

**На правах рукописи**

**СЛИТИКОВ Павел Владимирович**

**ДИЗАЙН И ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНОВ**

**Специальность 02.00.03 - органическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Москва-2004**

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета  
Московского педагогического государственного университета

**Научные руководители:**

Чл.-корр. РАН, профессор  
НИФАНТЬЕВ Эдуард Евгеньевич  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
РАСАДКИНА Елена Николаевна

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
ОФИЦЕРОВ Евгений Николаевич.  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
ВАЦАДЗЕ Сергей Зурабович

**Ведущая организация** - Московский государственный технический университет  
им. П. Э. Баумана

Защита состоится 15 ноября 2004 г. в 17<sup>00</sup> часов на заседании  
Диссертационного Совета К 212.154.04 при Московском педагогическом  
государственном университете по адресу: 119021, Москва, Несвижский пер., 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МПГУ по адресу: 119992,  
Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1.

Автореферат разослан «14 октября» .....2004 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета



ПУГАШОВА Н.М.

2005-4  
17914

1

899378

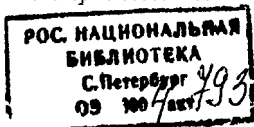
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Одной из важных задач современной элементоорганической химии является развитие дизайна и изучение химических особенностей макроциклических соединений. Особое место среди большого разнообразия циклических систем занимают циклофаны. Это обусловлено способностью циклофанов образовывать координационные соединения с металлами и комплексы с нейтральными молекулами, а также возможностью создания на их основе селективных сорбентов и катализаторов.

Модификация молекул циклофанов путем введения в мостики гетероатомов оказывает существенное влияние на их свойства. Анализ литературных данных показал, что в настоящее время синтезировано значительное количество гетероциклофанов, в мостиках которых содержатся атомы серы, азота, кислорода, и гораздо меньше фосфациклофанов. Заметим, что в большинстве структур последних фосфор представлен в виде фосфиновых или фосфонитных функций. В связи с этим представляется актуальной задачей синтез и исследование свойств макроциклов типа фосфациклофанов, содержащих остатки фосфористой, фосфорной и тиофосфорной кислот. Этот новый тип полостных систем представляет особый интерес, который определяется перспективой их использования при исследовании фундаментальных вопросов реакционной способности и стереозависимости элементоорганических функций, возможностью создания оригинальных супрамолекулярных конструкций и реальностью получения молекулярных контейнеров для решения практических вопросов медицины и техники.

**Цель работы.** Целью данной работы является дизайн неизвестных ранее нафтофосфациклофанов на основе дигидроксинафталинов и полных амидов фосфористой кислоты, подробное изучение специфического метода их синтеза - дисмутации бисамидофосфитов, исследование структурных и химических особенностей «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофановых систем, а также установление связи между структурными параметрами и их способностью к комплексообразованию.

**Научная новизна.** Получены первые представители нового класса макроциклических систем - нафтиленциклоамидофосфитов, -фосфатов и -тиофосфатов. Определены закономерности дисмутации ариламидофосфитов и установлено, что это явление может использоваться для синтеза нафтиленциклоамидофосфитов. Впервые предложено три метода синтеза трисфосфанафтокраун-эфиров на основе 2,7 - дигидроксинафталина и полных амидов фосфористой кислоты, изучены некоторые особенности их химического поведения.



**Практическая ценность.** Изучение простейших фосфациклофановых систем открывает перспективы синтеза более сложных структур подобного типа и различных производных на их основе, которые, в свою очередь, могут использоваться для дизайна супрамолекулярных систем, координационных структур, а также представлять интерес для проведения каталитических и биохимических исследований. Показано, что использование амидного метода синтеза фосфациклофановых систем является наиболее удобным и результативным по сравнению с другими методами. Исследованная нами дисмутация диамидофосфитов ароматических систем дает возможность осуществлять процессы циклизации.

**Достоверность результатов.** Научные выводы и положения, сформулированные в диссертации, надежно подтверждены экспериментально, а также данными физико-химических методов исследования сложных органических соединений (ЯМР, РСА, MALDI-TOF и т.д.) и являются достоверными, а их интерпретация - убедительной.

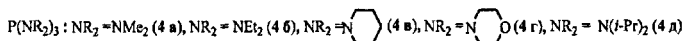
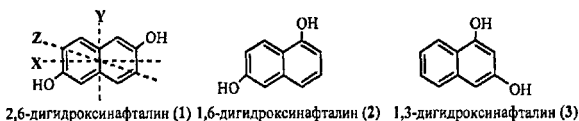
**Апробация работы.** Результаты работы были представлены и обсуждались на научных сессиях МПГУ (2003 г, 2004 г), на III молодежной школе - конференции по органическому синтезу «Органический синтез в новом столетии». С.-Петербург, 2002, Международной конференции по химии соединений фосфора «Петербургские встречи - IV», С.-Петербург, 2002, XVII-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Казань. 2003.

