

УДК 547.564.3:547.1:541.124

И. В. Капитанов, канд. хим. наук (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк, Украина)

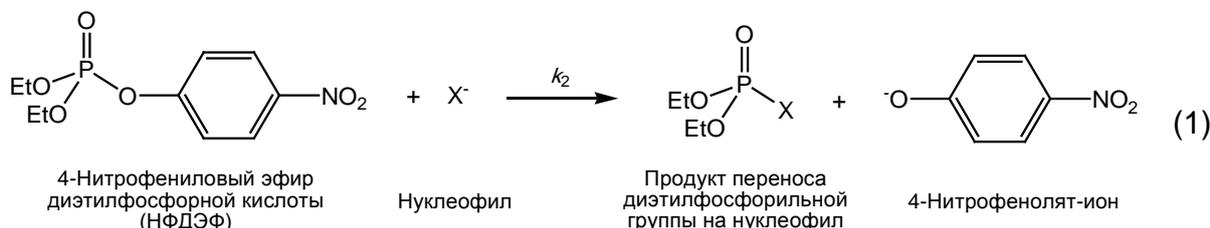
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА 4-НИТРОФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ДИЭТИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ ЯМР И UV-VIS СПЕКТРОСКОПИИ

С помощью ЯМР и UV-Vis спектроскопии детально изучена реакция щелочного гидролиза 4-нитрофенилового эфира диэтилфосфорной кислоты (НФДЭФ). Использование одномерных (^1H , ^{31}P) и двумерных (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{31}P HMQC) методик ЯМР, а также сравнительный анализ ЯМР и UV-Vis спектров модельных систем позволил однозначно идентифицировать продукты реакции – 4-нитрофенолят-ион и диэтилфосфат – и установить их спектральные характеристики. Полученные данные станут основой при проведении работ по установлению механизмов взаимодействия НФДЭФ с различными типами нуклеофильных реагентов.

Ключевые слова: щелочной гидролиз, 4-нитрофениловый эфир диэтилфосфорной кислоты, одномерная и двумерная ЯМР-спектроскопия, UV-Vis спектроскопия.

Введение

Изучение процесса расщепления 4-нитрофенилового эфира диэтилфосфорной кислоты (НФДЭФ) различными типами нуклеофильных реагентов (схема 1) позволяет провести сравнительный анализ их реакционной способности и оценить потенциальную перспективу использования в процессах деструкции фосфорорганических экотоксикантов [1–3].



Следует отметить, что щелочной гидролиз НФДЭФ ($\text{X}^- = \text{HO}^-$) является крайне удобной модельной системой при проведении оценки влияния различных факторов (свойств среды, температуры и др.) на процессы нуклеофильного замещения у тетракоординационного атома фосфора [1, 3].

Изучение данной реакции с помощью инструментальных методов позволит получить ряд важных характеристик продуктов реакции, использование которых при исследовании более сложных систем (реакций с участием органических нуклеофилов) даст возможность установить механизм протекания процесса.

Целью настоящей работы было детальное исследование реакции щелочного гидролиза 4-нитрофенилового эфира диэтилфосфорной кислоты с помощью ЯМР и UV-Vis спектроскопии, установление спектральных характеристик продуктов реакции и особенностей их изменения в зависимости от кислотности среды. Особое внимание при этом было уделено доказательству строения продуктов реакции (использование двумерных методик ЯМР, изучение модельных смесей и др.).

Экспериментальная часть

4-Нитрофениловый эфир диэтилфосфорной кислоты («Aldrich», $\geq 90\%$), 4-нитрофенол («Aldrich», $\geq 99,5\%$), ацетонитрил («Merck», для HPLC), оксид дейтерия (D_2O ; ПО «Эталон», $\geq 95\%$) и хлорид калия («ос.ч.») использовали без дополнительной очистки. Растворы для спектрофотометрических исследований готовили с использованием бидистиллированной воды.

