

На правах рукописи

РГБ ОН

*ОА №зуб 1000*

- / СИНИЦЫНА Татьяна Капитоновна  
МАН 2000

## АЛКИЛИРОВАНИЕ P(III)-ФОСФОКАВИТАНДОВ

Специальность 02.00.03 – органическая химия

### АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 1999

Работа выполнена в Московском педагогическом государственном университете на кафедре органической химии.

**Научные руководители:**

доктор химических наук,  
профессор НИФАНТЬЕВ Э.Е.  
кандидат химических наук,  
доцент МАСЛЕННИКОВА В.И.

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук,  
профессор ЗЫК Н.В.  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
АРТЮШИН О.И.

Ведущая организация – Институт органической и физической химии им.  
А.Е. Арбузова Казанский научный центр РАН.

Защита состоится “14” февраля 2000 г. в 15<sup>30</sup> часов на заседании  
Диссертационного Совета К 053.01.15 в Московском педагогическом  
государственном университете по адресу: 119021, Москва, Несвижский пер., д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МПГУ по адресу:  
119435, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1.

Автореферат разослан “12” февраля 2000 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета



ПУТАШОВА Н.М.

1  
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Химия макроциклов на сегодняшний день является одной из наиболее быстро развивающихся областей органической химии. В настоящее время синтезировано огромное число их представителей, относящихся к классам краунэфиров, криптантов, сферандов, кавитандов и т. д. Многие макроциклические системы потенциально биогенны, это качество зависит от их структуры и природы функциональных групп, имеющихся в молекуле. В связи со сказанным актуальной задачей синтетической химии является разработка методов функционализации сложных полициклических соединений, молекулы которых содержат гетероатомы. К таковым относятся и исследуемые в настоящей работе P(III)-фосфокавитанды. Наличие реакционноспособных атомов трехвалентного фосфора открывает широкие возможности для их модификации. В тоже время жесткая каркасная структура этих соединений позволяет контролировать стереонаправленность процессов. Одним из наиболее перспективных направлений функционализации P(III)-фосфокавитандов является алкилирование, в том числе получение на их основе квазифосфониевых солей. Эти соединения будут обладать амфифильными свойствами вследствие наличия в нижнем ободе молекулы гидрофобных алкильных радикалов, а в верхнем ободе – заряженных фосфорных центров. Следует отметить, что применительно к макрогетероциклическим соединениям данная реакция до начала настоящей работы в литературе не рассматривалась.

**Цель работы.** Целью данной работы является изучение алкилирования P(III)-фосфокавитандов, получение квазифосфониевых солей и фосфонатов на их основе.

**Научная новизна.** На примере P(III)-фосфокавитандов впервые исследовано алкилирование макрополициклических систем. Выявлена зависимость направления алкилирования от природы экзоциклических заместителей у атомов фосфора в макроцикле и алкилирующего реагента. Впервые получены и охарактеризованы индивидуальные стереоизомеры квазифосфониевых солей, в молекулах которых заряженные фосфорные центры фиксированы на жестком гидрофобном остове макроцикла. Найдены оптимальные условия синтеза этих соединений.

**Практическая ценность.** Разработан метод синтеза квазифосфониевых солей амидофосфитокавитандов, позволяющий получать соли с различными анионами в

виде индивидуальных стереоизомеров на основе доступных алкилирующих реагентов. Синтезированные двухярусные макроциклы, содержащие в первом ярусе молекулы гидрофобные алкильные радикалы различной длины ( $C_1-C_{11}$ ), а во втором ярусе – заряженные фосфорные функции, являются липидоподобными системами и представляют интерес в аспекте липидологии.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на научной сессии (Москва, МПГУ, 1998 г.), на молодежном симпозиуме по химии ФОС(С-Петербург, 1997 г.), на симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений (С-Петербург, 1998 г.), на всероссийской конференции по химии ФОС (Москва, 1998г.), на международных конференциях по химии ФОС (Цинцинати, США, 1998, Киев, Украина, 1999 г.), на международной конференции по органической и элементорганической химии (Москва, 1999).

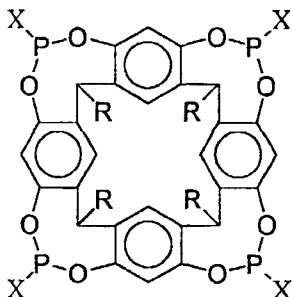
**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано восемь печатных работ.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 97 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц и 7 рисунков. Список цитируемой литературы включает 94 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, где рассмотрено алкилирование фосфорсодержащих соединений органических галогенидами, обсуждения результатов собственных исследований, экспериментальной части, выводов и списка используемой литературы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Алкилирование Р(III)-фосфокавитандов рассматривалось на примере их взаимодействия с галоидными алкилами и производными борфтористоводородной кислоты, при этом важным аспектом работы являлся поиск оптимальных условий получения квазифосфониевых солей кавитандов и их идентификация.

В качестве объектов алкилирования были использованы кавитанды 1-10, содержащие различные заместители в каликсареновой матрице и у атома фосфора.



