

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.038.2+543.422.25+541.63

doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.149-157

СТРУКТУРА И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИС(ТИО)ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АМИДОВ В РАСТВОРАХ CCl_4 , CD_2Cl_2 И CD_3CN

Ф.Х. Каратаева, И.З. Рахматуллин, Н.Ф. Галиуллина, В.В. Клочков
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Методом спектроскопии ЯМР 1H и ^{31}P изучена структура и внутримолекулярная подвижность некоторых производных бис(тио)фосфорилированных амидов в растворах CCl_4 , CD_2Cl_2 и CD_3CN . Проведен сравнительный анализ температурно-зависимых спектров ЯМР 1H и ^{31}P исследуемых соединений с симметричным и асимметричным замещением у атомов фосфора. Показано, что реализуется динамическое равновесие нескольких форм, включающее амидную (фосфазо), фосфимидную, фосфорилотропную, но со значительным преимуществом амидной формы.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР, химический сдвиг, бис(тио)фосфорилированные амиды, фосфорилотропия, прототропия, таутомерная форма, интегральная интенсивность, амидный протон, концентрационная зависимость сигналов протонов NH, температурные спектры ЯМР

Введение

При изучении методом спектроскопии ЯМР подвижности N-(тио)фосфорил(тио)амидов в растворах было выявлено несколько внутримолекулярных процессов, протекающих одновременно с образованием соответствующих таутомерных форм [1–3]. Основные среди этих процессов – вращение вокруг связей, конформационные превращения молекул, таутомерия и фосфорилотропная перегруппировка.

В продолжение исследования структуры и внутримолекулярных превращений N-(тио)фосфорил(тио)амидов различного строения проанализированы температурно-зависимые спектры ЯМР 1H и ^{31}P бис(тио)фосфорилированных амидов с симметричным и несимметричным замещением у атомов фосфора в растворах CCl_4 , CD_2Cl_2 и CD_3CN :



1. $R^1 = R^2 = OPr-i$; 2. $R^1 = R^2 = OCH_3$; 3. $R^1 = OCH_3$, $R^2 = OPr-i$.

Реализация каждой из форм, в принципе, приводит к усложнению спектров ЯМР, и выбор формы представляет собой нетривиальную задачу. Для ее решения используется совокупный анализ температурных изменений в спектрах ЯМР 1H (положение и форма сигнала протона NH) и ^{31}P , а также отнесение дополнитель-

ных сигналов к соответствующим формам с учетом соотношения интегральных интенсивностей с основными сигналами в спектрах обоих ядер. Отметим, что наиболее информативным является метод ЯМР ^{31}P , на основе данных которого была, например, изучена фосфазо-фосфимидная перегруппировка [4–6].

1. Обсуждение результатов

Об обменном состоянии соединений **1–3** в растворах свидетельствует сильно уширенный сигнал протона NH в спектрах ЯМР ^1H при 298 К (табл. 1).

Табл. 1

Параметры спектров ЯМР ^1H бис(тио)фосфорилированных амидов **1–3** $\text{R}^1_2\text{P}^1(\text{S})\text{--NH--P}^2(\text{S})\text{R}^2_2$, в растворах при 298 К

№	R ¹	R ²	Растворитель	δ_{H} , м.д. ($^3J_{\text{POCH}_3}$, Гц)		
				OCH ₃	OPr-i	NH
1	OPr-i	OPr-i	CCl ₄	–	1.27; 4.75	5.80
			CD ₂ Cl ₂	–	1.30; 4.76	5.08
			CD ₃ CN	–	1.22; 4.70	5.90
2	OCH ₃	OCH ₃	CCl ₄	3.74	–	5.36
			CD ₂ Cl ₂	3.72	–	5.40
3	OCH ₃	OPr-i	CCl ₄	3.67 (15.0)	1.26; 4.65	5.26