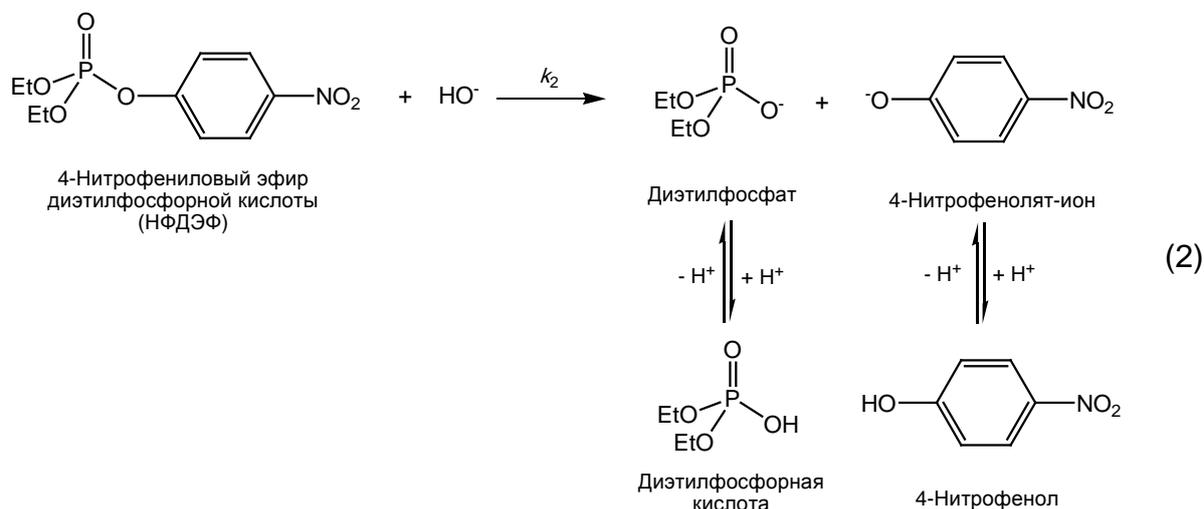
Необходимое значение pH устанавливали с помощью добавления малых количеств концентрированных водных растворов гидроксида калия («ч.д.а.») и хлористоводородной кислоты («ч.д.а.»). Измерение кислотности среды проводилось на pH-метре Metrohm 744 (Швейцария) с универсальным комбинированным электродом Metrohm 6.0228.000 (Швейцария) со встроенным термодатчиком Pt 1000, позволяющим определять кислотность раствора с точностью $\pm 0,01$ единиц pH и его температуру с точностью $\pm 0,1^\circ C$. Согласование pH-метра с измерительной ячейкой осуществлялось по стандартным буферным растворам для pH-метрии (ГОСТ 8.135-74; ПАО «Киевский завод РИАП»).

Спектры в ультрафиолетовой и видимой областях записывали на спектрофотометре Genesys 10 S UV-Vis (Thermo Electron Corp.), снабженном термостатируемым кюветным отделением. Одномерные и двумерные ЯМР-спектры регистрировались на спектрометре BRUKER Avance-II-400 (рабочая частота 400 МГц для спектров на ядрах 1H и 162 МГц для спектров на ядрах ^{31}P). Все эксперименты проводились при температуре $25,0 \pm 0,5^\circ C$.

Для записи спектров поглощения в качестве растворителя использовался 1 М раствор KCl в бидистиллированной воде с добавлением ацетонитрила в соотношении 10:1. Для записи ЯМР-спектров в качестве растворителя использовался 1 М раствор KCl в смеси бидистиллированная вода / оксид дейтерия с добавлением ацетонитрила в соотношении 10:1. Ацетонитрил в 1H ЯМР-спектроскопических исследованиях выполнял роль внутреннего стандарта, химический сдвиг которого принимался равным 2.06 м.д. [4]. В ^{31}P ЯМР-спектрах в качестве стандарта использовали трифенилфосфин (ТФФ): для калибровки шкалы исследуемых образцов использовали значение его эталонной частоты (spectral reference frequency) [5, 6].

Результаты и их обсуждение

Считается, что продуктами щелочного гидролиза НФДЭФ являются 4-нитрофенолят-ион и диэтилфосфат (схема 2) [1, 3].