1-10

1	R=Me	X=NEt <sub>2</sub>
2	R=Pr	X=NEt <sub>2</sub>
3	R=C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	X=NEt <sub>2</sub>
4	R=C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	X=NEt <sub>2</sub>
5	R=C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	X=NEt <sub>2</sub>
6	R=Me	X=OPr-i
7	R=Pr	X=OPr-i
8	R=C <sub>6</sub> H <sub>19</sub>	X=OPr-i
9	R=Me	X=Ph
10	R=Pr	X=Ph

## 1. Алкилирование P(III)-фосфокавитандов галоидными алкилами

Наиболее распространенными алкилирующими реагентами в фосфорорганической химии являются галогеналканы, поэтому первым этапом работы было изучение взаимодействия кавитандов с этими соединениями.

### 1.1. Алкилирование амидофосфитокавитандов

Первым объектом исследований стали амидофосфитокавитанды 1-5. Это объясняется тем, что они доступны, удобны в работе, устойчивы к окислению и гидролизу.

Реакции осуществляли в запаянных ампулах в интервале температур 20 – 140 С, используя различные растворители и варьируя соотношения реагентов. Эксперименты показали, что лучшим растворителем для синтеза квазифосфониевых солей является хлороформ, а температура процесса и соотношение реагентов зависят от вида применяемого алкилгалогенида.

Рассматривая влияние алкилирующего реагента на условия протекания реакции, следует отметить, что алкилирование амидофосфитокавитандов 1,2,4,5 незамещенными галоидными алкилами проходит только при большом избытке алкилгалогенида. Соотношение кавитанд : галоидный алкил составляло 1:30 в случае нодистого метила и 1:60 при использовании нодистых и бромистых этила и бутила. Реакция протекала при комнатной температуре только при взаимодействии кавитандов 1,2,5 с нодистым метилом. Применение других галоидных алкилов

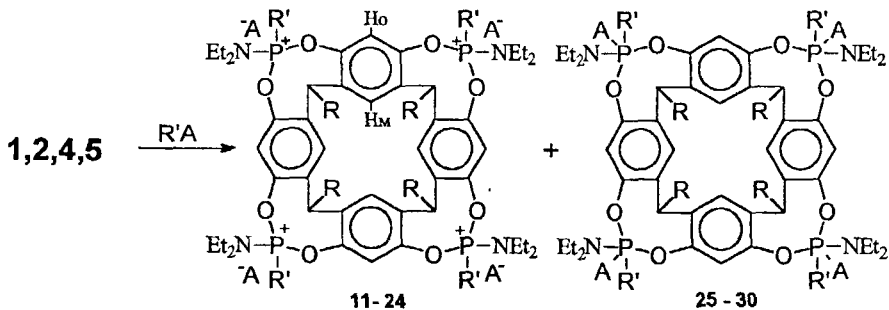
требовало значительного термического воздействия: реакционную смесь нагревали до 120-130 С.

Алкилирование бромистым этилом и бромистым и иодистым бутилами протекает не в полной мере, так как бромпроизводные являются менее активными алкилирующими реагентами чем иодиды, а увеличение углеводородного радикала затрудняет ход процесса.

Большое влияние на условия алкилирования оказывает введение в галогидные алкилы метоксигруппы. Так, например, амидофосфитокавитанд **2** взаимодействует с бром- и даже хлордиметилловым эфирами при комнатной температуре и стехиометрическом соотношении реагентов.

Для изучения влияния длины углеводородного радикала в каликсареновой матрице на ход алкилирования были использованы тетраметил-, тетрапропил-, тетранонил- и тетраундоциламидофосфитокавитанды. Во всех случаях реакции протекают в аналогичных условиях, следовательно, длина заместителя в остове молекулы, в данном случае, не играет роли в рассматриваемом процессе.

Методом спектроскопии ЯМР был установлено, что в результате реакции возможно образование двух соединений.



№	R	R'	A'	Выход,	р.м.д.
12	Me	Et	I	98	59.6
15	Pr	Me	I	73	58.3
16	Pr	Et	I	76	59.6
18	Pr	PhCH <sub>2</sub>	Br	23	48.6-51
21	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Et	I	95	59.6
23	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	Me	I	99	58.6

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционных смесей в ряде случаев фиксировали две группы сигналов в области 50-60 м.д., характерной для фосфониевых солей, и 20-30 м.д., соответствующей фосфоранам (таб. 1).