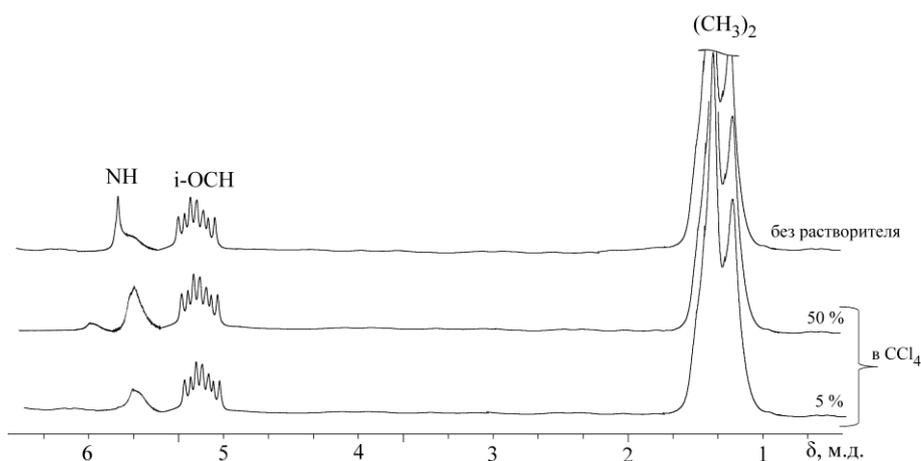


Рис. 1. Концентрационная зависимость спектра ЯМР ^1H соединения **1** в растворе CCl_4

Так, спектр нерастворенного вещества **1** содержит два сигнала протона NH при δ 5.7 и 5.43 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2:1 (рис. 1).

В 50%-ном растворе сигналы сдвигаются в противоположные стороны и в спектре 5%-ного раствора сливаются в один (δ 5.3 м.д.). Слабые «изменения от концентрации» величины δ_{NH} характерны для прототропии, то есть для образования легко разрушающихся внутримолекулярных водородных связей (в данном случае $\text{NH}\cdots\text{S}=\text{P}$). Можно предположить, что слабоинтенсивный сигнал в спектре нерастворенного вещества обязан образованию димеров с участием протона NH и тиофосфорильной группы [4], которые разрушаются в 3–5%-ных растворах.

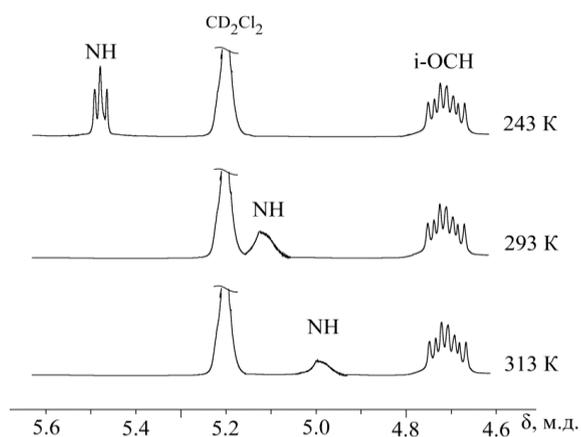


Рис. 2. Температурные спектры ЯМР ^1H в резонансной области протонов NH для соединения **1** в 5%-ном растворе в CD_2Cl_2