Наличие в продуктах реакции 4-нитрофенолят-иона (4-нитрофенола) легко доказывается спектрофотометрически путем сравнений спектров поглощения исходного раствора НФДЭФ, спектров поглощения продуктов реакции и спектров поглощения раствора чистого 4-нитрофенола в кислой (рН 4.0) и щелочной (рН 11.5) среде (рис. 1): в спектрах поглощения НФДЭФ присутствует пик с максимумом на длине волны 276 нм, положение и интенсивность которого не зависит от рН среды; в спектрах 4-нитрофенола в щелочной среде присутствует полоса поглощения с максимумом на 402 нм (соответствует 4-нитрофенолят-иону [7, 8]), а в кислой – с максимумом на 316 нм (соответствует 4-нитрофенолу [8]); в спектрах поглощения продуктов реакции щелочного гидролиза НФДЭФ в щелочной среде присутствует полоса поглощения с максимумом на 402 нм, а в кислой – с максимумом на 316 нм, в то время как полоса поглощения на 276 нм, соответствующая исходному НФДЭФ, отсутствует. Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что одним из продуктов реакции гидролиза НФДЭФ является 4-нитрофенолят-ион (4-нитрофенол).

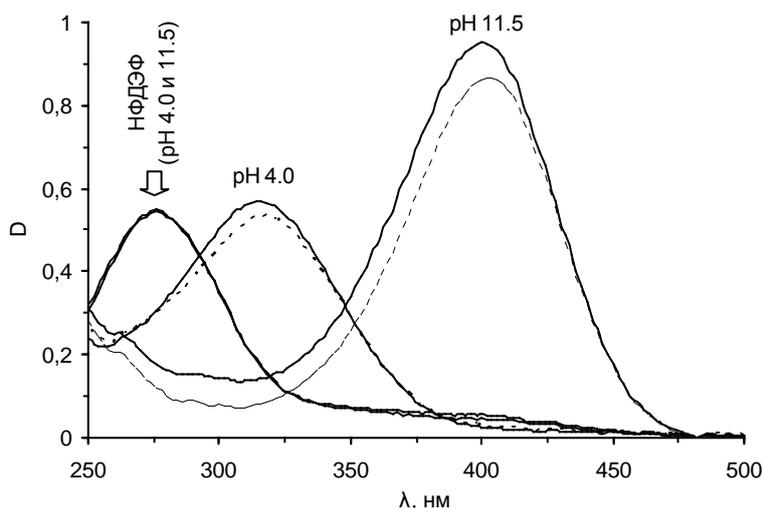


Рис. 1. Спектры поглощения раствора НФДЭФ и продуктов его щелочного гидролиза (сплошная линия), а также спектры поглощения 4-нитрофенола (пунктирная линия) при рН 4.0 и 11.5; 1М КСl в смеси $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} = 10:1$; 25°C.

Поскольку характерные полосы поглощения в UV-Vis-спектрах имеют только исходный НФДЭФ и 4-нитрофенол, для идентификации всех компонентов реакционной смеси был дополнительно использован метод ЯМР-спектроскопии.

В ^1H ЯМР-спектрах исходного НФДЭФ триплет при 1.35 м.д. ($J = 7.1$ Гц) и мультиплет при 4.32 м.д. являются сигналами протонов этильных групп диэтилфосфатного фрагмента, а дублеты при 7.44 м.д. ($J = 8.9$ Гц) и 8.33 м.д. ($J = 8.9$ Гц) – сигналами ароматических протонов 4-нитрофенильного фрагмента (рис. 2 а). Данное отнесение сигналов подтверждает эксперимент ^1H - ^1H COSY (рис. 3) [5]: наличие двух наборов кросс-пиков – один для сигналов протонов при 1.35 м.д. и 4.32 м.д., второй – для сигналов при 7.44 м.д. и 8.33 м.д., указывает на наличие взаимодействия в каждой из этих групп протонов, что полностью согласуется со структурой молекулы НФДЭФ. Сигнал НФДЭФ в ^{31}P ЯМР-спектрах представляет собой пентет при 6.1 м.д. ($J = 7.1$ Гц) (рис. 4 а).