Таблица 1. Условия алкилирования кавитандов 1,2,4,5 и состав реакционной смеси

кавитанд	условия			состав реакц. смеси		R	R'	A'
	T, °C	Время, ч	p-ль	к.ф.с. (%)	фосфоран (%)			
1	20-25	100	$\text{CHCl}_3$	11(100)		Me	Me	J
	120-130	5	$\text{CHCl}_3$	12(100)			Et	J
	120-130	50	$\text{CHCl}_3$	13(35)	25(35)		Bu	Br
	120-130	13	$\text{CHCl}_3$	14(100)			$\text{PhCH}_2$	Br
2	20-25	168	$\text{CHCl}_3$	15(100)		Pr	Me	J
	120-130	7	$\text{CHCl}_3$	16(100)			Et	J
	120-130	11	$\text{CHCl}_3$	17(70)	26(20)		Bu	J
	120-130	10	$\text{CHCl}_3$	18(100)			$\text{PhCH}_2$	Br
	20	1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	19(85)	27(15)		$\text{CH}_3\text{OCH}_2$	Br
	20	24	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20(80)	28(20)		$\text{CH}_3\text{OCH}_2$	Cl
4	120-130	10	$\text{CHCl}_3$	21(100)		$\text{C}_9\text{H}_{19}$	Et	J
	120-130	15	$\text{CHCl}_3$	22(50)	29(30)		Bu	Br
5	20	240	$\text{CHCl}_3$	23(100)		$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	Me	J
	120-130	10	диоксан	24(40)	30(60)		Et	J

Основное влияние на соотношение продуктов реакции оказывала длина углеводородного радикала алкилирующего реагента. Так, при алкилировании иодистыми метилом и этилом преимущественно образовывались квазифосфониевые соли. Использование бромистого и иодистого бутила приводило к равновесным смесям фосфоранов и квазифосфониевых солей. Следует отметить, что изменение температуры реакции и соотношение реагирующих веществ не влияли на смещение равновесия.

В том случае, когда в ходе реакции образовывались только квазифосфониевые соли, их удалось выделить в чистом виде путем осаждения из реакционной смеси гексаном 12,15,16,21,23 или бензолом 18. Выделенные соединения представляют собой кристаллические вещества белого или желтоватого цвета, плавящиеся или разлагающиеся при высоких температурах.

Исследование выделенных соединений методом спектроскопии ЯМР (таб.2) показало, что стереонаправленность алкилирования амидофосфитокавитандов 1,2,4,5

также зависит от природы алкилирующего реагента. Так, взаимодействие амидофосфитокавитандов 1,2,4,5 с иодистыми метилом и этилом происходит стереоизбирательно: выделенные квазифосфониевые соли 12,15,16,21,23 являются индивидуальными стереоизомерами с одинаковым расположением алкильных групп у атомов фосфора относительно полости кавитанда.

Таблица 2. Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений 12,15,16,21,39,42-49

№	H <sub>m</sub>		CH	R	NCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R'
	H <sub>m</sub>	H <sub>o</sub>				
12 <sup>a</sup>	7.2 с (4H)	8.4 с (4H)	4.6 к (4H)	2.3 д (12H, CH <sub>3</sub> )	3.6 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.4 т (24H, CH <sub>3</sub> )	3.2, 3.5, 4.0, 4.1; 4 м (8H, CH <sub>2</sub> ) 1.5, 1.1, 1.0, 0.9; 4 т (12H, CH <sub>3</sub> )
15 <sup>a</sup>	7.5 с (4H)	8.3 с (4H)	4.4 т (4H)	2.4, 1.5, 1.1 (28H, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	3.5 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.3 т (24H, CH <sub>3</sub> )	3.4 д (12H, CH <sub>3</sub> )
16 <sup>a</sup>	7.5 с (4H)	8.3 с (4H)	4.3 т (4H)	3.0, 1.4, 1.0 (28H, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	3.5 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.3 т (24H, CH <sub>3</sub> )	4.0 м (8H, CH <sub>2</sub> ) 1.1 т (12H, CH <sub>3</sub> )
21 <sup>a</sup>	7.4 с (4H)	8.4 с (4H)	4.4 т (4H)	3.0, 1.3, 0.6 (76H, C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> )	3.6 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.4 т (24H, CH <sub>3</sub> )	4.1, 4.0, 3.2, 2.9; 4 м (8H, CH <sub>2</sub> ) 1.5, 1.1, 1.0, 0.9; 4 т (12H, CH <sub>3</sub> )
23 <sup>a</sup>	7.6 с (4H)	8.4 с (4H)	4.4 т (4H)	2.4, 1.3, 0.9 (84H, C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> )	3.5 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.3 т (24H, CH <sub>3</sub> )	3.5 д (4H, CH <sub>3</sub> )
39 <sup>a</sup>	7.3 с (4H)	8.0 с (4H)	4.6 т (4H)	2.5, 1.4, 1.0 (28H, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )		1.1 д (12H, PCH <sub>3</sub> )
42 <sup>b</sup> *	7.8-6.5		4.6, 4.5 т (4H)	1.7 д (12H, CH <sub>3</sub> )	3.5 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.4 т (24H, CH <sub>3</sub> )	3.4 м (8H, CH <sub>2</sub> ) 1.3 т (12H, CH <sub>3</sub> )
43 <sup>b</sup> *	7.6-6.5		4.5, 4.3 т (4H)	2.2, 1.4, 0.9 (28H, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	3.5 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.3 т (24H, CH <sub>3</sub> )	3.1 м (8H, CH <sub>2</sub> ) 1.0 т (12H, CH <sub>3</sub> )
44 <sup>b</sup> *	8-6.4		4.5, 4.3 т (4H)	2.2, 1.4, 0.9 (52H, C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> )	3.5 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.2 т (24H, CH <sub>3</sub> )	3.0 м (8H, CH <sub>2</sub> ) 1.3 т (12H, CH <sub>3</sub> )
45 <sup>b</sup> *	7.7-6.5		4.5, 4.3 т (4H)	2.9, 1.2, 0.9 (84H, C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> )	3.5 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.2 т (24H, CH <sub>3</sub> )	3.7 м (8H, CH <sub>2</sub> ) 1.1 т (12H, CH <sub>3</sub> )
46 <sup>b</sup>	7.3 с (4H)	6.6 с (4H)	4.6 т (4H)	2.3, 1.3, 1.0 (28H, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	3.4 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.3 т (24H, CH <sub>3</sub> )	
47 <sup>b</sup>	7.2 с (4H)	6.7 с (4H)	4.5 т (4H)	2.2, 1.2, 0.8 (76H, C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> )	3.2 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.9 т (24H, CH <sub>3</sub> )	
48 <sup>b</sup>	7.2 с (4H)	6.7 с (4H)	4.6 т (4H)	2.2, 1.3, 1.0 (28H, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	3.4 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.3 т (24H, CH <sub>3</sub> )	
49 <sup>b</sup>	7.3 с (4H)	6.8 с (4H)	4.5 т (4H)	2.3, 1.4, 0.9 (28H, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	3.4 м (16H, CH <sub>2</sub> ) 1.2 т (24H, CH <sub>3</sub> )	