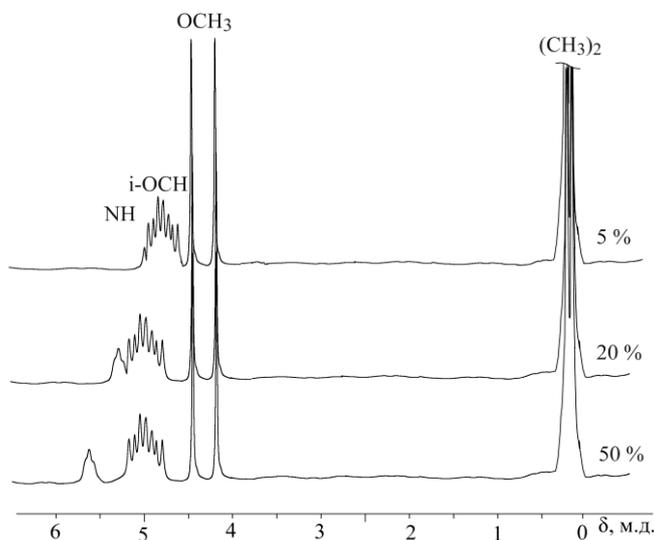


Рис. 3. Концентрационная зависимость для соединения **2** в растворе CCl_4

Анализ температурных спектров соединения **1** в растворе CD_2Cl_2 в интервале 313–243 К показал (рис. 2), что сигнал NH, сдвигаясь в слабые поля на 0.48 м.д., расщепляется в триплет за счет спин-спинового взаимодействия с двумя эквивалентными атомами фосфора с константой $^2\text{J}^1(\text{NH}) = ^2\text{J}^2(\text{NH}) = -4.5$ Гц, что свидетельствует о стабилизации амидной или фосфазо-формы **A**:



В растворах CD_3CN в интервале 353–243 К сигналы NH сохраняют уширение.

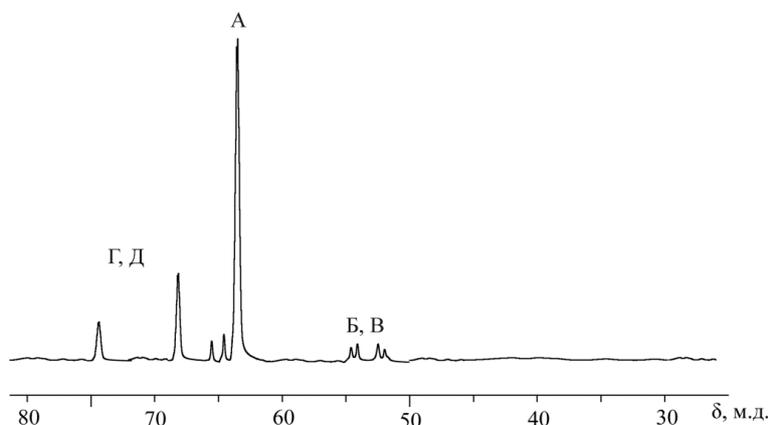
Аналогичные изменения испытывает амидный протон соединения **2** в температурных спектрах ЯМР. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость спектра ЯМР для этого соединения.

В табл. 2 приведены данные температурных спектров ЯМР ^{31}P для соединений **1–3**.

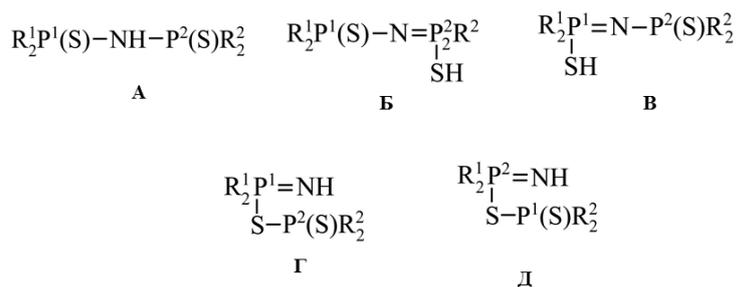
Табл. 2

Температурная зависимость спектров ЯМР ^{31}P для соединений 1–3

№	T, К	Растворитель	$\delta_{\text{р}}$, м.д. (J, Гц), %				
			А (амидная форма)	Б	В	Г	Д
1	323	CD_3CN	62.3 с, 78.73%	52.2 к (-29.1), 4.26%		74.9 и 64.8 (0), ~11.06%	
	243		~62 д (-12.38), 79.6%	~53 к (-25.4), 2.5%		74.9 и 64.7 (0), 7.4%	
2	298	CD_3CN	61.48 с, 96.5%	–		–	
	233		67.1 с, 99.1%	–		–	
3 ^{a)}	298	CDCl_3	63.7 д (P^1) и 55.5 д (P^2) (-20.1), 48.42% и 47.06%	~59.6 с, 1.66%		73.93 и 67.8, 65.2 ~0.2%	
	213		61.7 д (P^1) и 55.0 д (P^2) (-22.73), 93.4%	~57.7 д (-2.0)		72.3 и 65.6, 2.6%	

