$.

Естественно, величина $[\text{M}+\text{K}]^+$ для макроциклов 2 и 3 совпадают, т.к. они являются фосфатами с одинаковой молекулярной массой.

Все три возможных положительных иона обнаружены для макроцикла 5: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 542.02$, $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 563.87$, $[\text{M}+\text{K}]^+ = 579.60$ [10].

Для макроцикла 6 в спектре обнаружен пик $[\text{M}+\text{H}]^+ = 573.60$, а для макроцикла 7 - $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 627.70$.

При исследовании полупродуктов для синтеза макроциклов метод MALDI так же позволяет однозначно подтвердить их структуру и факт образования. В частности, благодаря этому методу нами были установлены все вещества, образующиеся при реакции тетраэтилдиамида фенилфосфонистой кислоты $\text{Ph-P}(\text{NEt}_2)_2$ с резорцином [11]. Данная реакция приводит одновременно к образованию нескольких продуктов. При этом невозможно выделить искомый продукт - бисфосфорилированный резорцин 8 из

полученной реакционной смеси, т.к. данные вещества при попытке их перегонки в вакууме разрушаются даже под давлением в 10^{-4} мм рт. ст.:

Однако присутствие продукта 8, необходимого для дальнейшего синтеза из него макроцикла, в реакционной смеси однозначно доказано нами методом MALDI по наличию в спектре пика с $[M+H]^+ = 469.25$. После окисления или сульфуризации реакционной смеси из неё методом перекристаллизации или колоночной хроматографии удаётся выделить стабильные на воздухе фосфонат и тионфосфонат, соответствующие 8. Очищенный фосфонат имеет в спектре пик $[M+H]^+ = 500.96$, а тионфосфонат – пик $[M+K]^+ = 572.12$

Абсолютно незаменимым метод MALDI оказался при изучении продуктов реакции пирокатехина и тетраэтилдиамида фенилфосфонистой кислоты [12] (Схема 2):

Схема 2

Полученная реакционная смесь, состав которой был нам неизвестен, представляющая собой густую термопластичную стекловидную массу светло-жёлтого цвета, была растворена в бензоле при нагревании и подвергнута сульфуризации. Далее продукты сульфуризации, являющиеся стабильными на воздухе соединениями, были исследованы методом масс-спектрометрии MALDI. В результате были обнаружены следующие продукты реакции:

- 1) главным продуктом оказался бисфосфорилированный и сульфуризованный пирокатехин – производное 9, зарегистрированный в виде иона $[M+H]^+$ с массой 533.15,
- 2) обнаружено вещество 11 в виде иона $[M+Na]^+$ с массой 444.96:

3) это же вещество 11, но с одним атомом О вместо одного S в виде ионов $[M+H]^+$ с массой 407.00 и $[M+Na]^+$ с массой 429.31,

5) это же вещество 11, но с двумя атомами О вместо обоих S в виде ионов $[M+H]^+$ с массой 391.02 и $[M+Na]^+$ с массой 413.36.

6) никакие производные циклического продукта 10 не обнаружены.

Стало ясным, что на первой стадии реакции пирокатехина и фосфамида в блоке образуется одновременно несколько продуктов. Одним из них является бисфосфорилированный пирокатехин 9, другим же, побочным продуктом является пятичленный цикл 10, как и предполагалось ранее. При сульфуризации вещество 10 или оказывается нестабильным, или выпадает в осадок из раствора в бензоле вместе с продуктами окисления. При этом сам бисфосфорилированный пирокатехин 9 при сульфуризации легко превращается в соответствующий тионфосфонат.

Таким образом, применяемый нами метод масс-спектрометрии MALDI является отличным аналитическим инструментом для исследования структуры и подтверждения строения фосфорсодержащих макроциклических ареновых лигандов.

В настоящее время возникла необходимость перехода от синтеза указанных лигандов к металлокомплексам на их основе. Метод MALDI будет использован нами как один из главных инструментов анализа и на этой стадии экспериментальных исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Масс-спектры соединений выполнены методом MALDI на приборе Autoflex II («Bruker Daltonics») с использованием азотного лазера (λ 337) в режиме регистрации положительных ионов.

1. Педерсен К. Д., Френсдорф Х. К. // Успехи химии. 1973. Т.42. С. 493-520.
2. Фёгтле Ф., Вебер Э. // Химия комплексов «гость-хозяин». М. Мир. 1988. 511 С.
3. Хираока М. // Краун-соединения. М., Наука. 1986. 363 С.
4. Blokhin Yu.I., Kornilov K.N., Osipova Yu.V., Bagautdinov A.M., Tabardak M.V., Lubimov I.A. // Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem. 2013. Vol. 188, N 11. P. 1478. DOI: 10.1080/10426507.2013.765424.
5. Блохин Ю.И., Корнилов К.Н. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т.51. Вып. 1. С. 3-18.
6. Pasch H., Schrepp W. // Maldi TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 298 p.
7. Телешев А. Т., Максимов Б. И., Мишина В. Ю., Абрашина И. В., Гринберг В. Я., Нифантьев Э. Е. // Журнал Общей Химии. 2005. Т.75. №9. С. 1451- 1457.
8. Корнилов К.Н., Блохин Ю.И. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т.51. Вып. 9. С. 65-67.
9. Блохин Ю.И., Корнилов К.Н., Волченкова Ю.В. // Журнал Общей Химии. 2009. Т.79, №2, с.212-214.
10. Блохин Ю.И., Корнилов К.Н., Волченкова Ю.В. // Журнал Органической Химии. 2009. Т.45, №6, с.912-915.
11. Блохин Ю.И., Волченкова Ю.В., Корнилов К.Н., Акилин А.В. // Журнал Общей Химии. 2010. Т.80, №2, с.213-216.
12. Корнилов К.Н., Роева Н.Н. // Журнал Общей Химии. 2018. №7. С. 1215-1218.