Примечание.

Растворитель <sup>a</sup>) CDCl<sub>3</sub>, <sup>b</sup>) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, \*) ДМФА-d<sub>7</sub>

\*) уширенные сигналы

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  этих соединений наблюдалось по одному узкому синглету, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  солей 15,16,23 по одному набору сигналов для всех видов протонов (рис.1), что характерно для симметричных фосфокавитандов. В спектрах



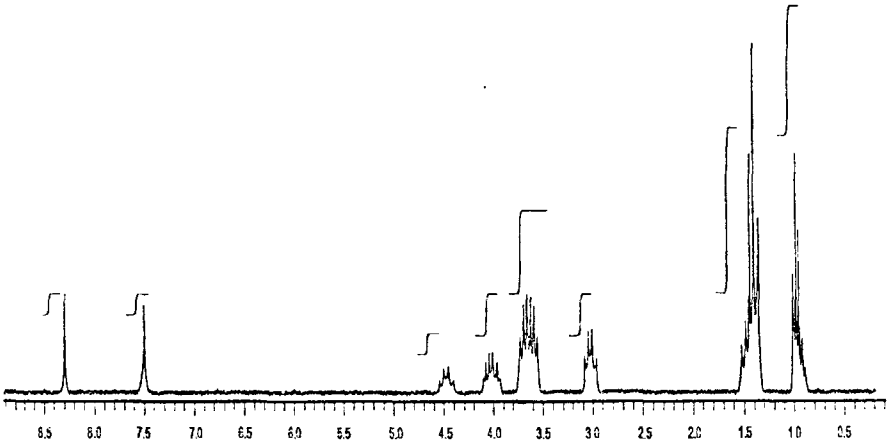


Рисунок 1.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  квазифосфониевой соли 16.

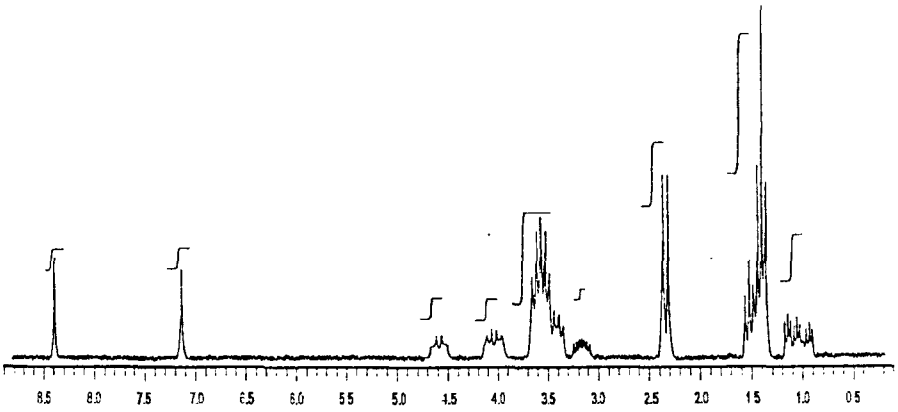


Рисунок 2.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  квазифосфониевой соли 12.