^{a)} P^1 : $(\text{OCH}_3)_2\text{P}(\text{S})-$; P^2 : $(\text{O-Pr})_2\text{P}(\text{S})-$.Рис. 4. Спектр ЯМР ^{31}P соединения 1 в растворе CD_3CN при 298 К

Спектр ЯМР ^{31}P соединения 1 (рис. 4) в растворе CD_3CN при 298 К содержит сигналы амидной А, фосфимидных Б, В и фосфорилотропных Г, Д форм при δ 66.8, 64.5 и 74.0 м.д. соответственно:



Формы Б, В и Г, Д с учетом симметричного замещения у атомов фосфора попарно неразличимы.

При 323 К сигнал амидной формы А представляет собой синглет при δ 62.3 м.д., который с понижением температуры до 243 К трансформируется в дублет с константой $^2J_{\text{PP}} - 12.38$ Гц. При этом доля данной формы в общем составе

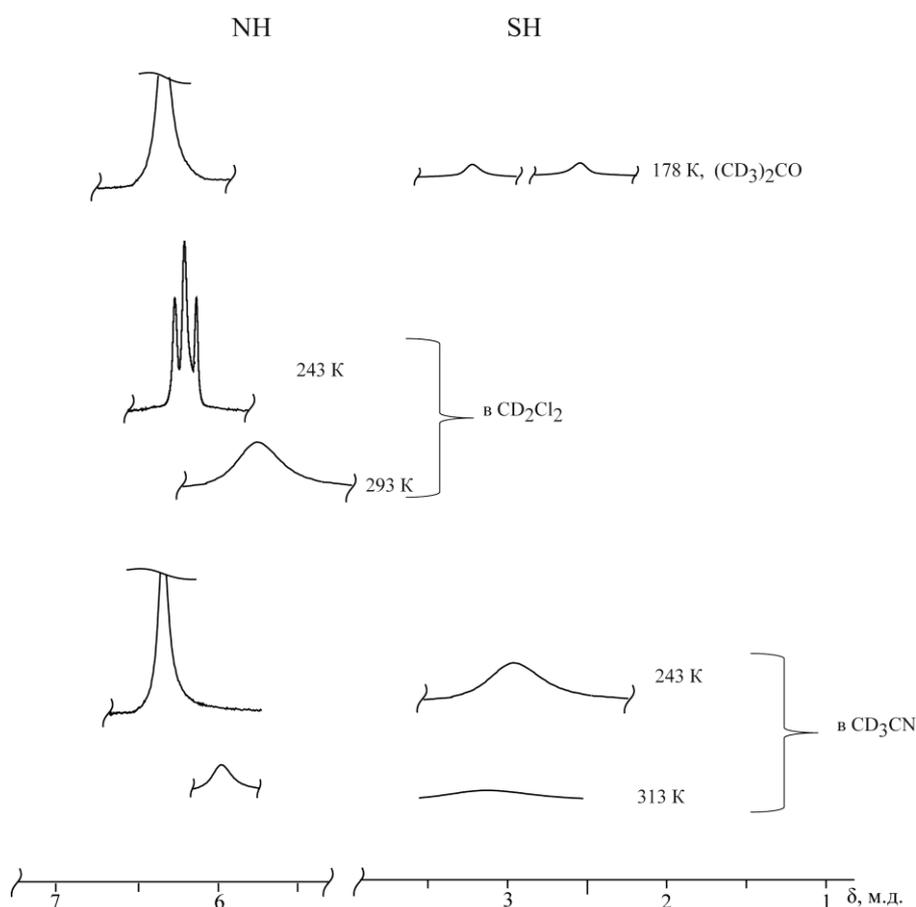


Рис. 5. Температурные спектры ЯМР ^1H в резонансной области протонов NH и SH для соединения **3** в растворах CD_2Cl_2 и CD_3CN и $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$