**Публикации.** По материалам диссертации имеется восемь публикаций.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 141 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц и 98 рисунка. Список цитируемой литературы включает 91 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, посвященного макроциклополифосфитам и -фосфонитам, их синтезу, структуре и химическим свойствам, обсуждения результатов собственных исследований, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве ароматической компоненты мы использовали дигидроксиафталины с различным расположением гидроксигрупп. В качестве фосфорилирующих реагентов были использованы триамиды фосфористой кислоты 4 а-д. Этот выбор обусловлен их высокой фосфорилирующей способностью:

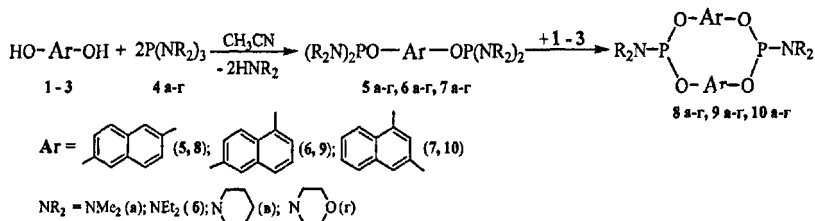


### 1. Синтез нафтофосфациклофанов

Для синтеза циклических систем использовали три метода: метод молекулярной сборки, прямой синтез и дисмутацию бисдиамидофосфитов, которая была изучена более подробно.

#### 1.1. Метод молекулярной сборки

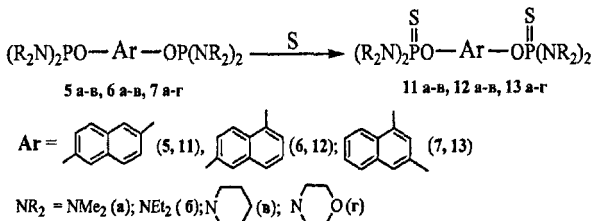
Метод молекулярной сборки в нашем случае является двухступенчатым. Он заключается в получении бисфосфорилированных производных 5 а-г, 6 а-г, 7 а-г и их циклизации при обработке эквимолекулярным количеством исходного диола с образованием искомым продуктов 8 а-г, 9 а-г, 10 а-г.



Бисфосфорилирование ароматических диолов 1-3 (стадия А) проводили в ацетонитриле при молекулярном соотношении реагентов 1:2 при комнатной температуре без удаления образующегося в процессе реакции амина. Как показали данные спектров ЯМР<sup>31</sup>P, продолжительность процесса зависит от фосфорилирующего реагента и типа ароматического фрагмента. Существенной разницы в продолжительности фосфорилирования одним и тем же фосфатриамидом среди дигидроксинафталинов не наблюдалось, а с усложнением радикала у атома азота от метального к пиперидильному взаимодействие закономерно замедляется.

Спектры ЯМР<sup>31</sup>P бисдиамидофосфитов 5 содержали только по одному синглетному сигналу в области 135 м.д., что свидетельствует об эквивалентности атомов фосфора в их молекулах. Для производных же несимметричных 1,6- и 1,3-дигидрокси-нафталинов 6,7 в спектрах ЯМР<sup>31</sup>P наблюдалось по два синглетных сигнала с одинаковой интегральной интенсивностью. Соединения 5-7 при попытке выделения претерпева-

ли изменения, поэтому для их дополнительной идентификации была проведена сульфурзация.



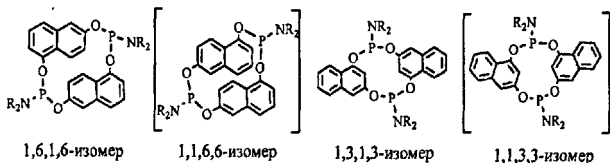
Все бисдиамидотионфосфаты (11-13) выделены в индивидуальном виде методом колонной хроматографии с выходами 40-60%. Их строение доказано с помощью спектроскопии ЯМР<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H и подтверждено данными ПСА.

Синтез циклобисфосфитов методом молекулярной сборки завершался циклизацией бисдиамидофосфита эквивалентным количеством ароматического диола (стадия Б).

Образующиеся циклобисамидофосфиты 8-10, вследствие их низкой растворимости в ацетонитриле, отделялись из реакционного раствора в виде маслообразных фаз, которые после высушивания представляли собой хрупкие пенки. Выход циклических продуктов составлял 65-85%. Их состав и строение были доказаны с помощью элементного анализа, спектроскопии ЯМР, а в отдельных случаях и определения молекулярной массы.

Изучение спектров ЯМР<sup>31</sup>P для циклоамидофосфитов 8-10 показало, что их спектры представляют собой синглетные сигналы. Спектры ЯМР<sup>1</sup>H содержали один набор сигналов для ароматических протонов и один набор сигналов для протонов алкильных групп с соответствующими соотношениями интегральных интенсивностей.

При циклофосфорилировании производных 6,7 на основе несимметричных 1,6- и 1,3-дигидрокси-нафталинов можно ожидать образование двух структурных изомеров: с попарным (α, α, β, β) и последовательным (α, β, α, β) соединением гидроксигрупп в цикле:

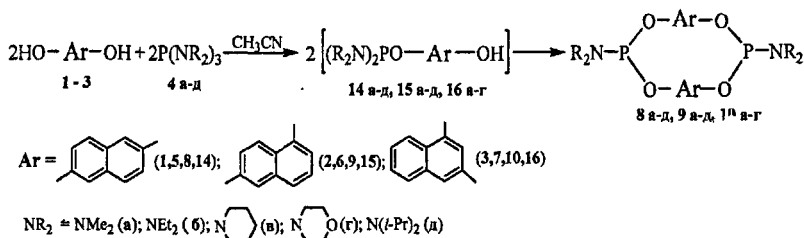


В ходе эксперимента эти предположения не подтвердились. Так, в спектре ЯМР<sup>31</sup>P соединений 6,7 имелось по одному синглетному сигналу в соответствующей области, а в спектрах ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C - один набор сигналов для соответствующих групп ато-

мов. При анализе растворов методом ТСХ с применением различных элюентов имелось только одно пятно, что может свидетельствовать об образовании одного продукта. Кроме того, при расчетах молекул 6 а-д и 7 а-д методом ММ2 было показано, что образование молекулы с последовательным соединением гидроксигрупп энергетически более выгодно, чем с попарным соединением.