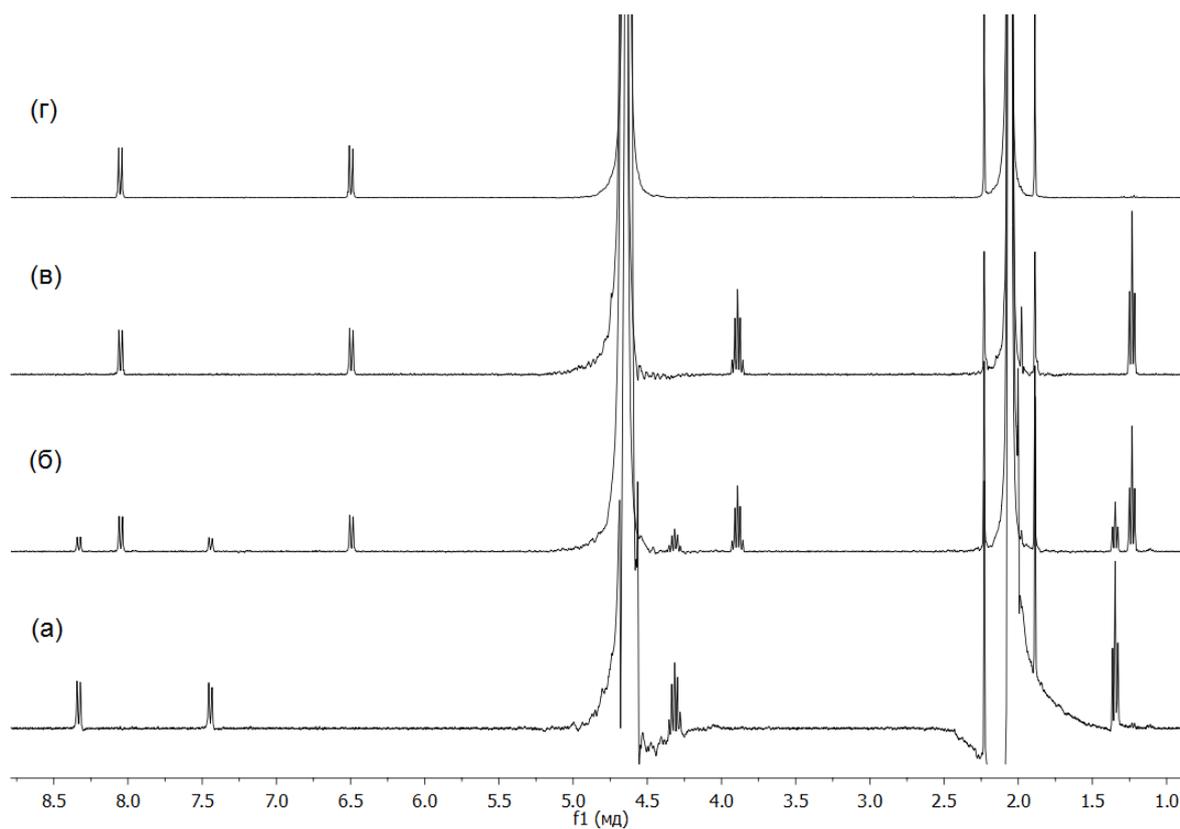


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры раствора НФДЭФ в начале (а), во время (б) и по окончании реакции щелочного гидролиза (в), а также ^1H ЯМР-спектр одного из продуктов реакции – 4-нитрофенола (г) (растворитель $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}]:\text{CH}_3\text{CN} = 10:1$; pH 11.5; 25°C).