форм практически не меняется (табл. 2). Сигналы фосфимидных форм **Б**, **В** в интервале 323–243 К показывают АВ-квадруплет с геминальной константой $^2J_{\text{PP}}$ –29.1 Гц (323 К) и –25.4 Гц (243 К). А сигналы фосфорилотропных форм **Г**, **Д** – синглеты, доля которых уменьшается почти вдвое при 243 К, что закономерно с учетом медленного прохождения этой перегруппировки в растворах, которое ускоряется с повышением температуры (11.0 и 14.0 Гц соответственно), и это согласуется с теорией спин-спинового взаимодействия.

В спектре ЯМР ^{31}P соединения **2** отсутствуют сигналы форм **Б** и **В**.

На рис. 5 показано эволюционное изменение положения и формы сигналов протонов NH и SH в спектрах ЯМР ^1H несимметрично замещенного у атома фосфора соединения **3**, откуда видно, что при растворении в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ в интервале 213–173 К наряду с сигналом NH появляются индивидуальные сигналы протонов SH обеих фосфимидных форм **Б**, **В**. Этот факт весьма важен с точки зрения отличия этого соединения от первых двух. В растворе CD_2Cl_2 в интервале 293–243 К стабилизируется фосфазо-форма А (триплет), а в растворе CD_3CN в интервале 303–243 К формируется обменно-уширенный (усредненный) сигнал одной или обеих фосфимидных форм **Б**, **В**.

Поскольку в растворе CDCl_3 в интервале 298–213 К формы **Б**, **В** показывают один сигнал (табл. 2), то выбор преимущественной здесь невозможен. Но если учесть, что таутомерное равновесие смещается в сторону формы, являющейся более слабой кислотой [8], то из двух форм **Б**, **В** предпочтительнее могла бы оказаться форма **В**. В спектре ЯМР ^{31}P соединения **3** имеются также сигналы фосфорилотропных форм **Г** и **Д**.

2. Экспериментальная часть

Регистрацию спектров ЯМР ^1H (300 МГц) и ^{31}P (121.42 МГц) при различных температурах и концентрациях растворов проводили на ЯМР-фурье-спектрометре UNITY-300 (Varian, США). Спектрометр работал в режиме внутренней стабилизации по линии резонанса ^2H и был снабжен температурной приставкой. При записи спектров ЯМР ^{31}P обычно использовали 10–15°-ные импульсы и задержки между импульсами RD 1–2 с. Ширина спектра SW 100 м.д. Число накоплений NT от 10 до 100, цифровую фильтрацию не применяли. Образцы представляли собой растворы с концентрацией 3–5% по массе при записи спектров ЯМР ^1H и 10–15% по массе при записи спектров ^{31}P . Отсчет химических сдвигов производили от линий резонанса эталонных жидкостей, растворенных в образцах (внутренний стандарт).

Заключение

Методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P изучена внутримолекулярная подвижность бис(тио)фосфорилированных амидов с симметричным и несимметричным замещением у атомов фосфора в растворах CCl_4 , CD_2Cl_2 и CD_3CN . Совокупным анализом данных температурных спектров ЯМР установлено, что все соединения находятся в состоянии обмена, схема которого включает в себя прототропию с образованием фосфимидных форм и фосфорилотропию. Во всех случаях доминирует амидная форма.

Благодарности. Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

Литература

1. Karataeva F.Kh., Efimov S.V., Klochkov V.V. NMR ^1H , ^{13}C , ^{31}P interpretation of phosphorylotropic rearrangement in N,N' -(bis)(diisopropoxyphosphorylamidocarbonyl)-1,10-diaza-18-crown-6-ester in DMSO solution // BioNanoScience. – 2019. – V. 9, No 4. – P. 859–861. – doi: 10.1007/s12668-019-00674-4.
2. Karataeva F.Kh., Aganov A.V., Klochkov V.V. Dynamic ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spectroscopy of the crown containing N-(thio)phosphoryl(thio)ureas // Appl. Magn. Reson. – 1998. – V. 14, No 4. – P. 545–558.
3. Каратаева Ф.Х. Структура и внутримолекулярная подвижность N(тио)фосфорил(тио)амидов. XVI. Исследование внутримолекулярной динамики N,N' -бис(тио)фосфорил(тио)мочевины, содержащей открытоцепной фрагмент в растворах CD_2Cl_2 и CD_3CN методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81, № 3. – С. 391–396.