## 1.2. Метод прямого синтеза

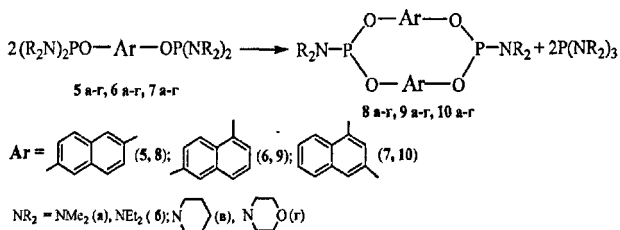
При прямом методе синтеза используется эквимолярное соотношение реагентов. Предполагается, что он включает первичное монофосфорилирование, приводящее к диамидофосфитам 14-16, которые далее конденсируются в цикл с выделением амина.



Ранее было показано, что в процессе реакции наряду с основным монофосфитом образуется и некоторое количество бисфосфорилированного соединения, а также остается непрореагировавший диол. Однако это не мешает прохождению дальнейшей циклизации, потому что два последних продукта взаимодействуют между собой, давая циклическое соединение.

## 1.3. Дисмутация бисдиамидофосфитов как метод получения фосфациклофанов

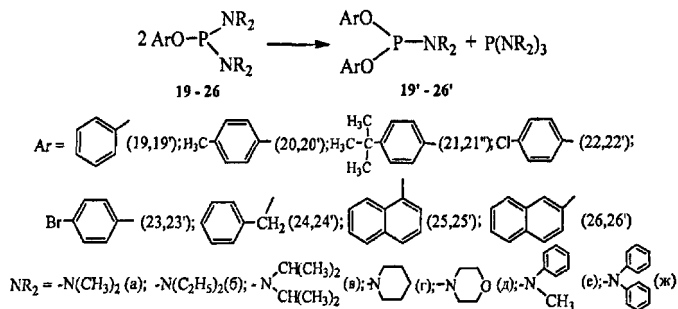
При стоянии растворов бисдиамидофосфитов 5-7 в течение времени в спектре ЯМР<sup>31</sup>P наряду с сигналом диамидофосфита (область ~135 м.д.) появляется небольшой сигнал в области, характерной для моноамидофосфитов (~140 м.д.), который постоянно увеличивается. Со временем из раствора выпадает осадок, а в спектре реакционного раствора появляется сигнал соответствующего фосфатриамида. Последующее изучение полученных соединений показало, что они представляют собой циклобисамидофосфиты 8-10:



В связи с обнаруженным явлением мы решили исследовать некоторые причины и закономерности дисмутации простейших диамидоарилфосфитов, как модельных систем бисфосфорилированных нафтодиолов. Было рассмотрено влияние на ход процесса таких факторов, как растворитель, концентрация исходных соединений, температуры и наличие гидрохлорида амина, как известного катализатора реакций фосфорилирования, а также строения ароматического заместителя и характера амидной функции исходных диамидофосфитов.

### 1.3.1. Изучение дисмутации диамидоэфиров фосфористой кислоты

Для изучения модельных систем нами были выбраны следующие диамидофосфиты (19-26):



Реакцию проводили в растворах (ацетонитрил, метилхлорид, 1,4-диоксан, бензол, диэтиловый эфир, гексан) при комнатной температуре, так как в предварительных экспериментах было показано, что в «блоке» она не идет. Контроль за ходом реакции осуществляли методом спектроскопии ЯМР<sup>31</sup>Р по убыванию сигналов в области 127 - 132 м.д., характерной для диамидоэфиров и по накоплению сигналов в области 136 - 147 м.д., типичной для амидоэфиров, а так же в области 115-122 м.д., характерной для триамидов фосфористой кислоты. Реакцию считали прошедшей до конца (полная дисмутация), когда в спектре ЯМР<sup>31</sup>Р полностью исчезал сигнал от исходного диамидоэфира. Заметим, что в некоторых экспериментах мы отмечаем лишь частичный обмен

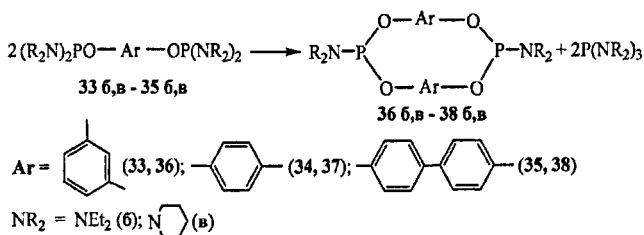


заместителями и установление квазиравновесия, т.е. стабильного состояния системы, при котором возможно присутствие сколь угодно длительное время всех компонентов системы в определенном соотношении (как правило, диэфироамидофосфит — эфиро-диамидофосфит 1:4). Данное состояние устанавливается между исходными диамидоэфирами (19 - 26) и образующимися в процессе реакции амидодиэфирами (19' - 26') и полными амидами. Образующиеся в процессе реакции диариленамидоалкилфосфиты (19' - 26') дальнейшей дисмутации не подвергаются.