ЯМР  $^1\text{H}$  солей 12,21 фиксировалось по одному набору сигналов протонов каликсареновой матрицы и амидных заместителей, но по четыре мультиплета метильных и метиленовых протонов этильных групп у атома фосфора (рис.2). Магнитная неэквивалентность этих протонов обусловлена различным расположением этильных групп в полости кавитанда, тогда как остов молекулы остается симметричным. В тоже время спектры ЯМР квазифосфониевой соли 18, полученной алкилированием кавитанда 2 бромистым бензилом, имеют сложный вид. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  состоит из нескольких сигналов в области 47–53 м.д., а спектр ЯМР  $^1\text{H}$  содержит большое количество сигналов в области ароматических протонов, а также метиленовых и метильных протонов амидных групп. Такая картина, по-видимому, является следствием искажения молекулярной чаши кавитанда, обусловленного «расталкиванием» сближенных в пространстве бензильных радикалов, связанных с атомом фосфора.

В тех случаях, когда при алкилировании получались два вещества, разделить их не удалось. Это связано с растворимостью образовавшихся соединений и их способностью к взаимопревращению.

Была проведена серия экспериментов по изучению взаимопревращения продуктов алкилирования (табл. 3).

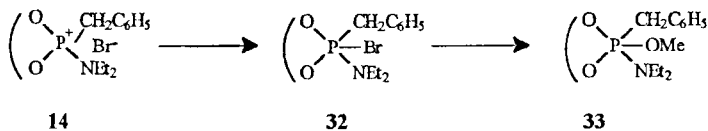
Таблица 3. Условия взаимопревращения продуктов алкилирования

R	R'	A	исходное соединение	T, °C	время, ч	растворитель	продукт
Me	Me	J	11 (100)	20-25	20	ДМФА	31 (100)
Me	PhCH <sub>2</sub>	Br	14 (100)	20-25	20	ДМФА	32 (100)
				20-25	408	Метанол	33 (100)*
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	Et	J	30 (100)	120-130	2	Диоксан	24 (40) 30 (60)

Примечание. \*) A=OMe

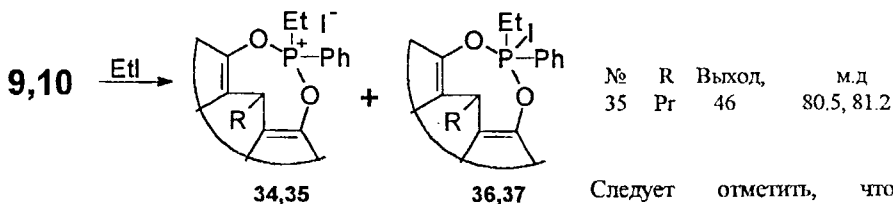
При растворении квазифосфониевой соли 11 в диметилформамиде происходил ее полный переход в фосфоран 31. В некоторых экспериментах наблюдалось превращение фосфорана в квазифосфониевую соль. Так, в случае иодэтилирования кавитанда 5 в диоксане первично образовывался только фосфоран 30, который при дальнейшем нагревании реакционной смеси частично переходил в квазифосфониевую соль 24. Равновесное соотношение соединений 24:30 = 1:1.5.

Интересные данные были получены при растворении квазифосфониевой соли **14** в метаноле. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  раствора через 2 часа после начала опыта были зафиксированы две группы сигналов, соответствующих квазифосфониевой соли **14** ( $\delta$  46.1–49.5 м.д.) и фосфорану **32** ( $\delta$  31.9 м.д.). При выдерживании раствора в течение семи суток при комнатной температуре картина изменилась: помимо указанных выше, в спектре появились сигналы с  $\delta$  25.3 и 22.8 м.д. После выдерживания раствора в течение 13 часов при 100–120 °C в спектре имелся только сигнал с  $\delta$  22.3 м.д. Можно предположить, что он принадлежит метоксифосфорану **33**, образуемому за счет взаимодействия галогидфосфорана **32** с метанолом.



## 1.2. Алкилирование фосфонитокавитандов

В качестве алкилирующего реагента для фосфонитокавитандов **9,10** мы использовали иодистый этил, так как в предыдущих экспериментах при его применении процесс проходил наиболее селективно в качестве основного продукта образовывалась квазифосфониевая соль. Однако в данном случае взаимодействие с иодистым этилом как тетраметил- **9**, так и тетрапропилфосфонитокавитанда **10** приводило к получению смеси квазифосфониевых солей **34,35** и фосфоранов **36,37** соответственно:



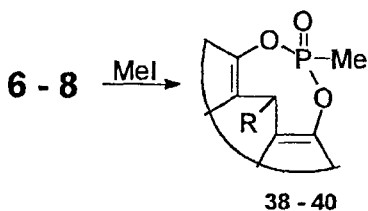
Следует отметить, что алкилирование соединений

**9,10** протекало в более мягких условиях, чем амидофосфитокавитандов. Квазифосфониевую соль **35** удалось выделить в чистом виде путем осаждения гексаном из реакционной смеси. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединения **35** наблюдались два

сигнала с близкими химическими сдвигами, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  по два мультиплета метильных и метиленовых протонов этильных групп у атома фосфора. К сожалению неразрешенность сигналов протонов боковых колец калликсареновой матрицы и фенильных групп у атомов фосфора в области 7.5 - 8.53 м.д. не позволяет сделать их четкого отнесения, следовательно, нет возможности судить о симметричности полученной квазифосфониевой соли.