4. *Thomas B., John A., Pfützner A., Grossmann G., Herrmann E.* NMR-spektroskopische Untersuchungen an ^{15}N -markierten N-Methyl-imidodiphosphorsäure-Derivaten // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1985. – Bd. 525, H. 6. – S. 7–13. – doi: 10.1002/zaac.19855250602.
5. *Riesel L., Sturm D.* Untersuchungen zur Oxydation von N-Alkyl-bis-(difluorophosphor(III))-amiden // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1986. – Bd. 539, H. 8. – S. 183–186. – doi: 10.1002/zaac.19865390817.
6. *Тупчиенко С.П., Дудченко Т.Н., Гололобов Ю.Г.* Имид-амидная перегруппировка имид-тиопирофосфатов // *Журн. общ. химии.* – 1981. – Т. 51, № 5. – С. 1015–1020.
7. *Каратаева Ф.Х.* Структура и внутримолекулярная подвижность N(тио)фосфорил-(тио)амидов. VII. Структура и динамика N-диизопропокси(тио)фосфорил(тио)ацетамидов. Данные ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P // *Журн. общ. химии.* – 2000. – Т. 70, № 3. – С. 433–438.
8. *Кабачник М.И., Гиляров В.А., Попов Е.М.* Об имидах кислот фосфора. Сообщение 7. Амид-имидоильная таутомерия амидов кислот пятивалентного фосфора // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1961. – № 7. – С. 102–1030.

Поступила в редакцию 12.01.2023
Принята к публикации 25.01.2023

Каратаева Фарида Хайдаровна, доктор химических наук, профессор кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Farida.Karataeva@kpfu.ru

Рахматуллин Ильфат Зуфарович, кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры медицинской физики Института физики

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: IZRahmatullin@kpfu.ru

Галиуллина Нурия Файзрахмановна, инженер кафедры медицинской физики Института физики

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: nur608@mail.ru

Клочков Владимир Васильевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера Института физики

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Vladimir.klochkov@kpfu.ru

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.149-157

**Structure and Intramolecular Mobility
of Some Derivatives of Bis(thio)phosphorylated Amides
in CCL₄, CD₂CL₂, and CD₃CN Solutions***F.Kh. Karataeva*^{*}, *I.Z. Rakhmatullin*^{**}, *N.F. Galiullina*^{***}, *V.V. Klochkov*^{****}*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*E-mail: ^{*}*Farida.Karataeva@kpfu.ru*, ^{**}*IZRahmatullin@kpfu.ru*, ^{***}*nur608@mail.ru*,
^{****}*Vladimir.klochkov@kpfu.ru*

Received January 12, 2023; Accepted January 25, 2023

Abstract

The structure and intramolecular mobility of some derivatives of bis(thio)phosphorylated amides in CCL₄, CD₂CL₂, and CD₃CN solutions were examined by ¹H and ³¹P NMR spectroscopy. A comparative analysis of the temperature-dependent ¹H and ³¹P NMR spectra of the studied compounds with symmetric and asymmetric substitution at phosphorus atoms was carried out. Various intramolecular processes were identified – rotation around C-N bonds, conformational transformations of molecules, tautomerism, and phosphorylotropic rearrangement with the formation of various conformational forms. It was shown that a dynamic equilibrium of several forms is reached, with the amide (phosphazo-) form having a clear advantage.