Обобщая полученные результаты, можно отметить, что дисмутация арилдиамидоэфиров фосфористой кислоты является сложным многокомпонентным процессом, который зависит от структурных и электронных параметров заместителей у атома фосфора (процесс протекает только при наличии ароматической компоненты), полярности и поляризующей способности растворителей (в полярных растворителях дисмутация быстрее, чем в неполярных), а также концентрационных параметров (интервал концентраций достаточно широк). Кроме того, мы провели расчеты стерических энергий для всех синтезированных нами соединений и показали, что для группы соединений 19-26 стерическая энергия больше, чем для группы 19'-26\

### 1.3.2. Дисмутация фосфорилированных бисфенолов

В качестве ароматической компоненты в данном случае были выбраны резорцин (28), как моноядерный аналог 1,3-дигидроксинафталина, гидрохинон (29), имеющий гидроксигруппы в параположении, 4,4'-дигидроксибифенил (30), ароматические ядра которого связаны  $\sigma$ -связью, [4-(гидроксиметил)фенил]метанол (31), содержащий два метиленовых звена и являющийся жирноароматическим спиртом, и 2,2-ди(п- гидроксифенил)пропан (ДИАН) (32), имеющий мостиковый атом углерода между ароматическими ядрами.



Растворитель, как и в случае простейших диамидоэфиров фосфористой кислоты, оказывает приоритетное влияние на время дисмутации. Наименьшее время перехода (33 - 35) в (36 - 38) наблюдается в метиленхлориде, а наибольшее - в 1,4 - диоксане.

На дисмутацию бисфосфорилированных систем значительное влияние оказывает эффект р- $\pi$ -сопряжения, приводящий к образованию единой сопряженной системы и играющий важную роль в стэкинг-взаимодействии, которое приводит к первичному сближению молекул в растворе. Так, бисфосфорилированные [4-(гидроксиетил)фенил]метанол (42) и 2,2 - ди(я-гидроксифенил)пропан (43), имеющие разрыв сопряжения, дисмутации не подвергаются.

### 1.3.3. Дисмутация бисфосфорилированных дигидроксинафталинов

Рассмотрев процесс дисмутации для простейших диамидомоноэфиров и бисфосфорилированных двухатомных фенолов, мы изучили дисмутацию бисфосфорилированных дигидроксинафталинов. Она протекала по описанной выше схеме.

Все физико-химические характеристики циклобисамидофосфитов (8-10) полностью совпадали с таковыми для образцов, полученных по методам молекулярной сборки и прямого синтеза, а характеристики циклобисамидофосфитов (50 - 52) - с описанными ранее.

Наименьшее время дисмутации отмечено для производных 2,7-дигидроксинафталина, а наибольшее - 1,5-дигидроксинафталина не зависимо от активности фосфорного узла. Основываясь на экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что производные нафталинов, содержащих р-гидроксигруппы вступают в реакции фосфорилирования и дисмутации намного легче, чем производные нафталинов с гидроксигруппами.

При наличии катализатора (гидрохлорида вторичного амина) при проведении фосфорилирования дигидроксинафталинов гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты (ГЭТА) во всех растворителях наблюдалось уменьшение времени дисмутации в среднем в два раза. Так, например, в присутствии соли гидрохлорида диэтиламина бисамидофосфит на основе 1,6-дигидроксинафталина (6) полностью переходил в циклоамидофосфит (9) в ацетонитриле за 12 суток, то с обессоленным ГЭТА реакция протекала за 25 суток. Отклонения от общей картины наблюдались для 1,3-бис(тетраэтилдиамидофосфит)окси-нафталина (7). В отсутствие соли реакция проходила только на 50%, после чего останавливалась, однако после добавления соли процесс протекал до конца.

Как было показано ранее, моноамиды диарилловых эфиров фосфористой кислоты являются более стабильными, чем диамидомоноэфиры фосфористой кислоты. Этот факт был подтвержден нами при расчете стерических энергий молекул соединений на основе

моноядерных (33 - 38) и конденсированных (5 - 10, 47 - 52) диолов в газовой фазе при использовании метода ММ2. Было показано, что стерические энергии соединений для групп 33 - 35, 5 - 7 и 47 - 49 больше, чем для соответствующих групп 36 - 38, 8 - 10 и 50 - 52.

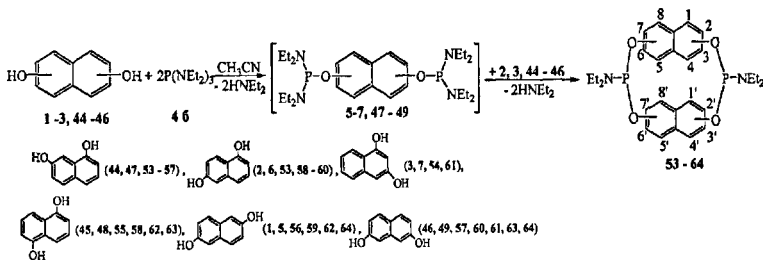
Вышеописанный процесс зависит от многих факторов, таких как ароматический каркас, заместитель у атома фосфора, растворитель и, как определяющий, наличие сопряжения в исходной молекуле. Было показано, что производные конденсированных ароматических систем дисмутируют быстрее своих моноядерных аналогов. Отмечено, что амидные производные с алифатическими заместителями у атома азота более легко подвергаются дисмутации, чем их гетероциклические аналоги. В метилхлориде, не зависимо от ароматической компоненты и заместителя у атома фосфора, процесс протекает быстрее всего. Неполярные же растворители (бензол, диэтиловый эфир) в принципе не способствуют дисмутации. Температурный фактор не оказывает влияния на время дисмутации, тогда как присутствие катализатора уменьшает время прохождения процесса в 1.5-2 раза.