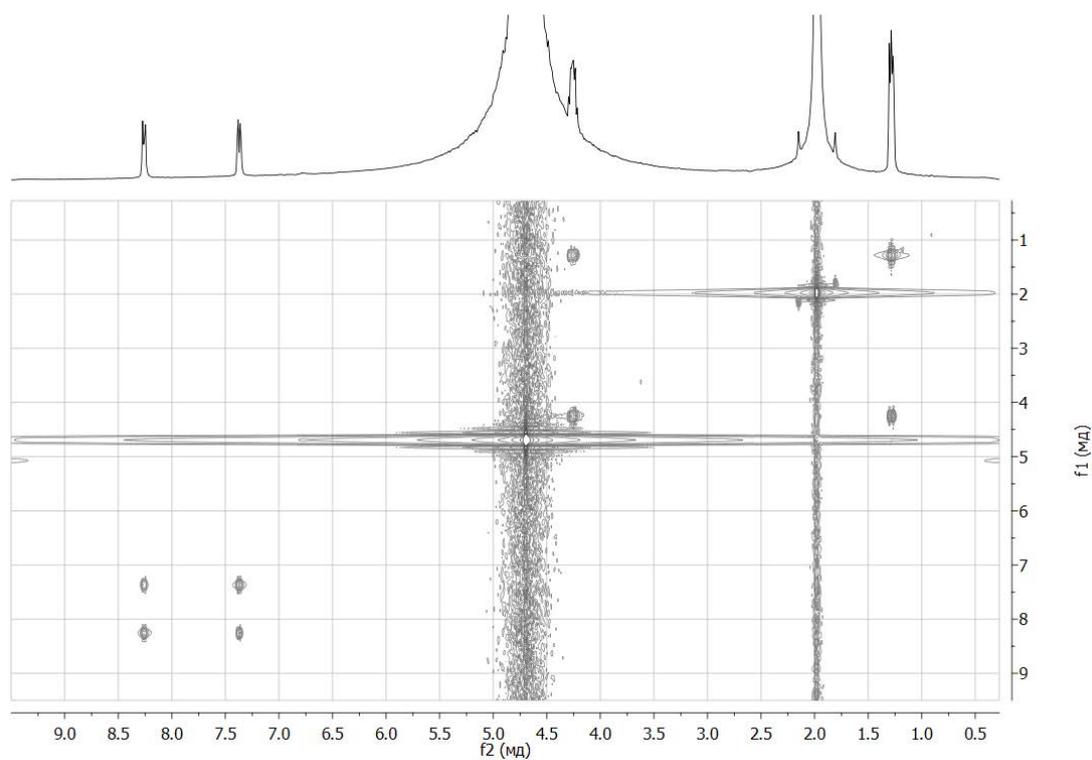


Рис. 3. ^1H - ^1H COSY-спектр НФДЭФ (растворитель $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}]:\text{CH}_3\text{CN} = 10:1$; pH 11.5; 25°C).