### 1.3. Алкилирование фосфитокавитандов

Алкилирование фосфитокавитандов 6-8 изучалось на примере их взаимодействия с иодистым метилом в хлороформе. Процесс протекал при комнатной температуре, но его продолжительность составляла 20 суток. При нагревании реакционной смеси до 100 С время взаимодействия уменьшалось до 4 часов. Реакции протекали по стандартной схеме перегруппировки Арбузова и приводили к образованию фосфонатов 38-40:



№	R	Выход, %	р.м.д.
38	Me	58	19.0
39	Pr	55	19.8
40	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	43	21.2

Соединения 38-40 были выделены в чистом виде. Они представляют собой белые порошки с высокой температурой плавления, практически нерастворимые в большинстве органических растворителей.

В результате анализа продуктов 38-40 методом спектроскопии ЯМР было обнаружено, что в процессе реакции образуется смесь стереоизомеров. Стереоизомерные тетраметил- и тетрононилизопропоксикавитанды разделить не удалось. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений 38,40 зафиксированы уширенные сигналы с химическими сдвигами 19.4 м.д. и 21.2 м.д. соответственно. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  по два набора сигналов всех групп протонов (рис.3, таб.2). Наличие в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  фосфонатов 38,40 двух дублетных сигналов протонов метильных групп, связанных с атомом фосфора, с различными химическими сдвигами и константами спин-спинового взаимодействия указывает на их различное расположение относительно полости кавитанда. Так, например, слабопольный сигнал с константой спин-

спиинового взаимодействия 6.40 Гц принадлежит протонам метильной группы, расположенной вне полости кавитанда, сильнополюный сигнал с константой спиинового взаимодействия 16.22 Гц относится к протонам группы, ориентированной внутрь полости.

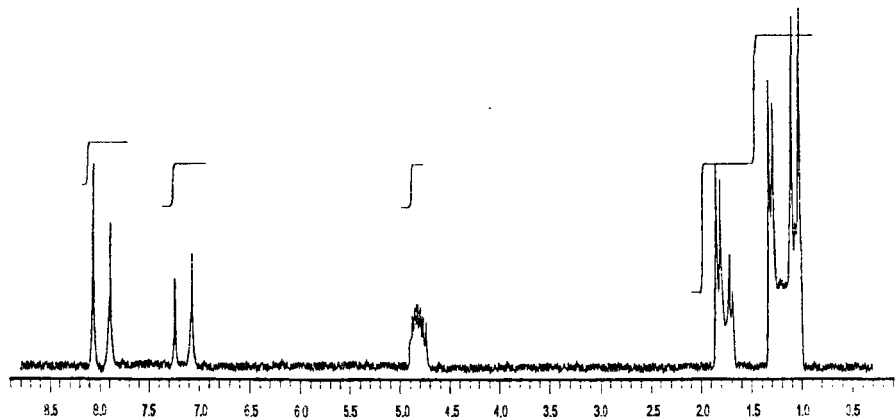


Рисунок 3.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  фосфоната 38.

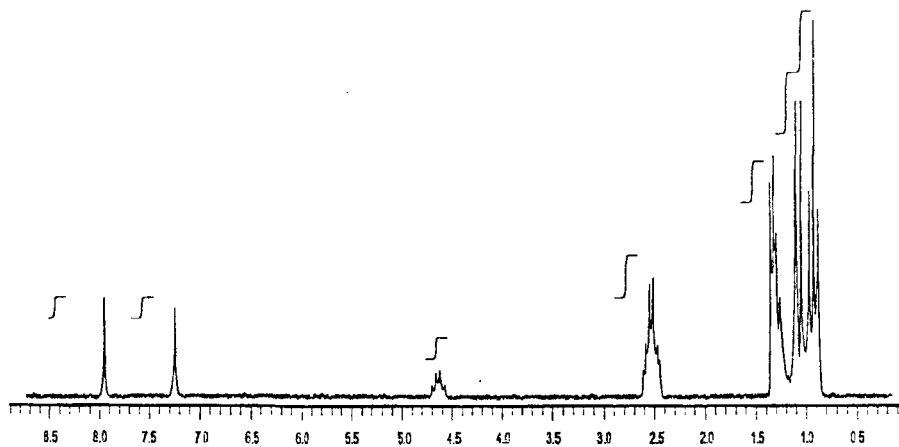


Рисунок 4.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  фосфоната 39.