## 2. Синтез «неоднородных» фосфациклофанов на основе дигидроксинафталинов

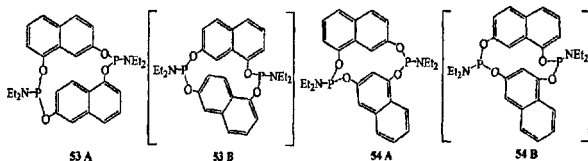
Задача данного этапа исследования заключалась в получении соответствующих «неоднородных» систем, содержащих в своем составе различные нафтиленовые радикалы. В качестве исходных реагентов были выбраны шесть дигидроксинафталинов: три несимметричных (1,7-, 1,6 и 1,3-дигидроксинафталины) (44, 2, 3) и три симметричных по различным осям (1,5-, 2,7- и 2,6-дигидроксинафталины) (45, 46, 1).

В качестве фосфорилирующего агента выбран ГЭТА (4 б), так как в нашем случае он имеет оптимальное время фосфорилирования нафтодиолов. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил, так как конечные продукты в нем не растворимы.

Для синтеза рассматриваемых конструкций использовали метод молекулярной сборки:



Отметим, что при циклофосфорилировании с участием 1,7- и 1,6-дигидрокси-нафталинов, а также 1,7- и 1,3-дигидроксиафталинов (53, 54) возможно образование двух структурных изомеров - с последовательным (1,6,1,7-изомер или 1,3,1,7-изомер) и попарным (1,1,6,7-изомер или 1,1,3,7-изомер) соединением нафтиленовых радикалов.



Однако были выделены только структурные изомеры с последовательным соединением гидроксигрупп в кольце (53 A, 54 A). Эти выводы были сделаны на основе данных ТСХ, ЯМР<sup>31</sup>P, Н и 'С. Следует отметить, что при получении ранее «однородного» фосфоциклофана на основе 1,7-дигидроксиафталина по той же методике, наблюдалось образование двух структурных изомеров (1,7,1,7- и 1,1,7,7-изомеры) с различными спектральными и физико-химическими параметрами.

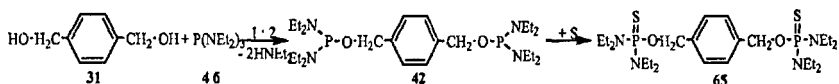
Сравнивая полученные «неоднородные» фосфациклофаны с полученными «однородными» конструкциями необходимо отметить ряд особенностей. Например, «однородный» циклоамидофосфитфосфит на основе 2,6-дигидроксиафталина (7 б) имеет гораздо большую температуру плавления, чем производные на основе 1,6- и 2,6-, а также 2,7- и 2,6-дигидроксиафталина, а некоторые производные вообще представляли собой маслообразные продукты. Такие различия в свойствах, как мы считаем, возникают в связи с конформерными переходами. Однородный циклофосфит, как показали расчёты, включающий в свой состав 2,6-дигидроксиафталин, имеет два конформера и обладает более жёсткой структурой, чем неоднородные циклофосфиты на основе 2,6-дигидроксиафталина (5f, 59, b), которые имеют множество конформеров с низкими энергиями активации, что и приводит к понижению температуры плавления циклоамидофосфита.

Все полученные «неоднородные» циклоамидофосфиты охарактеризованы физико-химическими методами.

### 3. Особенности фосфорилирования [4-(гидроксиметил)фенил]метанола

Соединение в одной циклической молекуле двух различных диолов, один из которых является жирноароматическим, могло бы привести, как мы полагаем, к расширению внутримолекулярной полости за счет наличия дополнительных групп, увеличивающих размер цикла. В качестве такого жирно-ароматического спирта был выбран [4-(гидроксиметил)фенил]метанол (31).

Известно, что алифатические спирты вступают во взаимодействие с полными амидами фосфористой кислоты только при нагревании, а фенолы легко фосфорилируются теми же реагентами уже при комнатной температуре. О введении ароматических гликолей в эту реакцию не сообщалось. Было показано, что диол (31) фосфорилируется гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты (46) при комнатной температуре. Образование продукта (42) осуществляется при соотношении реагентов 1:2 за 30 часов в таких растворителях, как ацетонитрил или диоксан. Бисамидофосфит (42) представляет собой бесцветное вязкое масло. В его спектре ЯМР<sup>31</sup>P имеется один синглетный сигнал с химическим сдвигом 135.3 м.д. Для более полной идентификации была проведена сульфуризация продукта 42, которая проходит так же при комнатной температуре за 4 суток.



Продукт (65) выделяется методом колоночной хроматографии и представляет собой кристаллическое вещество.

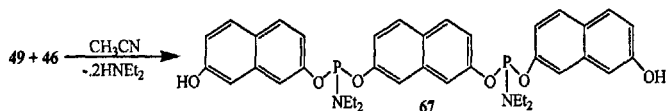
При попытке создания «однородной» или «неоднородной» циклической конструкции методом молекулярной сборки было показано, что образование таковой не происходит. Вместо этого протекает образование вещества олигомерной природы.