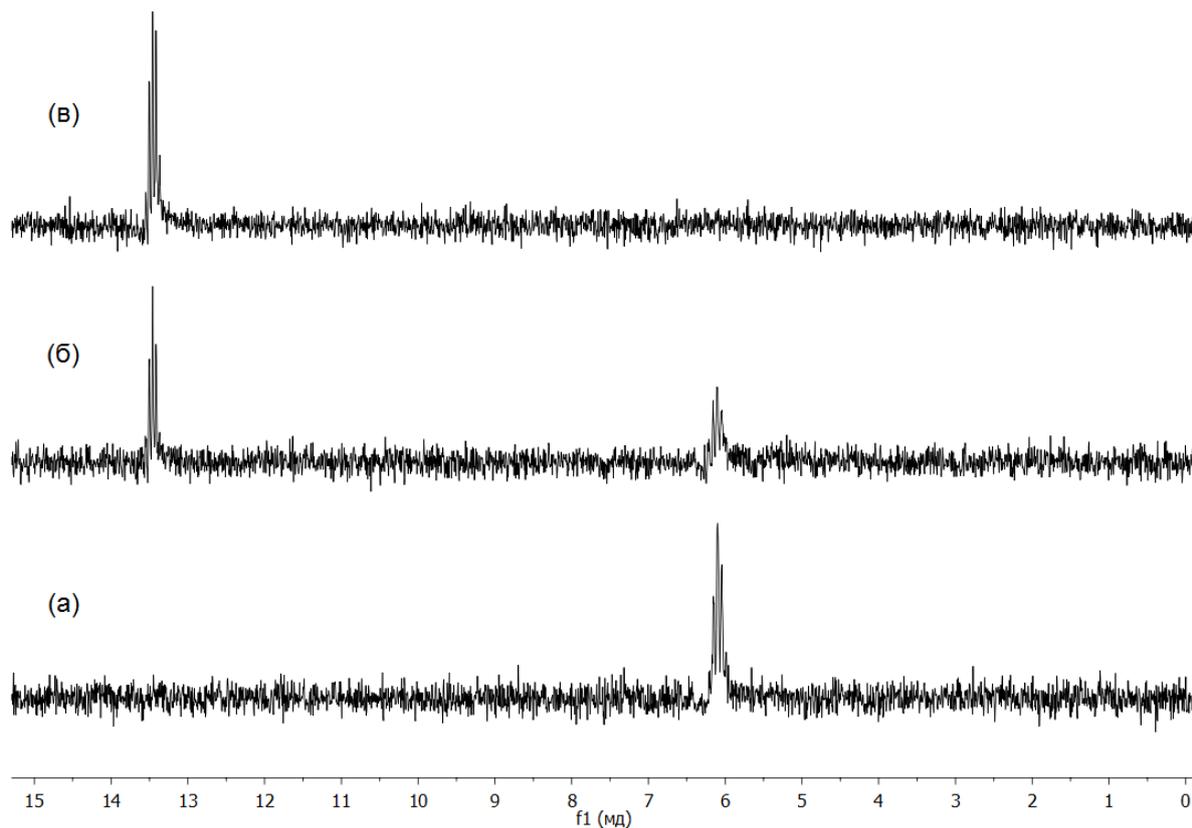


Рис. 4. ^{31}P ЯМР-спектры раствора НФДЭФ в начале (а), во время (б) и по окончании реакции щелочного гидролиза (в) (растворитель $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}]:\text{CH}_3\text{CN} = 10:1$; pH 11.5; 25°C).

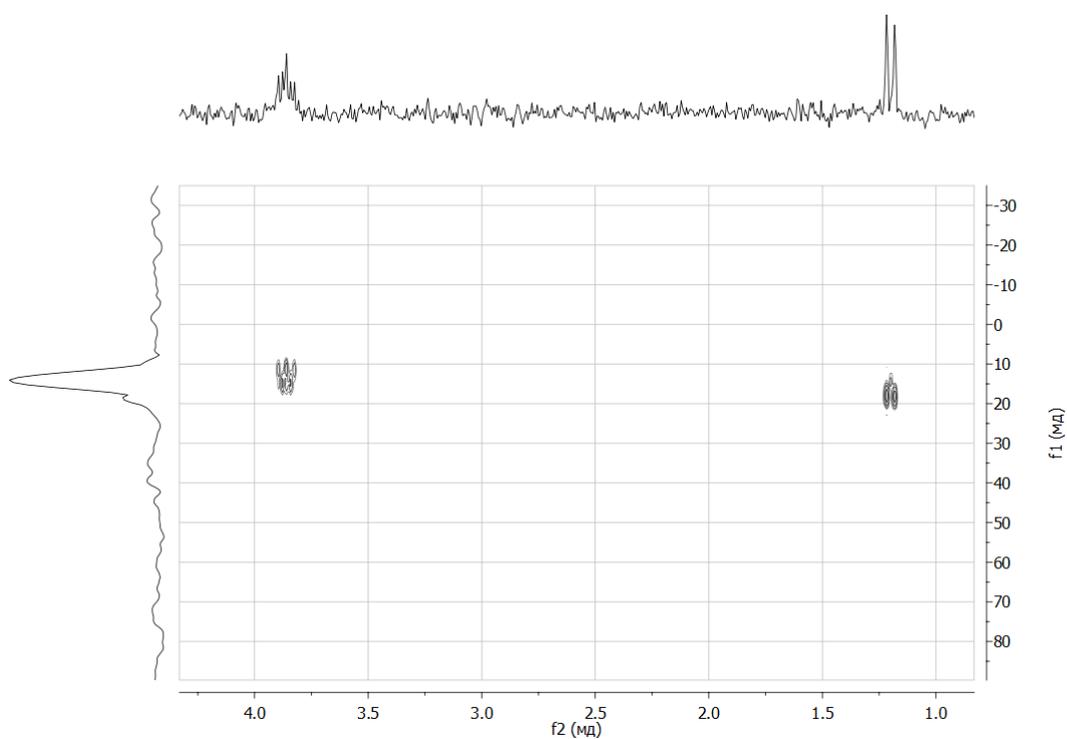


Рис. 5. ^1H - ^{31}P HMBC-спектр продуктов гидролиза НФДЭФ (растворитель $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}]:\text{CH}_3\text{CN} = 10:1$; pH 11.5; 25°C).