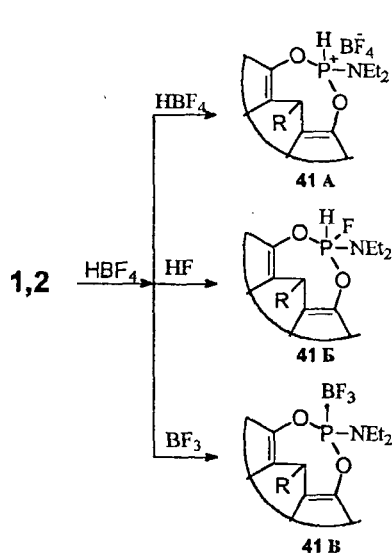
В случае тетрапропилизопропоксикавитанда был выделен в индивидуальном виде симметричный стереоизомер 39. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  этого соединения наблюдался узкий синглет с химическим сдвигом 18.9 м.д. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  один набор сигналов для каждого вида протонов (рис.4, таб.2)

Таким образом основное влияние на ход реакции, состав продуктов, стеронаправленность алкилирования Р(III)-фосфокавитандов галоидными алкилами оказывает природа алкилирующего реагента и экзоциклических заместителей у атома фосфора. Радикалы в каликсареновой матрице здесь являются лишь факторами, определяющими растворимость.

## 2. Алкилирование амидофосфитокавитандов производными борфтористоводородной кислоты

Известно, что производные борфтористоводородной кислоты являются мягкими алкилирующими реагентами и в ходе реакции с высокими выходами образуются квазифосфониевые соли.

### 2.1. Протонирование амидофосфитокавитандов борфтористоводородной кислотой



Исследование взаимодействия амидофосфитокавитандов 1-5 с производными борфтористоводородной кислоты начали с серии экспериментов по протонированию кавитандов 1,2. Было установлено, что реакции протекают при комнатной температуре и стехиометрическом соотношении реагирующих веществ. Методом спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  было показано, что в результате реакции образуется большое количество продуктов. Полученный результат объясняется тем, что в этом случае наряду с протонированием протекают и другие конкурирующие процессы,

обусловленные распадом борфтористоводородной кислоты с образованием фтороводорода и трифторида бора.

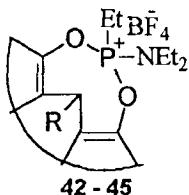
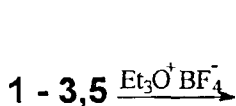
Изменение соотношения реагентов, условий реакции и использование кавитандов с различными заместителями в каликсареновой матрице не влияли на селективность процесса.

## 2.2. Алкилирование амидофосфитокавитандов тетрафторборатом триэтилоксиция

Более селективно протекает взаимодействие амидофосфитокавитандов с тетрафторборатом триэтилоксиция: основным продуктом реакций являются квазифосфониевые соли.

В результате проведенных исследований было показано, что взаимодействие амидофосфитокавитандов с тетрафторборатом триэтилоксиция осуществляется уже при комнатной температуре, однако, длительность его составляет 1–8 суток. При повышении температуры до 80–100 °С время реакции уменьшается до 7 часов. Процесс протекает при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ кавитанд : тетрафторборат триэтилоксиция 1:4.

Следует отметить, что скорость алкилирования в данном случае зависит от длины алкильной цепи (R) в остове кавитанда. Так, например, для тетраметиламидофосфитокавитанда **1** время алкилирования составляет 8 суток при комнатной температуре, а для тетрагексиламидофосфитокавитанда **3** всего сутки.

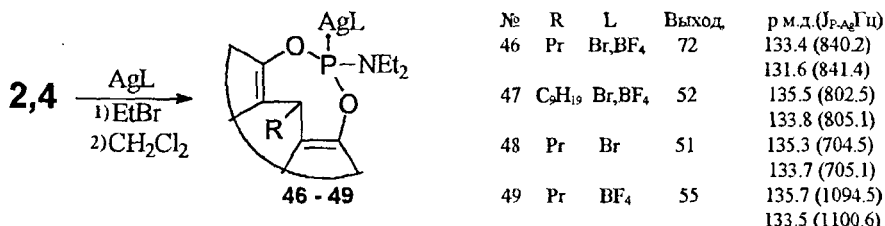


№	R	Выход,	р.м.д.
42	Me	31	55.8
43	Pr	52	56.3
44	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	47	55.6
45	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	32	56.8

Выделенные квазифосфониевые соли **42-45** представляют собой белые порошки с температурой плавления выше 100 °С. В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P соединений **42-45** фиксировали по одному синглету в области 55–57 м.д., характерной для квазифосфониевых солей амидофосфитокавитандов с галогениданионами, т.е. противоион практически не влияет на химические сдвиги квазифосфониевых солей. В спектрах ПМР наблюдали по одному набору сигналов для протонов заместителей у атома фосфора и удвоение сигналов протонов макроциклического остова кавитанда,

кроме того фиксировали уширение всех протонных сигналов. Такой характер спектров обусловлен влиянием борфторидных анионов на магнитные свойства системы в целом.

Далее мы попытались осуществить взаимодействие кавитандов 2,4 с галоидными алкилами в присутствии тетрафторбората серебра. Этот путь позволяет использовать для алкилирования достаточно сложные органические соединения. Однако в изученных нами условиях выход квазифосфониевых солей составлял не более 10%. По данным спектроскопии ЯМР и элементного анализа основными продуктами реакций были серебряные комплексы фосфокавитандов 46,47.