#### 4. Изучение возможности создания триядерных циклоамидофосфитов

Следующим этапом нашей работы было изучение возможности синтеза макрогетероцикла, содержащего в своей молекуле по три остатка ароматического диола и фосфорсодержащих кислот. В качестве ароматического блока был выбран 2,7-дигидрокси-нафталин (46).

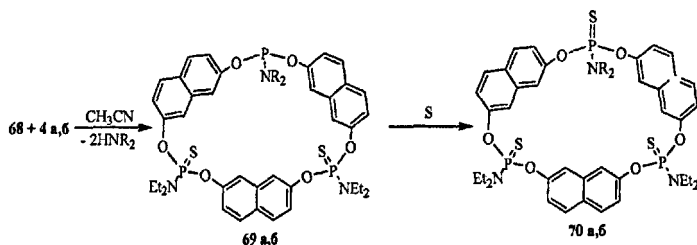
##### 4.1. Молекулярная сборка через триариллоксидионфосфат

Подход к синтезу заключался в получении уже описанного ранее бисфосфорилированного 2,7-дигидрокси-нафталина (49):



Для подавления циклофосфорилирования в следующих синтезах нами была увеличена доля исходного диола (46), вводимого в сферу реакции, с 2 моль до 3.5 моль. В результате реакции отделения маслообразной субстанции не наблюдалось. Нами было

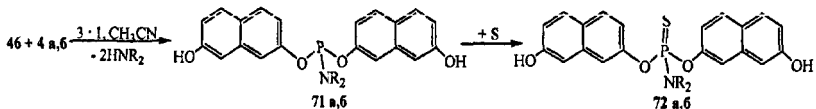
показано, что именно при таком соотношении бисфосфит (49) - диол (46) не происходит образование циклобисамидофосфита. Спектр ЯМР<sup>31</sup>P определил наличие в растворе моноамидофосфита: синглетный сигнал с  $\delta$  141.1 м.д. Т.к. очистить полученный продукт методом колоночной хроматографии и пересаживанием не представлялось возможным, для его идентификации была проведена сульфуризация, которая проходила в ацетонитриле за двое суток при комнатной температуре. Полученный в результате сульфуризации продукт 68 очищали методом колоночной хроматографии и вводили в реакцию циклизации:



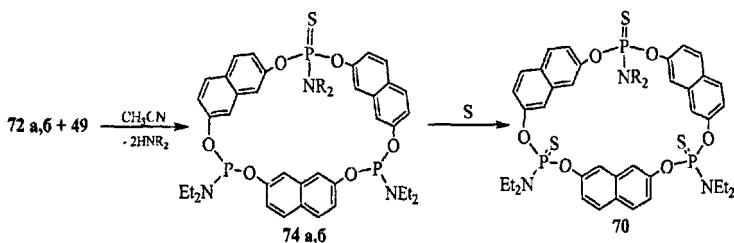
Полученные макроциклы (70 а,б) выделяли методом колоночной хроматографии. После высушивания они представляли собой порошкообразные соединения. Их индивидуальность подтверждали методами ТСХ, данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H и определением молекулярной массы.

#### 4.2. Молекулярная сборка через диарилоксиамидотионфосфат

Реакция проходила в ацетонитриле при комнатной температуре. Уже через 2 часа от начала реакции в спектре ЯМР<sup>31</sup>P наблюдались сигналы, характерные для моноамидофосфитов. С целью повышения выхода, дополнительной идентификации и изучения химических свойств соединений (71 а,б), была проведена их сульфуризация:



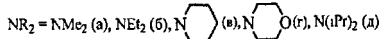
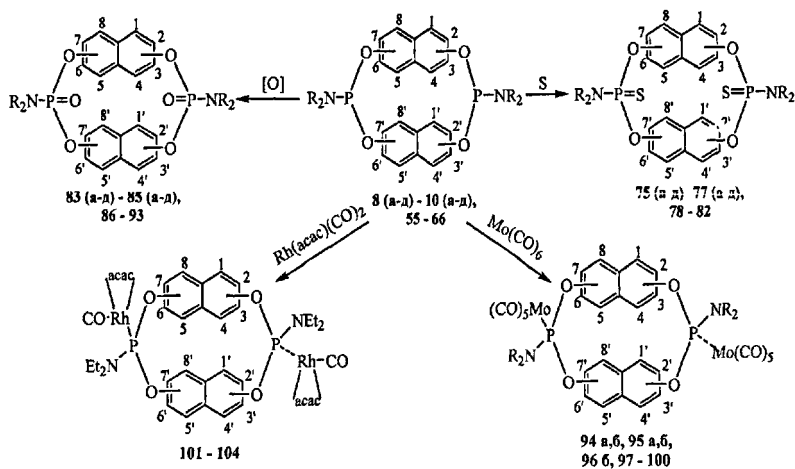
Сульфуризация проходила легко, при комнатной температуре в ацетонитриле за 4 часа. Тионпроизводные (72 а,б) были выделены методом колоночной хроматографии и охарактеризованы методами ТСХ, ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P спектроскопии, а также элементарным анализом. Молекулярная сборка макроцикла проходила по следующей схеме:



Реакция фосфоциклизации протекала за 36 часов. В результате из раствора отделилось маслообразное вещество, хорошо растворимое в метилхлориде и диоксане. В спектре ЯМР<sup>31</sup>P полученных соединений (74 а,б) наблюдались сигналы от двух типов фосфорных узлов. Полученные макрогетероциклы (74 а,б) без предварительного выделения подвергли сульфуризации, которая проходила за 3 часа в метилхлориде. Сравнительный анализ методом ТСХ, а также ЯМР<sup>31</sup>P и <sup>1</sup>H спектроскопии показал, что конечные циклотристонфосфаты (70 а,б), полученные по двум вышеописанным способам имеют одинаковую хроматографическую подвижность и спектральные характеристики.