Keywords: NMR spectroscopy, chemical shift, bis(thio)phosphorylated amides, phosphorylotropy, prototropy, tautomeric form, integral intensity, amide proton, concentration dependence of NH proton signals, temperature NMR spectra

Acknowledgments. This study was supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

Figure Captions

- Fig. 1. Concentration dependence of the ¹H NMR spectrum of compound **1** in CCL₄.
Fig. 2. ¹H NMR temperature spectra in the resonance region of NH protons for compound **1** in a 5% solution in CD₂CL₂.
Fig. 3. Concentration dependence of compound **2** in CCL₄.
Fig. 4. ³¹P NMR spectrum for compound **1** in CD₃CN at 298 K.
Fig. 5. ¹H NMR temperature spectra in the resonance region of NH and SH protons for compound **3** in CD₂CL₂, CD₃CN, and (CD₃)C=O.

References

1. Karataeva F.Kh., Efimov S.V., Klochkov V.V. NMR ¹H, ¹³C, ³¹P interpretation of phosphorylotropic rearrangement in *N,N'*-(bis)(diizopropoxyphosphorylamidocarbonyl)-1,10-diaza-18-crown-6-ester in DMSO solution. *BioNanoScience*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 859–861. doi: 10.1007/s12668-019-00674-4.
2. Karatayeva F.Kh., Aganov A.V., Klochkov V.V. Dynamic ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectroscopy of the crown containing N-(thio)phosphoryl(thio)ureas. *Appl. Magn. Reson.*, 1998, vol. 14, no. 4, pp. 545–558.

3. Karataeva F.Kh. Structure and intramolecular mobility of *N*-(thio)phosphoryl(thio)amides: XVI. ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR study of intramolecular dynamics of *N,N'*-bis(thio)phosphoryl(thio)urea containing an open-chain fragment in CD_2Cl_2 and CD_3CN solutions. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2011, vol. 81, no. 3, pp. 488–492. doi: 10.1134/S1070363211030078.
4. Thomas B., John A., Pfützner A., Grossmann G., Herrmann E. NMR-spektroskopische Untersuchungen an ^{15}N -markierten *N*-Methyl-imidodiphosphorsäure-Derivaten. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1985, Bd. 525, H. 6, S. 7–13. doi: 10.1002/zaac.19855250602. (In German)
5. Riesel L., Sturm D. Untersuchungen zur Oxydation von *N*-Alkyl-bis-(difluorophosphor(III))-amiden. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1986, Bd. 539, H. 8, S. 183–186. doi: 10.1002/zaac.19865390817.
6. Tupchienko S.P., Dudchenko T.N., Gololobov Yu.G. Imide-amide rearrangement of imidothiopyrophosphates. *Zh. Obshch. Khim.*, 1981, vol. 51, no. 5, pp. 1015–1020. (In Russian)
7. Karataeva F.Kh. Structure and intramolecular mobility of *N*-(phosphoryl)-or (thiophosphoryl)amides and -thioamides: VII. Structure and dynamics of *N*-(diisopropoxythiophosphoryl)acetamide and -thioacetamide. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 3, pp. 403–408.
8. Kabachnik M.I., Gilyarov V.A., Popov E.M. On imides of the phosphorus acids. Communication 7. Amide-imide tautomerism of the amides of pentavalent phosphorus acids. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1961, vol. 10, no. 6, pp. 945–951. doi: 10.1007/BF00909162.

Для цитирования: Каратаева Ф.Х., Рахматуллин И.З., Галиуллина Н.Ф., Клочков В.В. Структура и внутримолекулярная подвижность некоторых производных бис(тио)фосфорилированных амидов в растворах CCl_4 , CD_2Cl_2 и CD_3CN // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2023. – Т. 165, кн. 1. – С. 149–157. – doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.149-157.

For citation: Karataeva F.Kh., Rakhmatullin I.Z., Galiullina N.F., Klochkov V.V. Structure and intramolecular mobility of some derivatives of bis(thio)phosphorylated amides in CCL_4 , CD_2CL_2 , and CD_3CN solutions. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 1, pp. 149–157. doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.149-157. (In Russian)