При протекании реакции щелочного гидролиза в ^1H и ^{31}P ЯМР-спектрах реакционной смеси происходит уменьшение интенсивности сигналов НФДЭФ, в то время как интенсивность сигналов продуктов реакции увеличивается (рис. 3 и 4). Сравнение ^1H ЯМР-спектров реакционной смеси после окончания реакции (рис. 3 в) с ^1H ЯМР-спектром чистого 4-нитрофенола в тех же условиях (рис. 3 г) дает все основания отнести сигналы протонов при 6.49 м.д. (д, $J = 9.1$) и 8.05 м.д. (д, $J = 9.1$) к сигналам 4-нитрофенолят-иона. Остальные появившиеся сигналы протонов при 1.23 м.д. (т, $J = 7.1$) и 3.89 м.д. (м) являются сигналами диэтилфосфата, что подтверждает данными корреляционного спектра ^1H - ^{31}P НМВС (рис. 5). Следует отметить, что в результате реакции образуется только один продукт, содержащий в своем составе атом фосфора (диэтилфосфат) (рис. 4 в). Это, наряду с отсутствием в ^1H ЯМР-спектрах сигналов этанола (рис. 2 в), свидетельствует о том, что гидролиза диэтилфосфата до этилфосфата либо фосфата в экспериментальных условиях не происходит.

Установленные ЯМР-спектроскопические характеристики всех компонентов реакционной смеси обобщены в табл. 1.

Таблица 1. Химические сдвиги компонентов исследуемой реакционной смеси в ^1H (400 МГц) и ^{31}P (162 МГц) ЯМР-спектрах

Соединение	^1H ЯМР-спектр (δ , м.д.; J , Гц)	^{31}P ЯМР-спектр (δ , м.д.; J , Гц)
4-Нитрофениловый эфир диэтилфосфорной кислоты (НФДЭФ)	1.35 (т, $J = 7.1$; 6H), 4.32 (м, 4H), 7.44 (д, $J = 8.9$, 2H), 8.33 (д, $J = 8.9$, 2H)	6.1 (пентет, $J = 8.7$)
Диэтилфосфорная кислота (в растворе в виде диэтилфосфата)	1.23 (т, $J = 7.1$; 6H), 3.89 (м, 4H)	13.5 (пентет, $J = 7.1$)
4-Нитрофенол (в растворе в виде 4-нитрофенолят-иона)	6.49 (д, $J = 9.1$, 2H), 8.05 (д, $J = 9.1$, 2H)	–
Ацетонитрил	2.06 (с, внутренний стандарт)	–
Вода	4.35 – 4.65 (с)	–

Таким образом, использование сочетания методов ЯМР и UV-Vis спектроскопии позволило однозначно идентифицировать продукты реакции щелочного гидролиза НФДЭФ и установить их спектральные характеристики, которые могут быть в дальнейшем использованы при установлении механизмов взаимодействия НФДЭФ с различными типами нуклеофильных реагентов [9].

Автор выражает благодарность м.н.с. отдела супрамолекулярной химии ИнФОУ НАН Украины А. А. Абакумову за помощь в записи ЯМР-спектров и участие в обсуждении полученных результатов.

Список использованной литературы

1. Popov A.F. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants / A.F. Popov // Pure Appl. Chem. — 2008. — Vol. 80, N 7. — P. 1381–1397.
2. Kapitanov I.V. Reactivity of micellar systems based on supernucleophilic functional surfactants in processes of acyl group transfer / I.V. Kapitanov, I.A. Belousova, M.K. Turovskaya, E.A. Karpichev, T.M. Prokopenko, A.F. Popov // Russ. J. Org. Chem. — 2012. — Vol. 48, N 5. — P. 651–662.

3. Simanenko Yu.S. Inorganic anionic oxygen-containing α -nucleophiles – effective acyl group acceptors: Hydroxylamine ranks first among the α -nucleophile series / Yu.S. Simanenko, A.F. Popov, T.M. Prokop'eva, E.A. Karpichev, [et al.] // Russ. J. Org. Chem. — 2002. — Vol. 38, N 9. — P. 1286–1298.
4. Gottlieb H.E. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities / H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman // J. Org. Chem. — 1997. — Vol. 62, N 21. — P. 7512–7515.
5. Mitchell T.N. NMR – from spectra to structures. An experimental approach / T.N. Mitchell, B. Costisella – Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2007. — 220 p.
6. Lambert J.B. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. An introduction to principles, applications, and experimental methods / J.B. Lambert, E.P. Mazzola – Pearson Education Inc., New Jersey, 2003. — 357 p.
7. Kirketerp M.-B.S. Absorption spectra of 4-nitrophenolate ions measured in vacuo and in solution / M.-B.S. Kirketerp, M.A. Petersen, M. Wanko, L.A.E. Leal, [et al.] // ChemPhysChem. — 2009. — Vol. 10, N 8. — P. 1207–1209.
8. Альберт Л. Константы ионизации кислот и оснований / Л. Альберт, Е. Сергент. — М.-Л.: Химия, 1964. — 179 с.
9. The chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids / Ed. Z. Rappoport and J.F. Liebmann. — John Wiley & Sons Ltd., England, 2009. — 1048 p.