### 5. Химические свойства нафтофосфациклофанов

Полученные нами нафтофосфациклофаны по природе фосфорных фрагментов относятся к диэфироамамидам фосфористой кислоты. Для этих типов соединений характерны такие реакции, как окисление и комплексообразование. Мы оценили реакционную способность синтезированных нами соединений вступать в вышеозначенные реакции.



Сульфуризация проходила при комнатной температуре в метилхлориде за 4 часа для «однородных» систем и за 2 суток для «неоднородных». Полученные циклоамидофосфаты (75 - 82) были выделены методом колоночной хроматографии и представляли собой аморфные порошки или маслообразные вещества. В отличие от «однородных» циклотиамидофосфатов (75 - 77), представляющих собой порошкообразные соединения, практически все неоднородные циклотиамидофосфаты (78 - 82) являлись маслообразными продуктами. В спектре ЯМР<sup>31</sup>P наблюдался синглетный сигнал с 5 ~ 66 - 74 м.д., характерный для цикломоноамидотионфосфатов.

Окисление проводили комплексом мочевины с пероксидом водорода. Реакция проходила при комнатной температуре в метилхлориде за сутки для всех циклоамидофосфитов. Полученные фосфаты (83 - 93) были выделены методом переосаждения и представляли собой порошкообразные вещества. В их спектрах ЯМР<sup>31</sup>P наблюдались синглетные сигналы в области 1 м.д., характерной для моноамидофосфатов.

Строение и индивидуальность полученных тионфосфатов и фосфатов были доказаны методами ТСХ, ЯМР<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, элементарным анализом и в некоторых случаях определением молекулярной массы методом MALDI-Т(ЖТ также проведены компьютерные расчеты по оптимизации геометрии молекул, проведен сравнительный анализ «однородных» и «неоднородных» фосфитов, тионфосфатов и фосфатов. Проведены измерения парциальных мольных объемов.

Как известно, соединения, содержащие трехвалентный фосфор, являются хорошими лигандами в реакциях комплексообразования с переходными металлами. Такие системы являются катализаторами гидрирования, гидроформилирования и многих других реакций. В связи с вышесказанным были проведены реакции с производными таких металлов, как молибден (0) и родий (I).

Молибденовые комплексы были получены при взаимодействии циклобисамидофосфитов (8 а,б, **9а,б**, **10** 6,52,54,56,58,60) с двумя молями Mo(CO)<sub>6</sub> в бензоле или диоксане при температуре 90°C в запаянной ампуле в атмосфере азота. При этом «однородные» системы при прочих равных условиях (температура, концентрация) подвергаются комплексообразованию значительно быстрее, чем «неоднородные». Так, реакция для циклоамидофосфита (8 б) проходит полностью за 10 ч, тогда как для циклоамидофосфита (59) - за 19 ч.

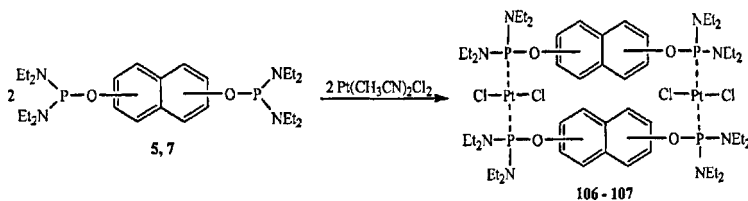
Молибденовые комплексы (94 - **100**) представляют собой светло-серые или светло-коричневые порошкообразные вещества, неустойчивые при хранении и на свету.



Причем комплексы на основе «неоднородных» систем разлагаются быстрее, чем на основе «однородных». Все комплексы растворимы в метилхлориде, бензоле, диоксане. Полученные комплексы были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР и элементного анализа.

Реакции протекают при комнатной температуре в растворе метилхлорида за 1 час (для «однородных» систем) и за 6 ч (для «неоднородных» систем). Они представляли собой желтые или светло-коричневые порошкообразные вещества с температурами разложения в интервалах 110° - 140°C, не устойчивые в растворах. Хорошо растворяются в метилхлориде, хлороформе, ацетоне, но соединения (**102,103**) после высушивания теряют способность к растворению. Полученные комплексы были охарактеризованы методами спектроскопии ИК- и ЯМР.

Используя методику, примененную ранее для получения металлофанов на основе бисфосфорилированных ароматических систем, были синтезированы оригинальные металлофановые системы (**106,107**) с атомами платины в мостиках.