В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P реакционных смесей наблюдали лишь минорный сигнал в области, характерной для квазифосфониевых солей. Два основных слабопольных дублета с близкими химическими сдвигами и константами спин-спинового взаимодействия принадлежали серебряным комплексам амидофосфитокавитандов 46,47. (Наличие двух дублетных сигналов обусловлено существованием двух магнитных изотопов серебра Ag<sup>107</sup> и Ag<sup>109</sup>).

Так как в растворе присутствуют одновременно два аниона (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>), то возможно образование комплексов с различными заместителями у атомов серебра в одной молекуле кавитанда.

Для подтверждения этого предположения были проведены встречные синтезы серебряных комплексов кавитанда 2 путем его взаимодействия с бромистым серебром в бромистом этиле и борфторидом серебра в хлористом метиле. Полученные в обоих случаях комплексы (48 и 49 соответственно) были выделены и охарактеризованы. Исследования серебряных комплексов кавитанда 2 (46,48,49), содержащих у атомов серебра различные лиганды, методом спектроскопии ЯМР



показали, что в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  они имеют близкие по значению химические сдвиги, но различные константы спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{PAG}}$ . В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений 46,49 фиксировали сигнал, соответствующий борфториду. Спектры ПМР соединений 46,48,49 практически идентичны: в них имеются сигналы всех протонов макроцикла с несколько измененными химическими сдвигами по сравнению с исходным кавитандом (таб.2). Исходя из спектральных данных, можно сделать вывод, что полученные при действии различных реагентов комплексы кавитанда 2 (46,48,49) содержат у атомов серебра различные лиганды (Вг и/или  $\text{BF}_4$ ), но имеют аналогичную структуру.

### ВЫВОДЫ

1. Исследовано алкилирование Р(Ш)-фосфокавитандов галондными алкилами и производными борфтористоводородной кислоты. Показано, что основное влияние на ход реакции, состав и строение образовавшихся продуктов оказывает природа алкилирующего реагента и экзоциклических заместителей у атомов фосфора.
2. Установлено, что взаимодействие амидофосфито- и фосфонитокавитандов с галондными алкилами протекает в основном с образованием двух продуктов: квазифосфониевой соли и фосфорана, соотношение которых зависит от длины углеводородного радикала в алкилирующем реагенте и используемого растворителя.
3. Найдены оптимальные условия синтеза квазифосфониевых солей кавитандов. Впервые выделены и охарактеризованы индивидуальные стереоизомеры этих солей, структура которых доказана с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ .
4. Методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  показано, что реакция галондалканов с фосфитокавитандами происходит нестереоспецифично и приводит к образованию смеси стереоизомерных фосфонатокавитандов.
5. Установлено, что в зависимости от используемых реагентов взаимодействие амидофосфитокавитандов с производными борфтористоводородной кислоты происходит с образованием различных продуктов:
  - смеси соединений различного строения при протонировании борфтористоводородной кислотой;

- квазифосфониевых солей кавитандов при алкилировании тетрафторборатом триэтилоксония;
  - серебряных комплексов кавитандов при реакции с галогенными алкилами в присутствии тетрафторбората серебра.
6. Впервые получены серебряные комплексы амидофосфитокавитандов с различными лигандами у атомов серебра.

**Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:**

1. *Масленникова В.И., Сеницына Т.К., Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е.* Алкилирование амидофосфитокавитандов // Ж. общ. хим. 1997. Т. 67. Вып. 11. С. 1925-1926.
2. *Maslennikova V.I., Shkarina E.V., Vasyanina L.K., Lysenko K.A., Sinicina T.K., Merkulov R.V., Nifantsev E.E.* Tetrapropylphosphocavitands: synthesis, structure and properties // Phosphorus, sulfur and silicon. 1998. Vol. 139. P. 173-186.
3. *Сеницына Т.К.* Алкилирование амидофосфитокавитандов Тезисы докладов Молодежного симпозиума по химии фосфорорганических соединений. С-Петербург. Июнь 2-4. 1997. С 61.
4. *Масленникова В.И., Горюхина С.Е. Сеницына Т.К., Меркулов Р.В. Лысенко К.А. Васянина Л.К., Нифантьев Э.Е.* Структура и реакционная способность фосфокавитандов Тезисы докладов симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. С-Петербург. Июнь 7-11. 1998. С. 36.
5. *Maslennikova V.I., Shkarina E.V., Goriukhina S.E., Sinicina T.K., Merkulov R.V., Nifantsev E.E.* New types of phosphitecavitands // Abstracts. XIV-th International conference on phosphorus chemistry. Cincinnati, Ohio, USA. July 12-17. P. 174.
6. *Сеницына Т.К., Дягалева М.В., Масленникова В.И., Нифантьев Э.Е.* Взаимодействие Р(III)-фосфокавитандов с галогенными алкилами Тезисы докладов всероссийской конференции по химии фосфорорганических соединений. Москва. Сентябрь 15-17. 1998. С. 76.
7. *Maslennikova V.I., Goriukhina S.E., Sinicina T.K., Merkulov R.V., Lysenko K.A., Nifantsev E.E.* New aspects of the chemistry of phosphocavitands // Abstracts. XII-th