Надійшла до редколегії 24.12..2013.

I.V. Kapitanov. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЛУЖНОГО ГІДРОЛІЗУ 4-НІТРОФЕНІЛОВОГО ЕФІРУ ДИЕТИЛФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ МЕТОДАМИ ЯМР ТА UV-VIS СПЕКТРОСКОПІЇ

За допомогою ЯМР та UV-Vis спектроскопії детально вивчена реакція лужного гідролізу 4-нітрофенілового ефіру диетилфосфорної кислоти (НФДЕФ). Використання одномірних (^1H , ^{31}P) та двомірних (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{31}P HMBС) методик ЯМР, а також порівняльний аналіз ЯМР та UV-Vis спектрів модельних систем дозволив однозначно ідентифікувати продукти реакції – 4-нітрофенолят-іон та диетилфосфат – і встановити їх спектральні характеристики. Отримані дані стануть основою при проведенні робіт по встановленню механізмів взаємодії НФДЕФ з різними типами нуклеофільних реагентів.

Ключові слова: лужний гідроліз, 4-нітрофеніловий ефір диетилфосфорної кислоти, одномірна та двомірна ЯМР-спектроскопія, UV-Vis спектроскопія.

I.V. Kapitanov. INVESTIGATION OF ALKALINE HYDROLYSIS OF 4-NITROPHENYL DIETHYL PHOSPHATE BY NMR AND UV-VIS SPECTROSCOPY

Reaction of alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethylphosphoric acid (NPDEP) was studied by NMR and UV-Vis spectroscopy. Using an one-dimensional (^1H , ^{31}P) and two-dimensional (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{31}P HMBС) NMR techniques, as well as a comparative analysis of the NMR and UV-Vis spectra of model systems allow to definitely identify the reaction products (4-nitrophenolate ion and diethylphosphate) and determine their spectral characteristics. NPDEP meets the absorption band with a maximum at 276 nm in UV-Vis spectra. 4-Nitrophenolate ion meets the absorption band with a maximum at 402 nm, 4-nitrophenol – the absorption band with a maximum at 316 nm. ^1H NMR spectra of the components of the reaction mixture (operating frequency 400 MHz; solvent $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}]:\text{CH}_3\text{CN} = 10:1$; pH 11.5; δ , ppm; J, Hz) have the following structure: NPDEP – 1.35 (m, J = 7.1; 6H), 4.32 (m, 4H), 7.44 (d, J = 8.9, 2H), 8.33 (d, J = 8.9, 2H); diethylphosphate – 1.23 (m, J = 7.1; 6H), 3.89 (m, 4H); 4-nitrophenolate ion – 6.49 (d, J = 9.1, 2H), 8.05 (d, J = 9.1, 2H). ^{31}P NMR spectra of the components of the reaction mixture (operating frequency 162 MHz; solvent $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}]:\text{CH}_3\text{CN} = 10:1$; pH 11.5; δ , ppm; J, Hz) have the following structure: NPDEP – 6.1 (pentet, J = 8.7); diethylphosphate – 13.5 (pentet, J = 7.1). Diethylphosphate hydrolysis under experimental conditions to ethylphosphate (or phosphate) not realized. The data obtained will be the basis for carrying out work on the establishment mechanisms of reaction NPDEP with different types of nucleophilic reagents.

Key words: alkaline hydrolysis, 4-nitrophenyl diethyl phosphate, 1D and 2D NMR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy.

Капитанов Илья Владимирович – канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины; ул. Р. Люксембург, 70, 83114, г. Донецк, Украина. Тел. (+38062) 311-68-24. E-mail : ivkapitanov@gmail.com.