Реакции между бисфосфорилированными нафтодиолами (**5, 7**) и  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  при соотношении реагентов 1:1 проходили в метилхлориде при комнатной температуре за 4 часа. Бисфосфорилированные нафтодиолы (**5 б, 7 б**) использовали без выделения. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплекса (**106**) присутствовал основной сигнал в области 99 м.д. и два сателлитных сигнала в области 46 и 155 м.д. Сигнала, характеризующего не вступивший в комплексообразование трехвалентного атома фосфора не наблюдалось, следовательно, комплексообразование проходит по двум фосфорным центрам, хотя исходное соотношение реагентов составляло 1:1. В пользу образования металлофановой структуры говорит еще и тот факт, что бисфосфорилированные дигидроксиантралины, как показал РСА, являются жесткими системами и не могут образовывать комплексы хелатного типа. Полученные структуры охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и данными масс-спектроскопии MALDI-TOF.

## ВЫВОДЫ

1. Получены представители класса нафтофосфациклофанов, молекулы которых содержат амидофосфитные, -фосфатные и -тионфосфатные фрагменты, а также одинаковые или различные нафтиленовые остатки.
2. Показано, что в процессе фосфоциклизации несимметричных 1,6- и 1,3 - дигидрокси-нафталинов методами молекулярной сборки и прямого синтеза образуется только один структурный изомер с последовательным соединением гидроксигрупп в цикле.
3. Рассмотрена дисмутация диамидоэфиров фосфористой кислоты. Выявлены общие закономерности процесса: зависимость от структурных и электронных параметров заместителей у атома фосфора (процесс протекает только при наличии ароматической компоненты), полярности и поляризующей способности растворителей (в полярных растворителях дисмутация быстрее, чем в неполярных), а также концентрационных параметров (интервал концентраций достаточно широк) и наличие катализатора (в присутствии солей вторичных аминов дисмутация протекает быстрее).
4. Впервые осуществлено фосфорилирование жирноароматического диола - [4-(гидрокси-симетил)фенил]метанола полным амидом фосфористой кислоты и показано, что попытка создания «однородной» или «неоднородной» циклической конструкции приводит к образованию веществ олигомерной природы.
5. Предложены три принципиальных метода синтеза макрогетероциклов, содержащего в своей молекуле по три остатка ароматического диола и фосфорсодержащих кислот, изучены физико-химические свойства полученных фосфофраун - эфиров.
6. При окислении синтезированных нафтоамидофосфитов происходит сохранение циклической структуры с образованием оксо- и тионпроизводных.
7. При исследовании лигандирующей способности нафтофосфациклофанов, содержащих атомы P(Ш) с карбонильными комплексами переходных металлов  $\text{AcacRh}(\text{CO})_2$  и  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , установлено, что координация происходит с образованием биядерных комплексов. Кроме того, синтезированы оригинальные металлофаны на основе бис-диамидофосфитов ароматических диолов и комплекса  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ .



**Результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. *Слитиков П. В., Евдокименкова Ю. Б., Расаджжа Е. Н. Нифантьев Э. Е.* Несимметричные дигидросинафталины в синтезе фосфациклофанов // Тезисы докладов третьей молодежной школы - конференции по органическому синтезу «Органический синтез в новом столетии». С.-Петербург, 2002. С. 56 - 57. (0,08 п.л., авторский вклад 25%)

2. *Расаджина Е. Н. Слитиков П. В., Евдокименкова Ю. Б., Нифантьев Э. Е.* Диспропорционирование арилбисдиалкиламидофосфитов как метод синтеза циклобисариламидофосфитов // Тезисы докладов международной конференции по химии соединений фосфора «Петербургские встречи - IV», С.-Петербург, 2002. С. 262. (0,05 п.л., авторский вклад 35%)

3. *Расаджина Е. К, Слитиков П. В., Евдокименкова Ю. Б., Нифантьев Э. Е.* Макроциклические системы на основе кислот фосфора и 2,7-дигидросинафталина // Журнал общей химии. 2003. Т. 73. Вып. 8. С. 1279 - 1283. (0,21 п.л., авторский вклад 11%)

4. *Расаджина Е. К, Сташ А. И., Слитиков П. В., Нифантьев Э. Е.* Общие закономерности структур бисдиамидонафтилентионфосфатов // Тезисы докладов III национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка. 2003. С. 203. (0,05 п.л., авторский вклад 20%)

5. *Слитиков П. В., Мельник М. С, Расаджина Е. Я, Нифантьев Э. Е.* Диоксинафталины в синтезе неоднородных фосфациклофанов // Тезисы докладов XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань. 2003. Т. 2. С. 262. (0,05 п.л., авторский вклад 45%)

6. *E. E. Nifantsev, E. N. Rasadjina, P. V. Slitikov, L. K. Vasyanina* Dismutation of diamidoarylphosphites // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 2003. V. 178. № 11. P. 2465 - 2477. (0,5 п.л., авторский вклад 45%)

7. *Расаджина Е. Н., Слитиков П. В., Мельник М. С, Нифантьев Э. Е.* Синтез и изучение «неоднородных» нафтиленфосфациклофанов // Известия Академии наук (сер. хим). 2004. № 2. С. 362 - 368. (0,29 п.л., авторский вклад 40%)

8. *Расаджина Е. Н, Слитиков П. В., Мельник М. С, Сташ А. И., Бельский В. К., Нифантьев Э. Е.* 2,6- и 1,6-дигидросинафталины в синтезе фосфациклофанов // Журнал общей химии. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1170 - 1176. (0,3 п.л., авторский вклад 35%)

# 19822

РНБ Русский фонд

2005-4

17914